

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 529 581**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **82 11488**

⑤① Int Cl³ : C 25 D 3/06.

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 30 juin 1982.

③③ Priorité

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 6 janvier 1984.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE
ET LE DEVELOPPEMENT DES METHODES ET PROCES-
SUS INDUSTRIELS - ARMINES. — FR.

⑦② Inventeur(s) : Patrick Benaben et René Tardy.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Michel Bruder.

⑤④ Bain d'électrolyse à base de chrome trivalent.

⑤⑦ L'invention concerne un bain d'électrolyse à base de
chrome trivalent caractérisé en ce qu'il est constitué par une
solution obtenue par réduction ménagée, par un agent réduc-
teur tel qu'alcool, eau oxygénée, hyposulfite, anhydride sulfu-
reux, d'acide chromique en milieu chlorhydrique.

La présente invention concerne un bain d'électrolyse à base de chrome trivalent.

Pour réaliser un dépôt électrolytique de chrome ou chromage on utilise couramment une solution aqueuse d'acide chromique concentré (chrome hexavalent) en présence d'ions catalyseurs (du type sulfates ou fluorures), ou bien encore
5 une solution organique ou mi-aqueuse mi-organique de chrome trivalent. L'utilisation d'un bain d'électrolyse à base de chrome trivalent est préférable à celle d'un bain de chrome hexavalent car elle présente de nombreux avantages.
10

En effet, à partir d'une certaine concentration dans le bain, le chrome hexavalent gêne considérablement le dépôt tant sur le plan de la qualité que de la quantité. Par ailleurs le rendement en courant obtenu est très moyen, les pertes en élément chrome sont très élevées et la haute toxicité de l'acide chromique pose un certain nombre de problèmes. Depuis quelque temps on utilise des bains de chrome trivalent et l'un des procédés de chromage mettant en oeuvre un tel bain est décrit dans la demande de brevet français N°2 474 538. Ce procédé de dépôt électrolytique de chrome utilise, en tant que solution d'électrolyse, une solution obtenue par réduction ménagée, par un agent réducteur du type alcool, tel que le méthanol, en large excès, de l'acide chromique en milieu sulfurique et par dilution ultérieure de
15 cette solution avec de l'eau, et on réalise l'électrolyse sans séparation des compartiments anodique et cathodique sous une différence de potentiel anode-cathode supérieure à 6 volts, la densité de courant cathodique étant de l'ordre de 10 à 40 ampères par dm², la concentration en chrome trivalent pouvant varier de 0,1 à 1 ion-gramme par litre et le
20 pH allant de 1 à 1,5.
25

Si un tel procédé utilisant un bain de chrome trivalent s'est révélé donner des résultats satisfaisants, on a constaté qu'il était possible d'améliorer les performances obtenues par un choix judicieux des constituants du bain.
30
35

Suivant l'invention ce bain d'électrolyse à base de chrome trivalent est caractérisé en ce qu'il est constitué par une solution obtenue par réduction ménagée, par un agent réducteur tel qu'alcool, eau oxygénée, hyposulfite, anhydride sulfureux, d'acide chromique en milieu chlorhydrique.

La solution d'acide chromique peut contenir éventuellement des ions sulfuriques ou bromhydriques mais aucun adjuvant supplémentaire n'est indispensable à la bonne marche du bain.

Le bain d'électrolyse suivant l'invention peut être utilisé sans séparation des compartiments anodique et cathodique.

L'anode utilisée pour l'opération de chromage est constituée en un matériau pouvant résister à un dégagement de chlore et permettant le moins possible la formation de chrome hexavalent par oxydation anodique. De préférence on utilise avec le bain suivant l'invention des anodes en carbone qui permettent d'obtenir d'excellents résultats.

Les conditions générales d'utilisation du bain sont les suivantes :

- densité de courant supérieure à 10A/dm²;
- concentration en chrome: de 0,1 à 1 ion-gramme par litre en chrome trivalent;
- température ambiante;
- rendement en courant (calculé suivant la loi de Faraday): supérieur à 30%.

L'utilisation d'un bain d'électrolyse suivant l'invention offre de nombreux avantages. Tout d'abord ce bain permet d'effectuer aussi bien des dépôts de chrome décor que des dépôts de chrome dur. Le bain est très simple à réaliser et son prix de revient est très faible. La concentration du bain en chrome étant faible, les pertes en chrome par entraînement mécanique sont réduites. L'absence de séparation des compartiments anodique et cathodique permet le chromage de pièces complexes. La coloration des pièces chromées au moyen du bain suivant l'invention est comparable à celle que l'on obtient à partir de chrome hexavalent. Le bain permet de déposer des épaisseurs de chrome métal de quelques dizaines

de microns tout en conservant un aspect lisse et brillant. Il permet également d'obtenir des dépôts de chrome d'une épaisseur supérieure à une centaine de microns. Du fait que l'on part de chrome trivalent les problèmes de toxicité et de traitement des effluents sont réduits. Le bain d'électrolyse tolère l'interruption de courant électrique pendant une opération de dépôt électrolytique et il peut s'appliquer à différents matériaux.

Par rapport à l'utilisation d'un bain de chrome trivalent préparé à partir d'une solution d'acide chromique en milieu sulfurique, le bain d'électrolyse suivant l'invention offre l'avantage qu'il n'engendre pas de réactions parasites et de ce fait il permet un fonctionnement prolongé sans réajustement du bain et une très bonne utilisation du chrome contenu dans la solution. Au contraire l'emploi d'une solution d'acide chromique en milieu sulfurique exige, comme beaucoup d'autres bains, une surveillance constante, dans le cas d'une marche prolongée, pour l'obtention de dépôt épais, afin d'ajuster le pH du bain dans le temps.

Un autre avantage que présente l'emploi d'un bain d'électrolyse suivant l'invention, par rapport à un bain préparé à partir d'une solution d'acide chromique en milieu sulfurique, est qu'il peut être éventuellement utilisé avec une différence de potentiel anode-cathode pouvant descendre jusqu'à 4 volts, ce qui est bien inférieur aux différences de potentiel utilisées actuellement dans les différents procédés de chromage avec du chrome trivalent connus. Une telle baisse de la différence de potentiel est obtenue par adjonction d'un chlorure tel que NaCl, KCl, NH₄Cl, etc....

On donnera ci-dessous, à titre d'exemples non limitatifs, les résultats d'essais qui ont été effectués avec divers bains d'électrolyse suivant l'invention.

1)- Concentration en Cr^{III}: 0,2 ion g/l

Anode: graphite	Potentiel: 7.SV
Cathode: cuivre	Densité de courant: 25A/dm ²
Temps de dépôt: 5 mn	Surface cathodique: 10,4 cm ²
Température: 22°C	Epaisseur moyenne: 5,6 microns
Rendement: 29,2%	

Aspect du dépôt: adhérent, brillant

2)- Concentration en Cr^{III} : 0,3 ion g/l, plus KCl : 70 g/l

Anode: graphite Potentiel: 5,1V

Cathode: cuivre Densité de courant: 30A/dm²

5 Temps de dépôt: 5 mn Surface cathodique: 10 cm²

Température: 22°C Épaisseur moyenne: 5,1 microns

Rendement: 24%

Aspect du dépôt: adhérent, brillant, légèrement noir.

10 3)- Concentration en Cr^{III} : 0,35 ion g/l

Anode: graphite Potentiel: 7,4 V

Cathode: cuivre Densité de courant: 30A/dm²

Temps de dépôt: 33 mn Surface cathodique: 10 cm²

Température: 20 à 25°C Épaisseur moyenne: 50 microns

15 Rendement: 32%

Aspect du dépôt: adhérent, dense, légèrement mat.

4)- Concentration en Cr^{III} : 0,4 ion g/l

Anode: graphite Potentiel: 7 V

20 Cathode: cuivre Densité de courant: 25A/dm²

Temps de dépôt: 150 mn Surface cathodique: 10 cm²

Température: 22°C Épaisseur moyenne: 175 microns

Rendement: 29%

Aspect du dépôt: adhérent, rugueux.

25 Comme on peut le voir d'après les exemples précités,
le bain d'électrolyse permet d'utiliser une différence de
potentiel de l'ordre de 5 volts (exemple 2) et les dépôts
obtenus sont toujours d'excellente qualité, même lorsque
l'épaisseur moyenne du dépôt obtenu est bien supérieure à
30 160 micron (exemple 4).

REVENDEICATIONS

1- Bain d'électrolyse à base de chrome trivalent caractérisé en ce qu'il est constitué par une solution obtenue par réduction ménagée, par un agent réducteur tel qu'alcool, eau oxygénée, hyposulfite, anhydride sulfureux, d'acide chromique en milieu chlorhydrique.

2- Bain d'électrolyse suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu'il contient en outre des ions sulfuriques ou bromhydriques.

3- Bain d'électrolyse suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'il contient en outre un chlorure tel que NaCl, KCl, NH₄Cl, etc...

4- Bain d'électrolyse suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est utilisé avec une anode en graphite.