

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 81 20955

⑤④ Electrolytes pour le dépôt de chrome trivalent, employant un réducteur au vanadium.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 25 D 3/06, 21/16.

②② Date de dépôt 9 novembre 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 10 novembre 1980, n° 205,406.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.i. — « Listes » n° 19 du 14-5-1982.

⑦① Déposant : Société dite : HOOKER CHEMICAL & PLASTICS CORP., résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Thaddeus W. Tomaszewski.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Novapat, cabinet Chereau,
107, bd Pereire, 75017 Paris.

1.

La présente invention se rapporte à un électrolyte au chrome trivalent et à son procédé d'utilisation, employant un réducteur au vanadium.

Les bains de revêtement électrolytique de chrome
5 sont largement utilisés commercialement pour l'application de revêtements protecteurs et décoratifs sur des substrats métalliques. Pour la plus grande partie, les solutions commerciales de revêtement de chrome employées précédemment utilisent du chrome hexavalent provenant de composés tels
10 que l'acide chromique, par exemple, en tant que source du constituant chrome. Ces solutions de revêtement électrolytique au chrome hexavalent sont depuis longtemps caractérisées par le fait qu'elles ont un pouvoir de recouvrement limité et une gazéification excessive, particulière-
15 ment autour d'ouvertures dans les parties revêtues, ce qui peut entraîner un recouvrement incomplet. Ces solutions de revêtement au chrome hexavalent sont également très sensibles aux interruptions de courant, entraînant ce qu'on appelle le "badigeonnage en blanc" du dépôt.

20 Par suite de ces problèmes et d'autres problèmes encore, comprenant la toxicité relative du chrome hexavalent, et des problèmes associés à l'évacuation des résidus, un travail important a été conduit durant ces dernières années pour mettre au point des électrolytes au chrome in-

corporant du chrome trivalent, fournissant de nombreux avantages par rapport aux électrolytes au chrome hexavalent précédemment connus. Selon la présente invention, un nouvel électrolyte au chrome trivalent et un nouveau procédé pour le dépôt de revêtement de chrome ont été découverts, suivant lesquels des dépôts de chrome brillant sont produits, ayant une couleur équivalant à celle obtenue à partir de bains au chrome hexavalent. L'électrolyte et le procédé de la présente invention fournissent, en outre, un revêtement électrolytique employant des densités de courant qui varient dans une large gamme, sans produire le brûlage associé aux dépôts revêtus à partir de bains de revêtement au chrome hexavalent; où la composition d'électrolyte minimise ou élimine le dégagement de brouillard ou d'odeurs nocives durant le procédé de revêtement; l'électrolyte et le procédé fournissent un excellent recouvrement du substrat et un bon pouvoir de projection; les interruptions de courant durant le cycle de revêtement électrolytique n'affectent pas défavorablement le dépôt de chrome, permettant à des parties d'être retirées de l'électrolyte, inspectées et ensuite ramenées au bain pour continuer le cycle de revêtement électrolytique; l'électrolyte emploie de faibles concentrations de chrome, en réduisant ainsi la perte de chrome due à un entraînement; et l'évacuation de résidus du chrome est facilitée du fait que le chrome trivalent peut facilement être précipité à partir des solutions de résidus par l'addition de substances alcalines pour élever le pH jusqu'à environ 8 ou au-dessus.

L'électrolyte de la présente invention incorpore en outre un réducteur pour empêcher la formation de concentrations nocives de chrome hexavalent durant le fonctionnement du bain, formation qui a jusqu'à présent interféré avec le dépôt électrolytique efficace de chrome à partir de bains de revêtement au chrome trivalent, comprenant la réduction de l'efficacité et du pouvoir de recouvrement du bain. Dans certains cas, l'accumulation de chrome hexavalent nocif s'est produite à un point tel qu'une cessation

du dépôt électrolytique de chrome est intervenue, nécessitant un déversement et un remplacement de l'électrolyte. Selon une autre découverte de la présente invention, on a trouvé que l'addition du réducteur selon l'électrolyte décrit ici effectue un rajeunissement d'un électrolyte contaminé avec du chrome hexavalent en excès, rétablissant l'efficacité de revêtement et le pouvoir de projection d'un tel bain et évitant l'étape, coûteuse et prenant du temps; de déversement et de remplacement de l'électrolyte.

10 Les avantages de la présente invention selon les aspects compositions sont obtenus par un électrolyte acide aqueux contenant, en tant que constituants essentiels, des quantités contrôlées de chrome trivalent, un agent de transformation en complexe présent en quantité
15 suffisante pour former un complexe de chrome, des ions halogénures, des ions ammonium et un réducteur comprenant des ions vanadium présents en quantité efficace pour maintenir la concentration d'ions chrome hexavalent à un niveau en-dessous de celui pour lequel une efficacité opti-
20 ma continu et un pouvoir de projection optimum continu du bain de revêtement électrolytique sont maintenus. Plus particulièrement, l'électrolyte peut contenir en gros des ions chrome trivalent à une concentration d'environ 0,2 à environ 0,8 M, un agent de transformation en complexe
25 constitué de formiate et/ou d'acétate, présent en quantité en relation avec la concentration du constituant chrome et typiquement présent suivant un rapport molaire agent de transformation en complexe/ions chrome d'environ 1 : 1 à environ 3 : 1, un sel de vanadium soluble dans le bain et
30 compatible avec ce bain, présent à une concentration pour fournir une concentration d'ions vanadium d'au moins environ 0,015 gramme par litre (G:L) jusqu'à environ 6,3 g/l, en tant que réducteur pour tout le chrome hexavalent formé durant le procédé de revêtement électrolytique, des
35 ions ammonium en tant qu'agent secondaire de transformation en complexe, présents suivant un rapport molaire ammonium/chrome d'environ 2,0 : 1 à environ 11 : 1, des

ions halogénures, de préférence des ions chlorures et bromures, présents suivant un rapport molaire ions halogénures/ions chrome d'environ 0,8 : 1 à environ 10 : 1; un sel soluble dans le bain ou une combinaison de sels solubles
5 dans le bain pour augmenter la conductibilité du bain, comprenant des sels simples compatibles d'acides forts tels que l'acide chlorhydrique ou sulfurique et leurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux et d'ammonium parmi lesquels le fluoborate de sodium constitue un sel de
10 conductibilité préféré, et des ions hydrogènes présents pour fournir un électrolyte acide ayant un pH d'environ 2,5 jusqu'à environ 5,5.

L'électrolyte peut également contenir, de manière facultative, mais de préférence, un agent tampon tel que
15 l'acide borique, présent typiquement à une concentration allant jusqu'à environ 1 M, un agent de mouillage présent en quantités faibles mais efficaces, des types classiquement employés dans des bains de revêtement de chrome ou de nickel, ainsi que des quantités efficaces contrôlées d'agents
20 anti-mousse. En outre, le bain peut incorporer d'autres métaux dissous en tant que constituants facultatifs, comprenant le fer, le cobalt, le nickel, le manganèse, le tungstène ou analogues, dans les cas où un dépôt d'alliage de chrome est souhaité.

Selon les aspects procédé de la présente invention, le dépôt électrolytique de chrome sur un substrat conducteur est réalisé en employant l'électrolyte à une température allant d'environ 15°C à environ 45°C. Le substrat est chargé à la cathode et le chrome est déposé sous
30 des densités de courant allant d'environ 5,0 à environ 25,0 A/dm², en employant ordinairement des anodes insolubles telles que le carbone, le titane platiné ou le platine. Le substrat, avant le revêtement de chrome, est soumis à des pré-traitements classiques et, de préférence, est pourvu
35 d'un revêtement de nickel sur lequel le dépôt de chrome est appliqué.

Selon un autre aspect procédé de la présente in-

vention, des électrolytes du type au chrome trivalent qui ont été rendus inopérants ou inefficaces par suite de l'accumulation d'ions chrome hexavalent sont rajeunis par l'addition de quantités contrôlées efficaces du réducteur au
5 vanadium pour réduire la concentration de chrome hexavalent jusqu'à des niveaux inférieurs à environ 100 parties par million (ppm), et de préférence en-dessous de 50 ppm, valeurs pour lesquelles le revêtement efficace de chrome peut être repris.

10 Des avantages supplémentaires de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description des exemples de réalisation préférés et des exemples spécifiques prévus.

Selon les aspects compositions de la présente
15 invention, l'électrolyte au chrome trivalent contient, en tant qu'un de ses constituants essentiels, des ions chrome trivalent qui peuvent aller en gros d'environ 0,2 à environ 0,8 M, et de préférence d'environ 0,4 à environ 0,6 M. On a trouvé que des concentrations d'ions chrome
20 me trivalent en-dessous d'environ 0,2 M fournissaient un mauvais pouvoir de projection et un mauvais recouvrement dans certains cas, alors que des concentrations de plus d'environ 0,8 M ont fourni, dans certains cas, une précipitation du constituant chrome sous la forme de composés
25 complexes. Pour cette raison, on préfère maintenir la concentration d'ions chrome trivalent dans une gamme d'environ 0,2 à environ 0,8 M et, de préférence, d'environ 0,4 à environ 0,6 M. Les ions chrome trivalent peuvent être
30 introduits sous la forme de n'importe quel sel simple soluble dans l'eau et compatible tel que l'hexahydrate de chlorure de chrome, le sulfate de chrome et analogues. De préférence, les ions chrome sont introduits sous forme de sulfate de chrome pour des considérations économiques.

Un second constituant essentiel de l'électrolyte
35 te est un agent de transformation en complexe pour transformer en complexe le constituant chrome présent, en le maintenant en solution. L'agent de transformation en comple-

xe employé doit être suffisamment stable et lié aux ions chrome pour permettre leur dépôt électrolytique, ainsi que pour permettre la précipitation du chrome durant le traitement des résidus des effluents. L'agent de transformation en complexe peut comprendre des ions formiates, des ions acétates ou des mélanges des deux, parmi lesquels l'ion formiate est préféré. L'agent de transformation en complexe peut être employé à des concentrations allant d'environ 0,2 jusqu'à environ 2,4 M en fonction des ions chrome trivalent présents. L'agent de transformation en complexe est normalement employé suivant un rapport molaire agent de transformation en complexe/ions chrome d'environ 1 : 1 jusqu'à environ 3 : 1, des rapports d'environ 1,5 : 1 à environ 2 : 1 étant préférés. Des quantités en excès de l'agent de transformation en complexe tel que des ions formiates sont indésirables puisqu'on a trouvé que ces excès, dans certains cas, provoquaient la précipitation du constituant chrome sous forme de composés complexes.

Un troisième constituant essentiel de l'électrolyte comprend un réducteur sous la forme de sels de vanadium solubles dans le bain et compatibles avec le bain, présents en quantité pour fournir une concentration d'ions vanadium d'au moins environ 0,015 g/l jusqu'à environ 6,3 g/l. Des quantités en excès de vanadium semblent vraiment affecter défavorablement le fonctionnement de l'électrolyte dans certains cas, en provoquant des stries foncées dans le dépôt de revêtement et une réduction de la vitesse de revêtement. Typiquement et de préférence, des concentrations de vanadium d'environ 0,2 jusqu'à environ 1 g/l sont satisfaisantes pour maintenir la concentration de chrome hexavalent dans l'électrolyte en-dessous d'environ 100 ppm et, de manière plus courante, d'environ 0 jusqu'à environ 50 ppm, valeurs pour lesquelles l'efficacité optima du bain est obtenue.

Le réducteur au vanadium est introduit dans l'électrolyte par n'importe quel sel choisi parmi un grand

nombre de sels de vanadium, comprenant ceux ayant seulement une solubilité minima et, dans ce cas là, on emploie des mélanges de ces sels pour obtenir la concentration exigée. Le sel de vanadium peut comprendre l'un quelconque

5 d'un grand nombre de sels qui n'affectent pas défavorablement le dépôt de chrome et renferment, par exemple, le métavanadate de sodium (NaVO_3), l'orthovanadate de sodium (Na_3VO_4 , $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), le pyrovanadate de sodium ($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$) le pentoxyde de vanadium (V_2O_5), le sul-

10 fite de vanadyle (VOSO_4), le trioxyde de vanadium (V_2O_3), le di-, le tri- ou le tétrachlorure de vanadium (VCl_2 , VCl_3 , VCl_4), le trifluorure de vanadium ($\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), le tétrafluorure de vanadium (VF_4), le pentafluorure de vanadium (VF_5), l'oxybromure de vanadium (VOBr), l'oxydi- ou tri-bromure de

15 vanadium (VOBr_2 , VOBr_3), le tribromure de vanadium (VBr_3), le métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3), le sulfate de vanadium et d'ammonium ($\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), le métavanadate de lithium ($\text{LiVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le métavanadate de potassium (KVO_3), le pyrovanadate de thallium (Tl_4VO_7), le métavanadate de

20 thallium (TlVO_3), ainsi que leurs mélanges.

Etant donné que les sels de chrome trivalent, l'agent de transformation en complexe et les sels de vanadium ne fournissent pas une conductibilité adéquate des baigns en eux-mêmes, on préfère incorporer en outre dans

25 l'électrolyte des quantités contrôlées de sels de conductibilité qui comprennent typiquement des sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux et des acides forts, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. L'in-

30 clusion de ces sels de conductibilité est bien connue dans la technique et leur utilisation minimise la dissipation d'énergie durant le revêtement électrolytique. Des sels de conductibilité typiques comprennent les sulfates et les chlorures de sodium et de potassium, ainsi que le chlorure d'ammonium et le sulfate d'ammonium. Un sel de conductibi-

35 lité particulièrement satisfaisant est l'acide fluoborique et les sels constitués de fluoborates de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux et d'ammonium solubles dans le

bain qui introduisent l'ion fluoborate dans le bain et dont on a trouvé qu'ils renforçaient encore le dépôt de chrome. Ces additifs constitués de fluoborates sont de préférence employés pour fournir une concentration d'ions fluoborates d'environ 4 à environ 300 g/l. Il est également typique d'employer les sels métalliques d'acide sulfamique et d'acide méthanesulfonique en tant que sels de conductibilité, seuls ou en combinaison avec des sels minéraux de conductibilité. Ces sels de conductibilité ou leurs mélanges sont ordinairement employés en quantités allant jusqu'à environ 300 g/l ou plus, afin d'obtenir la conductibilité exigée de l'électrolyte et le dépôt optimum de chrome.

On a également observé que les ions ammonium dans l'électrolyte sont avantageux pour renforcer l'efficacité réductrice du constituant vanadium afin de transformer le chrome hexavalent formé en étant trivalent. Des résultats particulièrement satisfaisants sont obtenus pour des rapports molaires ion ammonium total/ion chrome allant d'environ 2,0 : 1 jusqu'à environ 11 : 1, et, de préférence, d'environ 3 : 1 à environ 7 : 1. Les ions ammonium peuvent être en partie introduits sous forme de sel d'ammonium de l'agent de transformation en complexe, tel que le formiate d'ammonium, par exemple, ainsi que sous la forme de sels supplémentaires de conductibilité.

L'efficacité du réducteur au vanadium pour contrôler la formation de chrome hexavalent est également renforcée par la présence d'ions halogénures dans le bain parmi lesquels les ions chlorures et bromures sont préférés. L'utilisation d'une combinaison d'ions chlorures et bromures inhibe également le dégagement de chlore à l'anode. Alors que l'iode peut être également employé en tant que constituant halogénure, son prix de revient relativement supérieur et sa faible solubilité le rendent moins souhaitable que le chlorure et le bromure. Généralement, des concentrations en halogénure d'au moins environ 15 g/l ont été trouvées nécessaires pour obtenir un fonctionnement

entretenu efficace de l'électrolyte. Plus particulièrement, la concentration d'halogénure est contrôlée en relation avec la concentration de chrome présent et est contrôlée suivant un rapport molaire d'environ 0,8 : 1 jusqu'à environ 10 : 1 entre l'halogénure et le chrome, un rapport molaire d'environ 2 : 1 à environ 4 : 1 étant préféré.

En plus des constituants précédents, le bain contient également, de manière facultative mais préférentielle, un agent tampon en quantité d'environ 0,15 M jusqu'à la solubilité dans le bain, ces quantités allant typiquement jusqu'à environ 1 M. De préférence, la concentration de l'agent tampon est contrôlée entre environ 0,45 et environ 0,75 M, calculée sous forme d'acide borique.

L'utilisation d'acide borique ainsi que de ses sels d'ammonium et de métaux alcalins en tant qu'agents tampons est aussi efficace pour introduire des ions borates dans l'électrolyte dont on a trouvé qu'ils amélioreraient le pouvoir de recouvrement de l'électrolyte. Selon une mise en pratique préférée, la concentration d'ions borates dans le bain est contrôlée à un niveau d'au moins environ 10 g/l. Le niveau supérieur n'est pas critique et des concentrations aussi élevées que 60 g/l ou plus peuvent être employées sans effet nuisible apparent.

Le bain incorpore, en outre, en tant que constituant facultatif mais préféré, un agent de mouillage ou un mélange d'agents de mouillage de n'importe lequel des types classiquement employés dans les électrolytes au nickel et au chrome hexavalent. Ces agents de mouillage ou produits tensio-actifs peuvent être anioniques ou cationiques et sont choisis parmi ceux qui sont compatibles avec l'électrolyte et qui n'affectent pas défavorablement la performance de dépôt électrolytique du constituant chrome. Typiquement, les agents de mouillage qui peuvent être employés de manière satisfaisante comprennent des sulfosuccinates ou le laurylsulfate de sodium et des alkyléthersulfates seuls ou en combinaison avec d'autres

agents anti-mousse compatibles, tels que l'alcool octylique par exemple. On a trouvé que la présence de ces agents de mouillage produisait un dépôt de chrome clair, éliminant les dépôts tachetés sombres et fournissant un recouvrement amélioré dans les zones à faible densité de courant. Alors que des concentrations relativement élevées de ces agents de mouillage ne sont pas particulièrement nuisibles, on a trouvé, dans certains cas, que des concentrations de plus d'environ 1 gramme par litre produisaient un dépôt voilé. En conséquence, l'agent de mouillage quand il est employé est ordinairement contrôlé à des concentrations de moins d'environ 1 g/l, des quantités d'environ 0,05 à environ 1 g/l étant typiques.

On prévoit également que l'électrolyte peut contenir d'autres métaux comprenant le fer, le manganèse et analogues à des concentrations de 0 jusqu'à la saturation ou à des niveaux en-dessous de la saturation pour lesquels aucun effet nocif sur l'électrolyte ne se produit dans les cas dans lesquels on désire déposer des revêtements d'alliages de chrome. Quand le fer est employé, il est ordinairement préféré de maintenir la concentration de fer à des niveaux en-dessous d'environ 0,5 g/l.

L'électrolyte contient, en outre, une concentration en ions hydrogènes suffisante pour rendre l'électrolyte acide. La concentration de l'ion hydrogène est en gros contrôlée pour fournir un pH d'environ 2,5 jusqu'à environ 5,5, alors qu'une gamme de pH d'environ 3,5 à 4,0 est particulièrement satisfaisante. Le réglage initial de l'électrolyte jusqu'à une valeur comprise dans la gamme de pH désirée peut être obtenu par l'addition de n'importe quel acide ou de n'importe quelle base convenable compatible avec les constituants du bain, parmi lesquels l'acide chlorhydrique ou sulfurique et/ou le carbonate d'ammonium ou de sodium ou l'ammoniaque ou la soude sont préférés. Durant l'utilisation de la solution de revêtement, l'électrolyte a tendance à devenir plus acide et des réglages appropriés de pH sont effectués par addition d'hydroxydes

et de carbonates de métaux alcalins et d'ammonium, parmi lesquels les sels d'ammonium sont préférés du fait qu'ils réapprovisionnent simultanément le constituant ammonium dans le bain.

5 Selon les aspects procédé de la présente invention l'électrolyte comme décrit ci-dessus est employé à une température opératoire allant d'environ 15 à environ 45°C, de préférence d'environ 20 à environ 35°C. Les densités de courant durant le revêtement électrolytique peuvent aller d'environ 5,0 à 25,0 A/dm², des densités d'environ 7,5 à environ 12,5 A/dm² étant plus typiques. L'électrolyte peut être employé pour revêtir du chrome sur des substrats classiques ferreux ou de nickel et sur de l'acier inoxydable, ainsi que sur des substrats non ferreux tels
10 que de l'aluminium et du zinc. L'électrolyte peut être également employé pour revêtir de chrome les substrats de matière plastique qui ont été soumis à un pré-traitement convenable selon les techniques bien connues pour fournir un revêtement électriquement conducteur par dessus, tel qu'une
15 couche de cuivre ou de nickel. Ces matières plastiques comprennent les ABS, les polyoléfines, le PVC et les polymères phénol-formaldéhyde. Les pièces à usiner qu'on doit revêtir sont soumises à des pré-traitements classiques selon les pratiques de la technique antérieure et le procédé
20 est particulièrement efficace pour déposer des revêtements de chrome sur des substrats conducteurs qui ont été soumis à un revêtement de nickel (nickelage) préalable.

 Durant le revêtement électrolytique, les pièces à usiner sont chargées à la cathode et le bain incorpore
30 une anode convenable constituée par une matière qui n'affectera pas défavorablement l'opération et qui est compatible avec la composition d'électrolyte. Dans ce but, on préfère des anodes constituées par une matière inerte telle que du carbone, par exemple, bien que d'autres anodes
35 inertes de titane platiné ou de platine puissent être également employées. Lorsqu'un alliage chrome-fer doit être déposé, l'anode peut convenablement être composée de fer

qui, lui-même, servira de source des ions fer dans le bain.

Selon un autre aspect du procédé de la présente invention, un rajeunissement d'un électrolyte au chrome trivalent qui a été rendu inefficace ou inopérant par suite de la concentration élevée d'ions chrome hexavalent, est obtenu par l'addition d'une quantité efficace contrôlée du réducteur au vanadium. Selon la composition spécifique de l'électrolyte au chrome trivalent, il peut être également nécessaire d'ajouter ou de régler d'autres constituants dans le bain dans les gammes larges utilisables ou préférées, comme spécifié précédemment, pour obtenir une performance optima de revêtement. Par exemple, le produit de rajeunissement peut comprendre un concentré contenant un sel de vanadium convenable, suivant d'autres combinaisons avec des sels constitués d'halogénures, de sels d'ammonium, des borates et des sels de conductibilité, comme cela peut être souhaité ou exigé. L'addition du réducteur au vanadium peut être effectuée sous forme de sel sec ou sous forme d'un concentré aqueux, en présence d'agitation pour obtenir un mélange uniforme. Le temps nécessaire pour ramener l'électrolyte à un fonctionnement efficace variera selon la concentration du chrome hexavalent nocif présente et ira ordinairement d'une période seulement égale à 5 minutes jusqu'à environ 2 heures ou davantage. Le traitement de rajeunissement peut également utiliser avantageusement un traitement électrolytique du bain après l'addition du produit de rajeunissement en soumettant le bain à une faible densité de courant d'environ 1,0 à environ 3,0 A/dm² pendant une période d'environ 30 minutes à environ 24 heures pour effectuer un conditionnement ou ce qu'on appelle réaliser un "simulacre" du bain avant que les opérations de revêtement industrielles ne soient reprises. La concentration des ions vanadium pour obtenir le rajeunissement peut être comprise dans les mêmes limites que celles préalablement définies pour l'électrolyte opératoire.

Pour illustrer encore la composition et le procé-

dé de la présente invention, les exemples spécifiques suivants sont prévus. On comprendra que les exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustration et ne sont pas destinés à limiter la présente invention.

- 5 On prépare une série d'électrolytes au chrome trivalent ayant des compositions telles que présentées dans les tableaux IA, IB et IC.

TABLEAU IA

Exemple n° - Concentration, g/l

Ingrédient	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ions Cr ⁺³	20	20	26	20	20	20	26	20	20	26	20	20
Formiate d'ammonium	40	40	50	40	40	40	50	40	40	50	40	40
Formiate de potassium	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfate de vanadyle	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Sulfate de sodium	142	-	-	-	-	142	76	142	142	76	142	142
Sulfate d'ammonium	-	132	-	-	-	132	-	-	-	66	132	132
Chlorure de sodium	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorure de potassium	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorure d'ammonium	25	25	90	90	90	25	90	25	25	90	25	25
Bromure d'ammonium	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Fluoborate de sodium	-	-	110	-	-	-	110	-	-	110	-	-
Sulfamate d'ammonium	-	-	-	114	-	-	-	114	-	-	114	-
Méthanesulfonate d'ammonium	-	-	-	-	113	-	-	-	113	-	-	113
Acide borique	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Produit tensio-actif	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
PH	2,5-4,0	2,5-4,0	2,5-5,5	2,5-4,0	2,5-4,0	2,5-4,5	2,5-5,2	2,5-4,0	2,5-4,0	2,5-5,2	2,5-4,0	2,5-4,0

TABLEAU IB

Exemple n° - Concentration, g/l

Ingrédient	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Ions Cr ⁺³	26	26	20	26	26	26	20	26	20	26	20	26
Formiate d'ammonium	50	50	40	50	50	50	40	50	40	50	40	50
Formiate de potassium	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfate de vanadyle	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Sulfate de sodium	76	76	142	76	76	-	-	-	-	-	-	-
Sulfate d'ammonium	-	-	-	66	66	132	132	66	132	66	132	66
Chlorure de sodium	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25	25	25
Chlorure de potassium	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorure d'ammonium	90	90	25	90	90	90	25	90	-	-	-	-
Bromure d'ammonium	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Fluoborate de sodium	110	110	-	110	110	110	-	110	-	110	-	110
Sulfamate d'ammonium	114	-	114	60	60	-	114	114	-	-	114	55
Méthanesulfonate d'ammonium	-	113	113	-	55	-	-	-	113	113	113	55
Acide borique	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Produit tensio-actif	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
pH	2,5-5,5	2,5-5,5	2,5-4,0	2,5-5,5	2,5-5,5	2,5-5,5	2,4-4,0	2,5-5,5	2,5-4,0	2,5-5,5	2,5-4,0	2,5-5,5

La séquence particulière d'addition des constituants du bain durant la constitution du bain n'est pas critique pour obtenir une performance satisfaisante. Dans tous les exemples à l'exception des exemples 34 et 35, les ions chrome trivalent sont introduits sous la forme de sulfate de chrome. Dans les exemples 34 et 35, le constituant chrome trivalent est introduit en employant de l'hexahydrate de chlorure de chrome. Dans chacun des exemples, le produit tensio-actif employé comprend un mélange d'ester dihexylique de sel de sodium d'acide sulfosuccinique et le dérivé de sulfate de sodium du 2-éthyl-1-hexanol. La température opératoire des électrolytes à titre d'exemples est de 21 à 27°C pour des densités de courant à la cathode d'environ 10,0 à environ 25,0 A/dm² et une densité de courant à l'anode d'environ 5,0 A/dm². Les électrolytes sont employés en utilisant une anode en graphite, avec un rapport anode/cathode d'environ 2 : 1. Le bain de revêtement électrolytique est mis en fonctionnement en employant une agitation modérée par l'air et/ou mécanique. On a trouvé avantageux, dans certaines des formulations de bain à titre d'exemples, de soumettre le bain à un préconditionnement électrolytique à une faible densité de courant, par exemple environ 1,0 à environ 3,0 A/dm² pendant une période allant jusqu'à environ 24 heures, pour obtenir une performance satisfaisante du revêtement pour des densités supérieures normales de courant opératoire.

Chacun des exemples 1-36 employés dans les conditions précédentes fournissait des dépôts de chrome uniformes et totalement brillants ayant un recouvrement bon à excellent sur les gammes de densité employées, comprenant un bon recouvrement dans les zones à évidemment profond des panneaux du type en J employés pour le revêtement expérimental.

EXEMPLE 37

Cet exemple montre bien l'efficacité du composé de vanadium pour rajeunir les électrolytes au chrome trivalent qui ont été rendus inacceptables ou inopérants

par suite d'une augmentation de la concentration en chrome hexavalent jusqu'à un niveau indésirable. On a trouvé expérimentalement que l'accumulation progressive de la concentration de chrome hexavalent produira éventuellement, une omission du revêtement de chrome et fournira finalement l'empêchement de n'importe quel dépôt de revêtement de chrome. Ces tests employant des électrolytes typiques au chrome trivalent, auxquels du chrome hexavalent est intentionnellement ajouté, ont mis en évidence le fait qu'une concentration d'environ 0,47 g/l de chrome hexavalent entraîne des dépôts de revêtement ayant de larges endroits (plages) de revêtement de chrome foncé et de petites surfaces qui sont totalement non revêtues. Lorsque la concentration en chrome hexavalent est encore augmentée jusqu'à environ 0,55 g/l selon ces tests, un dépôt ultérieur du chrome sur le substrat est complètement empêché. La concentration de chrome hexavalent pour laquelle ce revêtement cesse variera quelque peu selon la composition spécifique de l'électrolyte.

Pour bien montrer un rajeunissement de l'électrolyte contaminé par le chrome hexavalent, un bain au chrome trivalent est préparé, ayant la composition suivante :

	<u>Ingrédient</u>	<u>Concentration, g/l</u>
25	Fluoborate de sodium	110
	Chlorure d'ammonium	90
	Acide borique	50
	Formiate d'ammonium	50
	Ions Cr ⁺³	26
30	Produit tensio-actif	0,1

Le bain est réglé jusqu'à un pH compris entre environ 3,5 et 4,5 à une température d'environ 27°C à environ 32°C. Des panneaux expérimentaux revêtus de nickel, en forme de S, sont revêtus dans le bain avec une densité de courant d'environ 10,0 A/dm². Après chaque essai expérimental, la concentration d'ions chrome hexavalent est augmentée de sensiblement 0 dans le bain d'origine par in-

créments d'environ 0,1 g/l par addition d'acide chromique. Aucun effet nocif pour le revêtement de chrome des panneaux expérimentaux n'a été observé dans la gamme de concentrations de chrome hexavalent allant de 0,1 jusqu'à 0,4 g/l. 5 Cependant, lorsque la concentration de chrome hexavalent a été augmentée au-dessus de 0,4 g/l, de grands dépôts de chrome foncés avec de petites surfaces dépourvues de tout dépôt de chrome ont été observés sur les panneaux expérimentaux. Lorsque la concentration de chrome hexavalent a 10 atteint un niveau de 0,55 g/l, aucun autre dépôt de chrome ne pouvait être revêtu sur le panneau expérimental.

Dans ces circonstances, il a été précédemment de pratique courante de déverser le bain contenant du chrome hexavalent à une forte concentration, nécessitant la 15 constitution d'un nouveau bain, ce qui entraîne une opération coûteuse et prenant beaucoup de temps.

Pour bien montrer les aspects de rajeunissement de la présente invention, des ions vanadium ont été ajoutés par incréments d'environ 0,55 g/l au bain contenant 0,55 g/l d'ions chrome hexavalent et un revêtement des 20 panneaux expérimentaux a été repris dans les conditions comme préalablement décrites. L'addition de 0,55 g/l d'ions vanadium correspond à 2,6 g/l de sulfate de vanadyle et correspond à une addition par incréments suivant un rapport 25 en poids entre les ions vanadium et les ions chrome hexavalent d'environ 1 : 1.

L'addition initiale de 0,55 g/l d'ions vanadium au bain contaminé avec 0,55 g/l d'ions chrome hexavalent entraînait une reprise de l'efficacité du bain de 30 revêtement de chrome, produisant un bon dépôt de chrome à bonne couleur et à bon recouvrement, bien que des ions chrome hexavalent soient encore détectés comme étant présents dans le bain.

L'addition ultérieure de 0,55 g/l d'ions vanadium a produit une autre amélioration du dépôt de chrome 35 et l'analyse indique la présence d'une petite quantité de chrome hexavalent dans le bain.

5 Finalement, l'addition d'encore 0,55 g/l d'ions vanadium pour un total de 1,65 g/l d'ions vanadium au bain a entraîné un excellent dépôt de chrome et une analyse pour détecter le chrome hexavalent était négative. Ces résultats expérimentaux montrent bien clairement l'efficacité du vanadium comme agent de rajeunissement pour des bains contaminés de revêtement au chrome trivalent.

EXEMPLE 38

10 Pour bien montrer encore le procédé pour rajeunir les bains au chrome trivalent contaminés avec du chrome hexavalent, un bain de revêtement au chrome trivalent est préparé, ayant la composition comme décrite dans l'exemple 37, auquel on ajoute 1,65 g/l de chrome hexavalent correspondant à une concentration d'approximativement trois fois la quantité pour laquelle les tests indiquaient qu'un dépôt de chrome cessait.

15 Un panneau expérimental est revêtu dans les conditions comme préalablement décrites à l'exemple 37, mettant clairement en évidence un échec complet pour déposer le chrome sur le panneau expérimental. Ensuite, 4,95 g/l d'ions vanadium correspondant à 23,5 g/l de sulfate de vanadyle sont ajoutés au bain, ceci étant calculé pour réduire la totalité du chrome hexavalent présent jusqu'à l'état trivalent.

20 Après l'addition de l'agent de rajeunissement au vanadium, on a laissé reposer le bain sous une agitation pendant approximativement 10 minutes, après quoi un panneau expérimental a été revêtu dans les conditions comme préalablement décrites dans l'exemple 37. On a observé que le panneau expérimental présentait une trace du revêtement de chrome à sa surface.

25 Après avoir attendu au total 45 minutes après l'addition de vanadium au bain, on revêt un second panneau expérimental, mettant en évidence un revêtement amélioré de chrome avec une augmentation d'épaisseur et un meilleur aspect.

30 Le bain est ensuite électrolysé sous une fai-

ble densité de courant d'environ $3,0 \text{ A/dm}^2$ pendant 3 heures supplémentaires et un troisième panneau expérimental est revêtu. On observe que le dépôt de chrome est totalement brillant, d'une bonne couleur, avec un certain dépôt
5 mince dans les zones à faible densité de courant.

Le bain est encore électrolysé sous une faible densité de courant de $3,0 \text{ A/dm}^2$ pendant une période supplémentaire de 17 heures, après quoi un quatrième panneau expérimental est revêtu, entraînant un dépôt de
10 chrome d'une bonne épaisseur, totalement brillant, avec des surfaces minces pour les densités de courant faibles.

La solution expérimentale est réapprovisionnée pour ramener la concentration des constituants comme prévue à l'origine avant l'addition de chrome hexavalent et
15 de vanadium, y compris l'addition de 3 g/l d'ions chrome trivalent et un cinquième panneau expérimental est revêtu. On observe que le panneau résultant a un revêtement de chrome totalement brillant, d'une bonne couleur, avec un recouvrement sensiblement complet sur toute sa surface,
20 y compris les zones à faible densité de courant.

On doit apprécier que l'efficacité du composé de vanadium pour rajeunir les bains au chrome trivalent contaminés avec du chrome hexavalent est applicable à un grand nombre de ces électrolytes au chrome trivalent et
25 n'est pas spécifiquement limitée à l'électrolyte comme présenté dans les exemples 37 et 38.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de modifications et de variantes
30 qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDEICATIONS

1 - Electrolyte aqueux acide au chrome trivalent, caractérisé en ce qu'il contient des ions chrome trivalent, un agent de transformation en complexe pour
5 maintenir les ions chrome trivalent en solution, des ions halogénures, des ions ammonium, des ions hydrogènes pour fournir un pH du côté acide, et un réducteur comprenant des ions vanadium présent en quantité efficace pour maintenir la concentration des ions chrome hexavalent à un ni-
10 veau pour lequel des dépôts électrolytiques de chrome satisfaisants sont obtenus.

2 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions chrome trivalent sont présents en quantité d'environ 0,2 à 0,8 M.

15 3 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions chrome trivalent sont présents en quantité d'environ 0,4 à environ 0,6 M.

4 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de transformation en complexe
20 est présent suivant un rapport molaire entre l'agent de transformation en complexe et les ions chrome allant d'environ 1 : 1 à environ 3 : 1.

5 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de transformation en complexe est
25 présent suivant un rapport molaire entre l'agent de transformation en complexe et les ions chrome allant d'environ 1,5 : 1 à environ 2 : 1.

6 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions vanadium sont présents en quan-
30 tité d'environ 0,015 à environ 6,3 g/l.

7 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions vanadium sont présents en quantité d'environ 0,2 à environ 1 g/l.

8 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions ammonium sont présents en quan-
35 tité pour fournir un rapport molaire entre les ions ammonium et les ions chrome allant d'environ 2,0 : 1 à envi-

ron 11 : 1.

9 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions ammonium sont présents en quantité pour fournir un rapport molaire entre les ions ammonium et les ions chrome allant d'environ 3 : 1 à environ 7 : 1.

10 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions halogénures sont présents en quantité pour fournir un rapport molaire entre les ions halogénures et les ions chrome allant d'environ 0,8 : 1 à environ 10 : 1.

11 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions halogénures sont présents en quantité pour fournir un rapport molaire entre les ions halogénures et les ions chrome allant d'environ 2 : 1 à environ 4 : 1.

12 - Electrolyte selon la revendication 10 ou la revendication 11, caractérisé en ce que les ions halogénures comprennent des ions chlorures, des ions bromures, et leurs mélanges, présents en quantité d'au moins environ 15 g/l.

13 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, en outre, des sels de conductibilité.

14 - Electrolyte selon la revendication 13, caractérisé en ce que ces sels de conductibilité sont présents en quantité allant jusqu'à environ 300 g/l.

15 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, en outre, des ions borates.

16 - Electrolyte selon la revendication 15, caractérisé en ce que les ions borates sont présents en quantité d'au moins environ 10 g/l.

17 - Electrolyte selon la revendication 15, caractérisé en ce que les ions borates sont présents en quantité allant jusqu'à environ 60 g/l.

18 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, en outre, un agent tampon en quantité d'environ 0,15 M jusqu'à la solubilité dans le

bain.

19 - Electrolyte selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'agent tampon est présent en quantité d'environ 0,45 à environ 0,75 M, calculée sous forme
5 d'acide borique.

20 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme, en outre, un agent tampon comprenant de l'acide borique et ses sels d'ammonium et de métaux alcalins, ainsi que leurs mélanges.

10 21 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, en outre, un produit tensio-actif.

22 - Electrolyte selon la revendication 21, caractérisé en ce que le produit tensio-actif est présent
15 en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l.

23 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions hydrogènes sont présents pour fournir un pH d'environ 2,5 à environ 5,5.

20 24 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions hydrogènes sont présents en quantité pour fournir un pH d'environ 3,5 à environ 4,0.

25 25 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions chrome trivalent sont présents en quantité d'environ 0,2 à environ 0,8 M, l'agent de transformation en complexe est présent suivant un rapport molaire entre l'agent de transformation en complexe et les ions chrome d'environ 1 : 1 à environ 3 : 1, les ions halogénures sont présents suivant un rapport molaire entre les ions halogénures et les ions chrome d'environ
30 0,8 : 1 à environ 10 : 1, les ions ammonium sont présents suivant un rapport molaire entre les ions ammonium et les ions chrome d'environ 2,0 : 1 à environ 11 : 1, les ions hydrogènes sont présents en quantité pour fournir un pH d'environ 2,5 à environ 5,5, et les ions vanadium
35 sont présents en quantité d'environ 0,015 à environ 6,3 g/l.

26 - Electrolyte selon la revendication 1, ca-

ractérisé en ce que les ions chrome trivalent sont présents en quantité d'environ 0,4 à environ 0,6 M, l'agent de transformation en complexe est présent suivant un rapport molaire entre l'agent de transformation en complexe et les ions chrome d'environ 1,5 : 1 à environ 2 : 1, les ions halogénures sont choisis dans le groupe se composant de chlorure, de bromure et de leurs mélanges présents en quantité pour fournir un rapport molaire entre les ions halogénures et les ions chrome d'environ 2 : 1 à environ 4 : 1, les ions ammonium sont présents en quantité pour fournir un rapport molaire entre les ions ammonium et les ions chrome d'environ 3 : 1 à environ 7 : 1, les ions hydrogènes sont présents pour fournir un pH d'environ 3,5 à environ 4,0 et les ions vanadium sont présents en quantité d'environ 0,2 à environ 1 g/l.

27 - Procédé pour revêtir par voie électrolytique un dépôt de chrome sur un substrat électriquement conducteur, caractérisé en ce qu'il consiste à immerger le substrat dans un électrolyte aqueux acide au chrome trivalent, tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 26, à appliquer une charge cathodique au substrat pour effectuer une production progressive d'un dépôt électrolytique de chrome par dessus, et à poursuivre la production électrolytique du dépôt électrolytique de chrome jusqu'à ce que l'épaisseur souhaitée soit obtenue.

28 - Procédé pour rajeunir un électrolyte aqueux acide au chrome trivalent qui a été affaibli, au point de vue efficacité, par suite de la contamination par des quantités excessives de chrome hexavalent, cet électrolyte contenant des ions chrome trivalent, un agent de transformation en complexe pour maintenir les ions chrome trivalent en solution, des ions halogénures, des ions ammonium et des ions hydrogènes pour fournir un pH du côté acide, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à l'électrolyte un réducteur comprenant des ions vanadium en quantité suffisante pour réduire la concentration

d'ions chrome hexavalent jusqu'à un niveau pour lequel l'efficacité de l'électrolyte pour déposer des dépôts de chrome satisfaisants est rétablie.

5 29 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les ions vanadium ajoutés ont une valence de 4⁺.

30 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les ions vanadium sont ajoutés en quantité d'environ 0,015 à environ 6,3 g/l.

10 31 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les ions vanadium sont ajoutés en quantité d'environ 0,2 à environ 1 g/l.

15 32 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les ions vanadium sont ajoutés suivant une certaine quantité pour réduire la concentration d'ions chrome hexavalent jusqu'à un niveau en-dessous d'environ 100 ppm.

20 33 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les ions vanadium sont ajoutés suivant une certaine quantité pour réduire la concentration d'ions chrome hexavalent jusqu'à un niveau en-dessous d'environ 50 ppm.

25 34 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les ions vanadium sont introduits sous la forme de sels de vanadium compatibles avec l'électrolyte et solubles dans l'électrolyte.

30 35 - Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce qu'il consiste, en outre, à électrolyser l'électrolyte après l'addition des ions vanadium, suivant une densité de courant modérée pour accélérer la réduction des ions chrome hexavalent par les ions vanadium.