



(11) **EP 2 230 331 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
22.09.2010 Bulletin 2010/38

(51) Int Cl.:
C25D 3/62 ^(2006.01) **C25D 5/48** ^(2006.01)
C25D 5/52 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **09155762.9**

(22) Date de dépôt: **20.03.2009**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL BA RS

(72) Inventeur: **Henzirohs, Christophe
2605, Sonceboz (CH)**

(74) Mandataire: **Ravenel, Thierry Gérard Louis et al
ICB
Ingénieurs Conseils en Brevets SA
Faubourg de l'Hôpital 3
2001 Neuchâtel (CH)**

(71) Demandeur: **Universo S.A.
2301 La Chaux-de-Fonds (CH)**

(54) **Procédé galvanique de dépôt d'un revêtement de couleur anthracite et pièces métalliques munies d'un tel revêtement**

(57) L'invention concerne un procédé galvanique de dépôt d'un revêtement de couleur anthracite pour des pièces métalliques, comportant une première étape de dépôt d'un alliage or-nickel au moyen d'un bain électrolytique, **caractérisé en ce qu'il** comporte une deuxième

étape de traitement dudit alliage or-nickel au moyen d'un bain d'acide dilué, contenant un acide choisi parmi les acides chlorhydrique, fluorhydrique, phosphorique, nitrique, et sulfurique.

EP 2 230 331 A1

Description

[0001] L'invention se rapporte au domaine des procédés de dépôt de type galvanique, à partir d'une solution électrolytique. Elle concerne plus précisément un procédé de dépôt d'un revêtement de couleur anthracite pour des pièces métalliques destinées, par exemple, à l'horlogerie ou à la bijouterie.

[0002] De tels procédés galvaniques sont bien connus de l'homme de métier et largement décrits dans la littérature scientifique. On se bornera à en rappeler le principe. Un bain, appelé électrolyte, contient des espèces métalliques sous forme ionique. Une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes plongées dans l'électrolyte, de manière à provoquer une réaction de réduction des espèces métalliques ioniques au niveau de l'anode. Lorsque des pièces à traiter, disposées sur un support ou dans un panier, sont mises au potentiel de l'anode, elles se recouvrent d'un film métallique sous l'effet de la réaction de réduction.

[0003] Il existe plusieurs procédés, basés sur divers électrolytes, destinés à revêtir des pièces en métal, tel qu'en laiton, bronze, acier, or ou autre, d'une couche métallique de couleur anthracite.

[0004] L'un d'entre eux est un procédé de dépôt d'un alliage de nickel et zinc, appelé 'nickel noir', permettant l'obtention d'un dépôt d'une nuance anthracite intense. Il utilise un électrolyte contenant des espèces zinc, nickel et soufre. Bien qu'esthétiquement très performant, le procédé nickel noir n'est pas exempt d'inconvénients techniques. En premier lieu, les pièces ainsi revêtues d'un alliage nickel-zinc doivent être enduites d'une laque pour éviter l'oxydation de la couche déposée et la détérioration de la couleur anthracite. Cette étape d'application d'une laque ajoute à la complexité et au coût du procédé. De plus, elle ne convient pas à des pièces de petites tailles, dont l'aspect est dégradé par la laque. En second lieu, l'électrolyte est chimiquement instable, ce qui pose des problèmes de reproductibilité du procédé. Enfin, l'élément de support utilisé pour le posage des pièces doit être longuement décapé entre deux bains.

[0005] Deux autres procédés, connus sous l'appellation 'ruthénium noir' et 'rhodium noir', en référence aux espèces métalliques qu'ils contiennent majoritairement, sont également bien connus de l'homme de métier. Ils souffrent en partie des mêmes inconvénients que le procédé nickel noir.

[0006] Un dernier procédé, bien connu de l'homme de métier, est utilisé pour le dépôt d'un revêtement de couleur anthracite. Il s'agit du procédé appelé 'or noir', utilisant un électrolyte à base d'or et de nickel. Ce procédé ne nécessite pas de post-traitement, il est simple d'emploi et stable dans le temps. De plus, l'élément de support prévu pour le posage des pièces peut être réutilisé plusieurs fois sans être nettoyé. Bien que techniquement avantageux par rapport aux procédés nickel noir, ruthénium noir et rhodium noir, le procédé « or noir » procure un aspect analogue aux pièces traitées par les procédés

ruthénium noir et rhodium noir, la nuance anthracite obtenue étant insuffisamment soutenue.

[0007] La présente invention a pour but de remédier aux inconvénients précités, en proposant un procédé de dépôt d'un revêtement de couleur anthracite techniquement simple et procurant une nuance anthracite soutenue. Plus précisément, l'invention concerne un procédé galvanique de dépôt d'un revêtement de couleur anthracite pour des pièces métalliques, comportant une première étape de dépôt d'un alliage or-nickel au moyen d'un bain électrolytique. Selon l'invention, le procédé comprend une seconde étape de traitement dudit alliage or-nickel au moyen d'un bain d'acide dilué, contenant un acide choisi parmi les acides chlorhydrique, fluorhydrique, phosphorique, nitrique, et sulfurique.

[0008] Grâce à l'étape de traitement acide de l'alliage or-nickel, la nuance anthracite du revêtement obtenu gagne en intensité et en esthétique. Le procédé comporte une étape supplémentaire par rapport au procédé or-nickel classique, mais reste sensiblement plus simple, robuste et meilleur marché que les procédés nickel-noir, ruthénium noir et rhodium noir. Il est, en outre, adapté pour des pièces de toutes tailles.

[0009] L'invention concerne également des pièces métalliques munies d'un revêtement de couleur anthracite composé d'un alliage d'or-nickel dont la teneur en atomes nickel est comprise entre 30 et 40 pourcents.

[0010] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront plus clairement de la description détaillée qui suit d'un exemple d'exécution du procédé selon l'invention, cet exemple étant donné à titre purement illustratif et non limitatif seulement.

[0011] Le procédé galvanique de dépôt d'un revêtement de couleur anthracite pour des pièces métalliques selon l'invention, comporte classiquement une première étape de dépôt d'un alliage or-nickel au moyen d'un bain électrolytique contenant des espèces or et nickel. Les paramètres de dépôt de l'alliage or-nickel sont standard et bien connus de l'homme de métier. A titre d'exemple, on indique le mode opératoire suivant :

- Teneur en or métal : 2g/l
- Teneur en nickel métal : 5g/l
- pH électrométrique : 5.6
- Densité en degré Baumé: 11 °Bé
- Température : 55°C
- Densité de courant : 2A/dm²

[0012] Bien entendu, les paramètres susmentionnés sont donnés à titre indicatif et peuvent être modifiés en fonction du résultat souhaité. Par exemple, une augmentation de la densité de courant permet d'augmenter la vitesse de dépôt de l'alliage or-nickel.

[0013] Les pièces métalliques à traiter, par exemple des aiguilles de montres, des cadrans ou appliques pour cadrans, des boîtes ou des pièces de mouvement, sont positionnées sur un élément de support, appelé bouclard, ou disposées en vrac dans un panier. Les pièces sont en métal, tel qu'en laiton, en acier, en bronze, en or ou tout autre métal ayant les propriétés mécaniques souhaitées. Avantageusement, elles sont recouvertes d'une sous-couche d'un alliage d'or pur ou d'un alliage d'or tel que l'or-cobalt, obtenue par un procédé galvanique ou autre, d'une épaisseur d'environ 0.35 micromètre. En variante, les pièces à traiter sont en métal nu.

[0014] L'élément de support est plongé dans le bain électrolytique et mis au potentiel de l'anode. En quelques minutes, une couche d'un alliage d'or-nickel d'environ 0.6 micromètre, se dépose sur les pièces à traiter, et celles-ci prennent la couleur anthracite souhaitée. Les pièces sont ensuite rincées puis séchées. A ce stade du procédé selon l'invention, elles présentent une couleur anthracite caractéristique du procédé galvanique or-noir.

[0015] Selon l'invention, le procédé galvanique de dépôt d'un revêtement de couleur anthracite pour des pièces métalliques, comporte encore une étape de traitement de l'alliage or-nickel ainsi déposé, au moyen d'un bain d'acide dilué. Ledit bain contient un acide choisi parmi les acides sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique, phosphorique ou nitrique. La dilution est, de préférence, comprise entre 1 et 50ml/l d'acide concentré, et la température est de 20°C. Avantageusement, un produit mouillant est ajouté au bain acide.

[0016] Dans un premier mode d'exécution avantageux du procédé selon l'invention, le bain d'acide dilué contient un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique dans la fourchette de dilution indiquée précédemment. Dans un second mode d'exécution avantageux, le bain d'acide dilué contient de l'acide chlorhydrique dans la fourchette de dilution indiquée, additionné d'un sel neutralisant, le bifluorure d'ammonium, de formule chimique NH_4HF_2 . Dans un mode d'exécution particulièrement avantageux, le bain d'acide contient de l'acide chlorhydrique dilué à 10ml/l, le sel neutralisant susmentionné à raison de 50g/l et un produit mouillant à raison de 2ml/l.

[0017] Les pièces revêtues de l'alliage or-nickel à traiter sont disposées sur un support ou dans un panier, puis plongées dans un bain d'acide dilué du type décrit précédemment, pendant une durée de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes. Elles sont ensuite rincées et séchées.

[0018] Le bain d'acide dilué a pour effet d'intensifier sensiblement la nuance anthracite initiale des pièces. L'esthétique des pièces est ainsi améliorée, de façon simple et rapide, et bon marché.

[0019] Une analyse chimique de l'alliage or-nickel soumis au traitement acide, met en évidence un appauvrissement en métal nickel de l'ordre de 10 à 15 pourcents par rapport à l'alliage non traité. L'alliage or-nickel ainsi traité présente une teneur en atomes nickel comprise entre 30 et 40 pourcent, contre un pourcentage de 45

pourcents pour un alliage or-nickel tel que déposé. De plus, le nickel subsistant a été au moins partiellement oxydé par le traitement acide. Ces modifications chimiques de l'alliage or-nickel sont à l'origine du changement de couleur observé.

[0020] Ainsi a été présenté un procédé de dépôt d'un revêtement de couleur anthracite pour des pièces métalliques, techniquement simple, et procurant un résultat esthétique intéressant. Bien entendu, le procédé de dépôt selon l'invention ne se limite pas aux modes d'exécution qui viennent d'être décrits et diverses modifications et variantes simples peuvent être envisagées par l'homme du métier sans sortir du cadre de l'invention tel que défini par les revendications annexées.

Revendications

1. Procédé galvanique de dépôt d'un revêtement de couleur anthracite pour des pièces métalliques, comportant une première étape de dépôt d'un alliage or-nickel au moyen d'un bain électrolytique, **caractérisé en ce qu'il** comporte une deuxième étape de traitement dudit alliage or-nickel au moyen d'un bain d'acide dilué, contenant un acide choisi parmi les acides chlorhydrique, fluorhydrique, phosphorique, nitrique, et sulfurique.
2. Procédé galvanique de dépôt selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la dilution dudit acide est comprise entre 1 et 50ml/l d'acide concentré.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** ledit bain d'acide dilué contient un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** ledit bain d'acide dilué contient de l'acide chlorhydrique additionné de bifluorure d'ammonium.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit bain d'acide dilué contient, en outre, un produit mouillant.
6. Pièces métalliques munies d'un revêtement de couleur anthracite composé d'un alliage d'or-nickel dont la teneur en atomes nickel est comprise entre 30 et 40 pourcents.
7. Pièces métalliques selon la revendication 6, **caractérisées en ce que** le nickel est au moins partiellement oxydé.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 09 15 5762

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	EP 0 686 706 A (CITIZEN WATCH CO LTD [JP]) 13 décembre 1995 (1995-12-13)	6,7	INV. C25D3/62 C25D5/48 C25D5/52
Y	* abrégé *	6,7	
Y	* page 3, ligne 23-53 *	6,7	
Y	* page 4, ligne 39-51 *	6,7	
Y	* page 5, ligne 19-34 * * page 8, ligne 57 - page 9, ligne 4 * * exemples 1,3 *	6,7	
A	----- US 3 502 548 A (LYONS ERNEST H JR) 24 mars 1970 (1970-03-24) * colonne 11, ligne 14-26 * * colonne 3, ligne 44 - colonne 4, ligne 24 * * colonne 6, ligne 67 - colonne 7, ligne 44 * * exemples 13-16 * * revendications 1-3 *	1-7	
A	----- US 2008/261025 A1 (ABYS JOSEPH A [US] ET AL) 23 octobre 2008 (2008-10-23) * alinéas [0008], [0009], [0052] *	1-7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C25D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 26 août 2009	Examineur Haering, Christian
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	

2
EPO FORM 1503 03.02 (P/4C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 09 15 5762

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

26-08-2009

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0686706	A	13-12-1995	CN 1116434 A	07-02-1996
			DE 69419310 D1	05-08-1999
			DE 69419310 T2	16-12-1999
			WO 9518248 A1	06-07-1995
			JP 3633621 B2	30-03-2005

US 3502548	A	24-03-1970	AUCUN	

US 2008261025	A1	23-10-2008	WO 2008131206 A1	30-10-2008

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82