

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 83401350.0

(51) Int. Cl.³: **C 25 D 3/06**

(22) Date de dépôt: 30.06.83

(30) Priorité: 30.06.82 FR 8211488

(43) Date de publication de la demande:
01.02.84 Bulletin 84/5

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET
LE DEVELOPPEMENT DES METHODES ET PROCESSUS
INDUSTRIELS (ARMINES)
60, Boulevard Saint-Michel
F-75272 Paris Cédex 06(FR)

(72) Inventeur: Benaben, Patrick c/o René Tardy
42, rue Victor Hugo
F-42700 Firminy(FR)

(72) Inventeur: Tardy, René
42, rue Victor Hugo
F-42700 Firminy(FR)

(74) Mandataire: Bruder, Michel
10 rue de la Pépinière
F-75008 Paris(FR)

(54) **Bain d'électrolyse à base de chrome trivalent.**

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

Ce bain est caractérisé en ce qu'il contient un halogénure de chrome trivalent qui n'est ni complexé par un produit complexant du chrome ni accompagné par un solvant organique particulier.

Grâce à des caractéristiques simples de fonctionnement ce bain permet d'obtenir des résultats commercialement intéressants car vis à vis de la couleur, de l'épaisseur et de la dureté des dépôts obtenus très proches de ceux des bains usuels à base de chrome hexavalent et cela avec l'avantage, par rapport à ces derniers, d'avoir une vitesse et un rendement de déposition très supérieurs et des conditions d'utilisation moins toxiques et moins polluantes.

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 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 car elle présente de nombreux avantages.

En effet, pour les bains au chrome hexavalent le rendement en courant obtenu est moyen, les pertes en élément chrome sont très élevées et la haute toxicité de l'acide chromique pose un certain nombre de problèmes. Au cours des dernières années, de nombreux procédés ont tenté de remplacer le chrome hexavalent par du chrome trivalent. Le sel de chrome trivalent employé est de nature très variable, et beaucoup de procédés précisent sa méthode particulière de fabrication. Les méthodes de réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent, par des agents réducteurs organiques ou inorganiques, connues depuis fort longtemps constituent un des moyens de fabrication intéressant des sels de chrome trivalent. Cependant jusqu'à présent les sels de chrome trivalent obtenus à partir de ces différentes réductions ne peuvent être utilisés directement pour un chromage par électrodéposition : il est indispensable de transformer le sel de chrome trivalent issu de la réduction en un nouveau composé (en particulier en un complexe organique ou inorganique le plus souvent), et, pour que le chromage soit possible, d'accompagner le nouveau composé de chrome trivalent de produits jugés indispensables. Ainsi en est-il en particulier des brevets GB N° 1 144 913 et 2 086 939, FR 2 254 657, 657, 2 305 510, 2 319 721, 2 322 217, 2 335 624, 2 362 948, 2 382 521 et 2 441 003. Ceux-ci imposent la complexation du sel de chrome trivalent, l'adjonction de divers produits ou l'utilisation de bain d'électrolyse mi-aqueux mi-organiques.

Par ailleurs, pour que, industriellement, un bain à base de chrome trivalent puisse, avec profit, se substituer aux bains habituels, à base de chrome hexavalent, il lui faudrait pouvoir permettre d'effectuer :

- 5 - un chromage décoratif avec une couleur de dépôt identique à celle d'un chrome hexavalent,
- un chromage dur avec une épaisseur suffisante pour se prêter à une comparaison avec le chromage dur produit avec les bains au chrome hexavalent.

10 Des procédés décrivent l'obtention de chrome épais à partir de composés de chrome trivalent, mais, en règle générale ils imposent la séparation rigoureuse des compartiments anodique et cathodique, ce qui impose de difficiles contraintes techniques d'exploitation.

15 A première vue, seuls les brevets de chromage à base de chrome trivalent FR 2 441 003, FR 2 460 344, FR 2474 538 paraissent apporter une réponse valable, le premier pour obtenir un chrome décoratif, le deuxième un chrome épais et le troisième à la fois un chrome décoratif et un chrome
20 épais. Cependant, dans les deux premiers brevets, le chrome libéré dans le chromage provient d'un complexe de chrome trivalent et :

- dans le brevet FR 2 441 003 la concentration en chrome dans la solution d'électrodéposition doit être inférieure à 0,03 M

- dans le deuxième brevet FR 2 460 344 il est nécessaire d'effectuer un chromage en plusieurs étapes pour arriver à avoir un chrome d'une épaisseur de cinq microns.

30 Seul le brevet FR 2 474 538 apporte une réponse simple et complète aux problèmes soulevés ci-dessus.

Pour l'essentiel il porte :

1°) Sur l'utilisation d'un sulfate de chrome trivalent, non introduit dans un complexe, dans un milieu réactionnel simple, en particulier dépourvu de la présence indispensable de solvant particulier, organique ou inorganique.

35

2^o) Sur des caractéristiques particulières de fonctionnement du bain, réalisé avec ce sel de chrome trivalent, permettant d'obtenir, simplement, des résultats commercialement intéressants, car, vis-à-vis de la couleur et de l'épaisseur du chrome déposé, très proches de ceux obtenus avec les bains habituels, au chrome hexavalent.

Si un tel procédé s'est révélé donner des résultats satisfaisants, on a constaté qu'il était possible, tout en conservant l'intérêt commercial décrit au paragraphe 2^o) ci-dessus, d'étendre le domaine d'application à des bains utilisant un halogénure de chrome trivalent et, par le choix judicieux des constituants de ces bains, d'améliorer les performances obtenues.

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

Le sel de chrome trivalent obtenu :

- n'est pas inclus dans un complexe (en particulier dans tout complexe entre chrome trivalent et ions à base OH^- ou chrome hexavalent et molécule organique).

- est utilisable directement pour une opération de chromage, dès la fin de la réduction du trioxyde de chrome, sans adjonction indispensable de produits supplémentaires, en particulier d'agent complexant du chrome trivalent ou de solvant organique pour que puisse démarrer l'opération de chromage ; et que le bon fonctionnement de ce bain n'est lié qu'à la présence d'ions Cr^{3+} , d'ions halogénures, de molécules d'eau et d'ions H^+ .

La solution de trioxyde de chrome 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
5 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 cathodique supérieure à 10A/dm²;
- 10 - concentration en chrome: de 0,1 à 1 ion-gramme par litre en chrome trivalent soit 5,2 à 51,99 g/l de Cr^{3+} ;
- pH inférieur à 1,5 et voisin de 1;
- température ambiante;
- 15 - 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. Le bain est très simple à réaliser et son prix de revient est réduit. La concentra-
20 tion du bain en chrome étant faible, les pertes en chrome par entraînement mécanique sont limitées. L'absence de séparation des compartiments anodique et cathodique permet le chromage de pièces complexes. Du fait que l'on utilise du chrome trivalent les problèmes de toxicité et de traitement
25 des effluents sont réduits. Le bain d'électrolyse tolère l'interruption de courant électrique et il peut s'appliquer à différents matériaux.

Ce bain d'électrolyse permet de déposer sur des substances conductrices un dépôt de chrome décoratif de
30 couleur identique à celle obtenue par les procédés de chromage avec du chrome hexavalent, avec une concentration de la solution en chrome trivalent qui est comprise entre 0,1 et 1 ion-g/l (5,2 à 51,99 g/l de Cr^{3+}).

De même, en ce qui concerne le chrome épais, le
35 bain, selon l'invention, permet de déposer sur des substances conductrices un revêtement de chrome d'épaisseur supérieure à plusieurs dizaines de microns et même dépassant la

centaine de microns, dépôt, dense, adhérent et brillant, de dureté supérieure à mille Vickers.

Ces dépôts de chrome épais sont réalisés en une seule opération d'électrolyse sans avoir, comme indiqué
5 ci-dessus, à séparer les compartiments anodique et cathodique, et sans avoir à changer la composition du bain au cours du chromage.

Le bain selon l'invention outre l'adjonction possible de sels conducteurs, tels que NaCl, KCl, NH_4Cl tolère
10 les produits utilisés couramment en chromage pour l'amélioration des performances des bains.

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.

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

Anode: graphite

Potentiel: 7,5 V

Cathode: cuivre

Densité de courant

cathodique : 25A/dm

Temps de dépôt: 5 mn

Surface cathodique: 10,4 cm²

20

Température: 22°C

Epaisseur moyenne

Rendement: 29,2%

de chrome déposé: 5,6 microns

Vitesse de

déposition: 1,1 $\mu\text{m.mn}^{-1}$

Aspect du dépôt: adhérent, brillant

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

Anode: graphite

Potentiel: 5,1V

Cathode: cuivre

Densité de courant

Temps de dépôt: 5 mn

cathodique: 30A/dm²

30

Surface cathodique: 10 cm²

Température: 22°C

Epaisseur moyenne

Rendement: 24%

de chrome déposé: 5,1 microns

Vitesse de

déposition: 1 $\mu\text{m.mn}^{-1}$

35 Aspect du dépôt: adhérent, brillant, couleur identique à celle du chrome déposé à partir des bains au chrome hexavalent.

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

Anode: graphite Potentiel: 7,4 V

Cathode: cuivre Densité de courant:

Temps de dépôt: 33 mn cathodique: 30A/dm²

5 Surface cathodique: 10 cm²

Température: 20 à 25°C Epaisseur moyenne

Rendement: 32% de chrome déposé: 50 microns

Vitesse de

déposition: 1,5 $\mu\text{m.mn}^{-1}$

10 Aspect du dépôt: adhérent, dense, légèrement mat, couleur identique à celle du chrome déposé à partir des bains au chrome hexavalent.

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

Anode: graphite Potentiel: 7 V

15 Cathode: cuivre Densité de courant

Temps de dépôt: 150 mn cathodique: 25 A/dm²

Surface cathodique: 10 cm²

Température: 22°C Epaisseur moyenne:

Rendement: 29% de chrome déposé: 175 microns

20 Vitesse de

déposition: 1,1 $\mu\text{m.mn}^{-1}$

Aspect du dépôt: adhérent, rugueux, couleur identique à celle du chrome déposé à partir des bains au chrome hexavalent.

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 30 100 micron (exemple 4).

REVENDEICATIONS

1.- Bain d'électrolyse à base de chrome trivalent constitué par une solution aqueuse d'halogénure de chrome trivalent, caractérisé en ce que le chrome trivalent n'est pas inclus dans un complexe (en particulier dans tout com-
5 plexe entre chrome trivalent et ions à base de OH^- , ou chrome trivalent et molécules organiques), et que le bon fonctionnement de ce bain n'est lié qu'à la présence d'ions Cr^{3+} , d'ions halogénures, de molécules d'eau et d'ions H^+ .

2.- Bain d'électrolyse suivant la revendication 1,
10 obtenu par la réduction du trioxyde de chrome (CrO_3) par un agent réducteur tel que l'alcool, eau oxygénée, hyposulfite, anhydride sulfureux, en milieu chlorhydrique pouvant contenir éventuellement des ions bromhydriques ou sulfuriques, caractérisé en ce qu'il permet de réaliser l'électrolyse et
15 le dépôt de chrome immédiatement après la réduction du trioxyde de chrome, sans adjonction indispensable de produits supplémentaires en particulier d'agent complexant.

3.- Bain d'électrolyse suivant la revendication 1, permettant de déposer sur des substances conductrices, un revêtement de chrome d'épaisseur supérieure à plu-
20 sieurs dizaines de microns, caractérisé en ce qu'on peut réaliser directement un dépôt de chrome dense et adhérent en une seule opération d'électrolyse, sans avoir à séparer les compartiments anodique et cathodique et sans avoir à chan-
25 ger la composition du bain en cours de revêtement.

4.- Bain d'électrolyse selon la revendication 1 permettant d'obtenir une vitesse de déposition supérieure à $1 \mu\text{m.mn}^{-1}$ avec des densités de courant de 25 et 30 A.dm^{-2} caractérisé en ce que la densité de courant cathodique pour
30 obtenir un dépôt adhérent et brillant est supérieure à 10 A.dm^{-2} .

5.- Bain d'électrolyse selon la revendication 1, destiné à réaliser un dépôt de chrome décoratif de couleur identique à celle obtenue par les procédés de chromage avec
35 du chrome hexavalent, caractérisé en ce que la concentration en chrome trivalent de la solution est comprise entre 0,1 et 1 ion-g/l.

6.- Bain d'électrolyse selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il peut comporter en outre des quantités quelconques d'au moins un produit (sels conducteurs par exemple, ...) utilisé couramment en chromage pour l'amélioration des performances des bains.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0099793

Numéro de la demande

EP 83 40 1350

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. 7)
Y	FR-A-2 213 991 (BRITISH CHROME & CHEMICALS LTD.) * en entier *	1, 2, 6	C 25 D 3/06
D, Y	FR-A-2 474 538 (TARDY) * en entier *	1-6	
A, D	GB-A-1 144 913 (BRITISH NON-FERROUS METALS RESEARCH ASSOCIATION)		
Y	US-A-3 706 642 (BRANNAN) * colonne 2, lignes 63-72; colonne 3, lignes 1-10; colonne 5, ligne 24 *	1, 2, 3, 6	
A	US-A-2 524 803 (ILER)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 7)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 8, août 1981, page 727, no. 72414x, Columbus, Ohio, USA R.E. SOWDEN: "Reduction of a solution of sodium chromate in hydrochloric acid by methanol" & COMMUN. FAC. SCI. UNIV. ANKARA, SER. B 1980, 26(9), 61-75		C 25 D 3/06 C 25 D 3/56 C 01 G 37/04
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28-09-1983	Examineur VAN LEEUWEN R.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	