⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

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

2 545 841

⑳ N° d'enregistrement national :

84 07436

⑤① Int Cl³ : C 25 D 3/06.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 14 mai 1984.

③③ Priorité : US, 12 mai 1983, n°s 492 302, 492 303, 492 304.

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 46 du 16 novembre 1984.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *OMI INTERNATIONAL CORPORATION*.
— US.

⑦② Inventeur(s) : Thaddeus Walter Tomaszewski.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Novapat-Chereau.

⑤④ Electrolyte pour le dépôt de chrome trivalent et son procédé d'utilisation.

⑤⑦ On prévoit un électrolyte au chrome trivalent acide aqueux et un procédé pour le dépôt électrolytique de revêtements de chrome, comprenant un électrolyte contenant des ions chrome trivalent, un agent de transformation en complexe, des ions halogénure des ions ammonium et un agent additif comprenant un ion métallique choisi dans le groupe se composant de néodyme, d'or, d'argent, de platine, de palladium, de rhodium, d'iridium, d'osmium, de ruthénium, de rhénium, de gallium, de germanium, d'indium, de samarium, d'europium, de gadolinium, de terbium, de dysprosium, d'holmium, d'erbium, de thulium, d'ytterbium, de lutétium, de praséodyme, de scandium, d'yttrium, de lanthane, de titane, d'hafnium, d'arsenic, de sélénium, de tellure, de cérium, d'uranium et de leurs mélanges, présent en quantité suffisante pour réduire la concentration d'ions chrome hexavalent formés dans le bain à un niveau pour lequel des dépôts électrolytiques de chrome satisfaisants sont obtenus.

FR 2 545 841 - A1

D

1.

Les bains de revêtement électrolytique de chrome sont largement utilisés industriellement pour appliquer des revêtements de protection et décoratifs à des substrats métalliques. Pour la plus grande partie, les solutions
5 commerciales de revêtement de chrome utilisées jusqu'à présent emploient du chrome hexavalent provenant de composés tels que l'acide chromique, par exemple, comme source du constituant chrome. Ces solutions de revêtement électroly-
10 tique de chrome hexavalent ont été longtemps caractérisées comme ayant un pouvoir de recouvrement limité et une gazéification excessive particulièrement autour des ouvertures dans les parties revêtues, qui peuvent entraîner un re-
couvrement incomplet. Ces solutions de revêtement au chrome hexavalent sont aussi très sensibles à des interruptions
15 de courant entraînant ce qu'on appelle le "lavage blanc" du dépôt.

Par suite de ces problèmes et d'autres problèmes encore comprenant la toxicité relative du chrome hexavalent, et des problèmes associés d'évacuation de résidus, un tra-
20 vail important a été conduit durant ces dernières années

2.

pour mettre au point des électrolytes au chrome incorporant du chrome trivalent fournissant de nombreux avantages par rapport aux électrolytes au chrome hexavalent connus jusqu'à présent. Selon la présente invention, un
5 nouvel électrolyte au chrome trivalent et son procédé pour déposer des revêtements au chrome ont été découverts, selon lesquels des dépôts de chrome brillants sont produits ayant une couleur équivalente à celle obtenue à partir
10 de bains de chrome hexavalent . L'électrolyte et le procédé électrolytique en employant des densités de courant qui varient dans une large gamme sans produire la brûlure associée aux dépôts revêtus à partir de bains de revêtement de chrome
15 élimine le dégagement de brouillard ou d'odeurs nocives durant le 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
20 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 l'entraînement;
25 et l'évacuation de résidus du chrome est facilitée du fait que le chrome trivalent peut facilement être précipité à partir des solutions résiduelles par l'addition de substances alcalines afin d'élever le pH jusqu'à environ 8 ou au-dessus.

30 L'électrolyte de la présente invention incorpore en outre un ou plusieurs agents pour empêcher la formation de concentrations nocives de chrome hexavalent durant le fonctionnement du bain qui a interféré jusqu'à présent avec le dépôt électrolytique efficace de chrome à partir
35 de bains de revêtement de chrome trivalent comprenant

la réduction d'efficacité et de pouvoir de recouvrement du bain. Dans certains cas, l'accumulation de chrome hexavalent nocive s'est produite jusqu'à un point tel qu'une cessation du dépôt électrolytique de chrome s'est produite nécessitant un déversement et un remplacement de l'électrolyte. Selon une autre découverte de la présente invention, on a trouvé que l'addition d'un ou de plusieurs des agents additifs selon l'électrolyte décrit ici effectue un rajeunissement d'un électrolyte contaminé avec du chrome hexavalent en quantité excessive en rétablissant l'efficacité du revêtement et le pouvoir de projection d'un tel bain et en évitant l'étape coûteuse et prenant du temps de déversement et de remplacement de l'électrolyte.

Les avantages de la présente invention selon les aspects compositions sont atteints par l'électrolyte acide aqueux contenant, comme constituants essentielles, des quantités contrôlées de chrome trivalent, un agent de transformation en complexe présent en quantités suffisantes pour former un complexe de chrome, des ions halogénures, des ions ammonium et un agent additif comprenant des ions métalliques choisis dans le groupe se composant de néodyme, d'or, d'argent, de platine, de palladium, de rhodium, d'iridium, d'osmium, de ruthénium, de rhénium, de gallium, de germanium, d'indium, de samarium, d'europium, de gadolinium, de terbium, de dysprosium, d'holmium, d'erbium, de thulium, d'ytterbium, de lutétium, de praséodyme, de scandium, d'yttrium, de lanthane, de titane, d'hafnium, d'arsenic, de sélénium, de tellure, de cérium, d'uranium et de leurs mélanges, présent en quantité efficace pour maintenir la concentration des ions chrome hexavalent à un niveau en-dessous de celui pour lequel une efficacité optima continue et un pouvoir de projection optimum continu du bain de revêtement électrolytique sont maintenus. Plus particulièrement, l'électrolyte peut contenir en gros une concentration d'environ

4.

0,2 à environ 0,8 molaire d'ion chrome trivalent , un agent de transformation en complexe formé 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 soluble dans le bain et compatible avec le bain ou un mélange de sels des ions métalliques additifs présents à une concentration d'au moins environ 0,001 gramme par litre (g/l) jusqu'à environ 30 g/l en tant qu'agent pour réduire la quantité de chrome hexavalent formée durant le procédé de revêtement électrolytique, des ions ammonium en tant qu'agent de transformation en complexe secondaire présents suivant un rapport molaire ammonium/chrome d'environ 2,0 : 1 à environ 11 : 1, des ions halogénures, de préférences des ions chlorures et bromures présents suivant un rapport molaire halogénure/ions chrome d'environ 0,8 : 1 à environ 10 : 1; un ou une combinaison de sels solubles dans le bain pour augmenter la conductibilité du bain comprenant des sels simples compatibles d'acides forts tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux et d'ammonium où le fluoroborate de sodium comprend un sel de conductibilité préféré, et des ions hydrogène présents pour fournir un électrolyte acide ayant un pH d'environ 2,5 jusqu'à environ 5,5.

De manière facultative et préférable, l'électrolyte peut aussi contenir un agent tampon tel que l'acide borique typiquement présent à une concentration d'environ 1 molaire, un agent de mouillage présent en quantités faibles mais efficaces des types classiquement employés dans les bains de revêtement de nickel ou de chrome ainsi que des quantités efficaces contrôlées d'agents anti-mousse. En outre, le bain peut incorporer d'autres métaux dissous comme constituants facultatifs comprenant le fer, le

5.

cobalt, le nickel, le manganèse, le tungstène ou analogues dans les cas où un dépôt d'alliage de chrome est souhaité.

5 Selon les aspects procédés 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 à environ 45°C. Le substrat est chargé de manière cathodique et le chrome est déposé pour des densités de courant allant d'environ 5,0 à environ 25,0 ampères par décimètre carré (A/dm^2) en employant
10 ordinairement des anodes insolubles telles que du carbone, du titane platiné ou du platine. Le substrat, avant le revêtement de chrome, est soumis à des pré-traitements classiques et de préférence est pourvu d'un revêtement de nickel sur lequel le dépôt de chrome est appliqué.

15 Selon un autre aspect procédé de la présente invention, des électrolytes du type 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 efficaces contrôlées de l'agent additif
20 à base d'ion métallique pour réduire la concentration de chrome hexavalent à des niveaux en-dessous d'environ 400 parties par million (ppm) et de préférence en-dessous de 50 ppm pour lesquelles le revêtement de chrome efficace peut être repris.

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

Selon les aspects compositions de la présente
30 invention, l'électrolyte à base de chrome trivalent contient, en tant qu'un de ses constituants essentiels, des ions chrome trivalent dont la concentration peut aller en gros d'environ 0,2 à environ 0,8 molaire, et de préférence d'environ 0,4 à environ 0,6 molaire. On a trouvé
35 que les concentrations de chrome trivalent en-dessous

6.

d'environ 0,2 molaire fournissaient un mauvais pouvoir de projection et un mauvais recouvrement dans certains cas alors que des concentrations de plus d'environ 0,8 molaire ont entraîné dans certains cas une précipitation du
5 constituant chrome sous la forme de composés complexes. Pour cette raison, on préfère maintenir la concentration d'ion chrome trivalent dans une gamme d'environ 0,2 à environ 0,8 molaire, et de préférence d'environ 0,4 à environ 0,6 molaire. Les ions chrome trivalent peuvent être in-
10 trodus 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.

15 Un second constituant essentiel de l'électrolyte 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 complexe employé doit être suffisamment stable et lié aux
20 ions chrome pour permettre leur dépôt électrolytique ainsi que pour permettre la précipitation du chrome durant le traitement de résidu des effluents. L'agent de transformation en complexe peut comprendre les ions formiate, les ions acétate ou des mélanges des deux parmi lesquels l'ion
25 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 molaires 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'en-
30 viron 1 : 1 jusqu'à environ 3 : 1, des rapports d'environ 1,5 : 1 à environ 2 : 1 étant préférés. Les quantités excessives de l'agent de transformation en complexe tel que les ions formiate sont indésirables puisqu'on a trou-
35 vé que dans certains cas ces excès provoquaient la

précipitation du constituant chrome sous forme de composés complexes.

Un troisième constituant essentiel de l'électrolyte comprend un ou une combinaison d'agents additifs à base d'ion métallique sous la forme de sels solubles dans le bain et compatibles avec le bain présents en quantité qui varie quelque peu selon l'ion métallique spécifique ou la combinaison d'ions métalliques employée. Les concentrations larges et préférées des ions métalliques spécifiques sont présentées dans le tableau 1.

TABLEAU 1

	ION METALLIQUE	CONCENTRATION, g/l	
		GAMME LARGE	GAMME PREFEREE
15	Scandium	0,02-20	0,1-1
	Yttrium	0,025-20	0,1-1
	Lanthane	0,01-20	0,1-1
	Titane	0,01-20	0,1-1
	Hafnium	0,015-15	0,1-1
	Arsenic	0,025-10	0,1-1
	Sélénium	0,025-10	0,1-1
	Tellure	0,025-10	0,1-1
20	Cérium	0,002-10	0,05-1
	Uranium	0,003-10	0,05-1
	Or	0,004-5	0,025-2
	Argent	0,003-10	0,025-2
	Platine	0,002-10	0,025-1
	Rhodium	0,002-10	0,025-1
	Iridium	0,002-10	0,025-1
25	Osmium	0,001-10	0,02-1
	Ruthénium	0,025-10	0,1-1
	Rhénium	0,025-10	0,1-1
	Gallium	0,060-10	0,1-1
	Germanium	0,020-10	0,1-1
	Indium	0,030-10	0,05-1
	Samarium	0,020-10	0,05-1
	Europium	0,020-10	0,05-1
30	Gadolinium	0,002-10	0,05-1
	Terbium	0,002-10	0,05-1
	Dysprosium	0,002-10	0,05-1
	Holmium	0,002-10	0,05-1
	Erbium	0,002-10	0,05-1
	Thulium	0,002-10	0,05-1
	Ytterbium	0,002-10	0,05-1
35	Lutéti-um	0,002-10	0,05-1
	Praséodyme	0,002-10	0,05-1
	Néodyme	0,005-17	0,05-5
	Palladium	0,002-10	0,025-1

Des excès des agents additifs à base d'ion métallique 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 du taux de revêtement. De manière typique et préférée, les concentrations d'ion métallique sont contrôlées dans les gammes préférées présentées dans le tableau 1 qui sont satisfaisantes pour maintenir la concentration de chrome hexavalent dans l'électrolyte en-dessous d'environ 10 400 ppm, de préférence en-dessous d'environ 100 ppm, et de manière plus courante d'environ 0 jusqu'à environ 50 ppm pour laquelle l'efficacité optimale du bain est obtenue.

L'agent additif à base d'ion métallique est introduit dans l'électrolyte par n'importe lequel d'un grand nombre de sels compatibles et solubles dans le bain comprenant ceux ayant seulement une solubilité minima et dans ces cas des mélanges de ces sels sont employés pour obtenir la concentration exigée.

Par exemple, l'agent additif à base de néodyme est introduit dans l'électrolyte par n'importe lequel d'un grand nombre de sels de néodyme qui n'affectent pas défavorablement le dépôt de chrome et comprennent par exemple le trichlorure de néodyme (NdCl_3), l'acétate de néodyme $[\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, le bromate de néodyme 25 $[\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, le tribromure de néodyme (NdBr_3), l'hexahydrate de trichlorure de néodyme ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et l'octahydrate de sulfate de néodyme $[\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, ainsi que leurs mélanges.

Etant donné que les sels de chrome trivalent, 30 l'agent de transformation en complexe et les sels additifs métalliques ne fournissent pas une conductibilité adéquate du bain en eux-mêmes, on préfère incorporer encore dans l'électrolyte des quantités contrôlées de sels de conductibilité qui comprennent typiquement des 35 sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux et des acides

forts tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. L'inclusion de ces sels de conductibilité est bien connue dans la technique et leur utilisation minimise la dissipation d'énergie durant le revêtement électrolytique. Les sels de conductibilités typiques comprennent des sulfates et des chlorures de potassium et de sodium ainsi que le chlorure d'ammonium et le sulfate d'ammonium. Un sel de conductibilité particulièrement satisfaisant est l'acide fluoroborique et les sels formés de fluoroborates de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux et d'ammonium solubles dans le bain qui introduisent l'ion fluoroborate dans le bain et dont on a trouvé qu'ils renforçaient encore le dépôt de chrome. Ces additifs à base de fluoroborate sont de préférence employés pour fournir une concentration d'ion fluoroborate d'environ 4 à environ 300 g/l. Il est aussi typique d'employer les sels métalliques d'acide sulfamique et d'acide méthanesulfonique comme sels de conductibilité seuls ou en combinaison avec des sels de conductibilité minéraux. Ces sels de conductibilité ou leurs mélanges sont ordinairement employés en quantités allant jusqu'à environ 400 g/l ou plus pour obtenir la conductibilité d'électrolyte exigée et le dépôt de chrome optimum.

On a aussi observé que les ions ammonium dans l'électrolyte sont avantageux pour renforcer l'efficacité du constituant additif à base d'ion métallique afin de transformer le chrome hexavalent formé en état trivalent. Des résultats particulièrement satisfaisants sont obtenus pour des rapports molaires ion ammonium/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 de conductibilité supplémentaires.

L'efficacité de l'agent additif à base d'ion

métallique pour contrôler la formation de chrome hexavalent est aussi renforcée par la présence d'ions halogénures dans le bain parmi lesquels les ions chlorures et bromures sont préférés. L'utilisation d'une combinaison
5 d'ions chlorures et bromures inhibe également le dégagement de chlore à l'anode. Alors que l'iode peut être aussi employé sous forme de constituant d'halogénure, son prix de revient relativement supérieur et sa faible solubilité le rendent moins souhaitable que le bromure et le chlorure.
10 Généralement, les concentrations d'halogénures d'au moins environ 15 g/l se sont révélées nécessaires pour obtenir un fonctionnement entretenu efficace de l'électrolyte. Plus particulièrement, la concentration d'halogénure est contrôlée en relation avec le dépôt de chrome présent et est
15 contrôlée suivant un rapport molaire d'environ 0,8 : 1 jusqu'à environ 10 : 1, pour halogénure/chrome, un rapport molaire d'environ 2 : 1 à environ 4 : 1 étant préféré.

En plus des constituants précédents, le bain peut contenir aussi, de manière facultative mais préférable;
20 un agent tampon en quantité d'environ 0,15 molaire jusqu'à la solubilité dans le bain, les quantités allant typiquement jusqu'à environ 1 molaire. De préférence, la concentration de l'agent tampon est contrôlée entre environ 0,45 et environ 0,75 molaire calculée sous forme d'acide
25 borique. L'utilisation d'acide borique ainsi que de ses sels de métaux alcalins et d'ammonium comme agent tampon est aussi efficace pour introduire des ions borate dans l'électrolyte dont on a trouvé qu'ils amélioreraient le pouvoir de recouvrement de l'électrolyte. Selon une pratique
30 préférée, la concentration d'ions borate 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 s'élevant à 60 g/l ou plus peuvent être employées sans effet nuisible apparent.

35 Le bain incorpore en outre, comme constituant

11.

facultatif mais préféré, un agent de mouillage ou un mélange d'agent de mouillage de n'importe lequel des types classiquement employés dans les électrolytes pour le dépôt de nickel et de chrome hexavalent. Ces agents de mouillage ou ces 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, des 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 sombres tachetés 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 que des concentrations supérieures à environ 1 gramme par litre dans certains cas produisaient un dépôt voilé. En conséquence, l'agent de mouillage quand il est employé est ordinairement contrôlé à des concentrations inférieures à environ 1 g/l, des quantités d'environ 0,05 à environ 0,1 g/l étant typiques.

On prévoit aussi que l'électrolyte peut contenir d'autres métaux comprenant le fer, le manganèse et analogues à des concentrations allant 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 où l'on souhaite déposer des revêtements d'alliage de chrome. Quand le fer est employé, on préfère ordinairement maintenir la concentration du fer à des niveaux en-dessous d'environ 0,5 g/l.

L'électrolyte contient en outre une

concentration d'ion hydrogène suffisante pour rendre l'électrolyte acide. La concentration de l'ion hydrogène est largement contrôlée pour fournir un pH d'environ 2,5 jusqu'à environ 5,5 alors qu'une gamme de pH d'environ 2,8 à 3,5 est particulièrement satisfaisante. Le réglage initial de l'électrolyte jusque dans la gamme de pH désirée peut être obtenu par l'addition de n'importe quel acide ou base convenable compatible avec les constituants de bain parmi lesquels l'acide chlorhydrique ou sulfurique et/ou le carbonate d'ammonium ou de sodium ou l'ammoniac ou la soude sont préférés. Durant l'utilisation de la solution de revêtement, l'électrolyte a tendance à devenir plus acide et des réglages de pH appropriés sont effectués par l'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.

Selon les aspects procédés de la présente invention, l'électrolyte comme décrit ci-dessus est employé à une température de travail allant d'environ 15 à environ 45°C, de préférence d'environ 20 à environ 30°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 15,0 A/dm² étant plus typiques. L'électrolyte peut être employé pour revêtir le chrome sur des substrats classiques ferreux ou de nickel et sur de l'acier inoxydable ainsi que des substrats non ferreux tels que l'aluminium et le zinc. L'électrolyte peut être aussi employé pour revêtir le chrome sur des substrats de matière plastique qui ont été soumis à un pré-traitement convenable selon des techniques bien connues pour fournir un revêtement électriquement conducteur tel qu'une couche de nickel ou de cuivre. Ces matières plastiques comprennent l'ABS, une polyoléfine, du PVC (chlorure de polyvinyle), et des polymères phénol-formaldéhyde. Les pièces de

13.

travail à revêtir sont soumises à des pré-traitements classiques selon des mises en pratique de la technique antérieure et le procédé est particulièrement efficace pour déposer des revêtements de chrome sur des substrats conducteurs qui ont été soumis à un revêtement de nickel préalable.

Durant le revêtement électrolytique, les pièces de travail sont chargées de manière cathodique et le bain incorpore une anode convenable en matière qui n'affectera pas défavorablement la composition d'électrolyte et qui est compatible avec cette composition. Dans ce but, les anodes d'une matière inerte telle que du carbone, par exemple, sont préférées bien que d'autres anodes inertes en titane platiné ou en platine puissent être aussi employées. Quand un alliage chrome-fer doit être déposé, l'anode peut convenablement être formée de fer qui servira lui-même de source d'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 de l'agent additif à base d'ion métallique. Selon la composition spécifique de l'électrolyte au chrome trivalent, il peut être aussi 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 de revêtement optima. Par exemple, le produit de rajeunissement peut comprendre un concentré contenant un sel formé d'agent additif à base d'ions métalliques convenables en combinaison en outre avec des sels constitués d'halogénures, des sels d'ammonium, des borates et des sels de conductibilité comme cela peut être souhaité ou exigé. L'addition de l'agent additif à base d'ions métalliques peut être effectuée

14.

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 rétablir l'électrolyte jusqu'à un fonctionnement efficace variera selon la concentration du chrome hexavalent nocif présent et ira 5 ordinairement d'une période seulement égale à 5 minutes jusqu'à environ 2 heures ou davantage. Le traitement de rajeunissement peut aussi avantageusement employer un traitement électrolytique du bain après l'addition du produit de rajeunissement en soumettant le bain à une faible 10 densité de courant d'environ 1,0 à environ 5,0 A/dm² pendant une période d'environ 30 minutes à environ 24 heures pour effectuer un conditionnement ou ce qu'on appelle un "simulacre" du bain avant de reprendre les revêtements 15 commerciaux. La concentration des ions métalliques pour obtenir le rajeunissement peut être comprise dans les mêmes limites que celles préalablement définies pour l'électrolyte en fonctionnement.

Pour illustrer encore la composition et le procédé 20 de la présente invention, les exemples spécifiques suivants sont fournis. On comprendra que les exemples sont fournis à titre d'illustration et ne sont pas destinés à limiter la présente invention.

EXEMPLE 1

25 On prépare un électrolyte au chrome trivalent ayant une composition comme présentée ci-dessous :

	<u>INGREDIENT</u>	<u>CONCENTRATION, g/l</u>
	Cr ⁺³	22
	NH ₄ COOH	40
30	NH ₄ Cl	150
	NaBF ₄	50
	H ₃ BO ₃	50
	Ions Nd	0,05
	Produit tensio-actif	0,1
35	La séquence particulière d'addition des	

15.

constituants du bain durant la constitution du bain n'est pas critique pour obtenir la performance satisfaisante. Les ions chrome trivalent sont introduits sous la forme de sulfate de chrome. Les ions néodyme sont introduits sous forme de trichlorure de néodyme. Le produit tensio-actif employé comprend un mélange d'ester dihexylique de sel de sodium d'acide sulfosuccinique et de dérivé de sulfate de sodium de 2-éthyl-1-hexanol. La température de fonctionnement de l'électrolyte est de 21-27°C pour les densités de courant cathodique d'environ 10,0 à environ 25,0 A/dm² et une densité de courant anodique d'environ 5,0 A/dm². L'électrolyte est employé en utilisant une anode au graphite pour un rapport anode/cathode d'environ 2 : 1. Le bain de revêtement électrolytique est mis en fonctionnement en utilisant une agitation modérée par l'air et/ou mécanique. On a trouvé avantageux de soumettre le bain à un pré-conditionnement électrolytique pour une faible densité de courant, par exemple environ 1,0 à environ 5,0 A/dm² pendant une période allant jusqu'à environ 24 heures pour obtenir une performance du revêtement satisfaisante pour des densités de courant de fonctionnement normales supérieures.

L'électrolyte employé dans les conditions précédentes a produit un dépôt de chrome totalement brillant et uniforme ayant un recouvrement bon à excellent, les gammes de densités de courant employées comprenant un bon recouvrement dans les zones à évidements profonds des panneaux du type en J employés pour le revêtement expérimental.

30

EXEMPLE 2

Cet exemple montre bien l'efficacité du composé de néodyme pour rajeunir les électrolytes au chrome trivalent qui ont été rendus inacceptables ou inopérants par suite d'une augmentation de la concentration de chrome hexavalent jusqu'à un niveau indésirable. On a trouvé par

35

16.

expérience que l'accumulation progressive de concentra-
 tion de chrome hexavalent produira éventuellement un saut
 du revêtement de chrome et entraînera finalement l'empê-
 chement de tout dépôt de revêtement de chrome. Ces tests
 5 employant des électrolytes typiques au chrome trivalent
 auxquels du chrome hexavalent est intentionnellement ajou-
 té ont mis en évidence le fait qu'une concentration d'en-
 viron 0,47 g/l de chrome hexavalent entraîne un revête-
 ment de dépôts ayant de grands emplacements de revêtement
 10 de chrome foncé et des surfaces plus petites qui sont tota-
 lement non revêtues. Lorsque la concentration de chrome hexa-
 valent est en outre augmentée jusqu'à environ 0,55 g/l se-
 lon ces tests, un dépôt ultérieur de chrome sur le subs-
 trat est complètement empêché. La concentration de chrome
 15 hexavalent pour laquelle le revêtement cesse variera quelque
 peu selon la composition spécifique de l'électrolyte.

Pour démontrer un rajeunissement de l'électrolyte
 contaminé par du chrome hexavalent, un bain au chrome tri-
 valent est préparé ayant la composition suivante :

20	<u>INGREDIENT</u>	<u>CONCENTRATION, g/l</u>
	Fluoroborate de sodium	110
	Chlorure d'ammonium	90
	Acide borique	50
	Formiate d'ammonium	50
25	Ions Cr ⁺³	26
	Produit tensio-actif	0,1

Le bain est réglé à un pH entre environ 3,5 et
 4,0 à une température d'environ 21°C à environ 27°C. Des
 panneaux expérimentaux revêtus de nickel en forme de S
 30 sont revêtus dans le bain pour une densité de courant
 d'environ 10,0 A/dm². Après chaque essai expérimental, la
 concentration des ions chrome hexavalent est augmentée
 de sensiblement 0 dans le bain d'origine par incréments
 d'environ 0,1 g/l par l'addition d'acide chromique. Aucun ef-
 35 fet nocif dans le revêtement de chrome des panneaux

17.

expérimentaux n'a été observé dans toute la gamme de concentrations de chrome hexavalent de 0,1 jusqu'à 0,4 g/l. 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 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 jusqu'à présent de pratique courante de déverser le bain contenant du chrome hexavalent en quantité élevée nécessitant une constitution d'un nouveau bain, ce qui fournit une opération coûteuse et prenant du temps.

Pour bien montrer les aspects rajeunissement de la présente invention, des ions néodyme 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 panneaux expérimentaux a été repris dans les conditions comme décrit préalablement.

L'addition initiale de 0,55 g/l d'ions néodyme au bain contaminé avec 0,55 g/l d'ions chrome hexavalent entraînait un rétablissement de l'efficacité du bain de 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.

EXEMPLE 3

Un électrolyte au chrome trivalent fondamental est préparé ayant une composition comme présentée ci-dessous:

<u>INGREDIENT</u>	<u>CONCENTRATION, g/l</u>
Cr ⁺³	22
NH ₄ COOH	40
NH ₄ Cl	150
NaBF ₄	50

18.

H_3BO_3	50
Produit tensio-actif	0,1

Les ions chrome trivalent sont introduits sous la forme de sulfate de chrome. Le produit tensio-actif employé comprend un mélange d'ester dihexylique de sel de sodium d'acide sulfosuccinique et de dérivé de sulfate de sodium de 2-éthyl-1-hexanol. A l'électrolyte au chrome trivalent fondamental précédent, des quantités contrôlées des ions métalliques réducteurs sont ajoutées selon les exemples 4 à 26 et 28 à 37.

EXEMPLE 4

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, 0,05 g/l d'ions or sont ajoutés sous la forme de chlorure d'or ($AuCl_3$). Les ions or peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés d'or à titre de variante, satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain, comprenant du bromure d'or ($AuBr_3$), de l'iodure d'or (AuI) ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 5

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, 0,05 g/l d'ions argent sont ajoutés sous la forme d'acétate d'argent [$Ag(C_2H_3O_2)$]. Les ions argent peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés d'argent à titre de variante satisfaisants solubles et compatibles comprenant le tétraborate d'argent ($Ag_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$), le chlorate d'argent ($AgClO_3$), le perchlorate d'argent ($AgClO_4$), le fluogallate d'argent [$Ag_3(GAF_6) \cdot 10H_2O$], le fluorure d'argent (AgF), le fluosilicate d'argent ($Ag_2SiF_6 \cdot 4H_2O$) ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 6

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions platine sous la forme de chlorure de platine ($PtCl_4$). Les ions platine peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de platine à titre de variante satisfaisants, solubles

dans le bain et compatibles avec le bain comprenant le trichlorure de platine (PtCl_3), le pentahydrate de tétrachlorure de platine ($\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), le tétrafluorure de platine (PtF_4), le sulfate de platine [$\text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] ainsi
5 que leurs mélanges.

EXEMPLE 7

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions palladium sous la forme de chlorure de palladium (PdCl_2). Les ions palladium peuvent
10 être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de palladium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant le dihydrate de chlorure de palladium ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le difluorure de palladium (PdF_2), le sulfate de palladium
15 ($\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 8

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions rhodium sous la forme de trihydrate de chlorure de rhodium ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Les ions
20 rhodium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de rhodium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant l'hydrate de sulfate de rhodium
[$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$], le sulfite de rhodium [$\text{Rh}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]
25 ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 9

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions iridium sous la forme de tétrachlorure d'iridium (IrCl_4). Les ions iridium peuvent
30 être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés d'iridium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant le tribromure d'iridium ($\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), le tétrabromure d'iridium (IrBr_4), le dichlorure d'iridium (IrCl_2), le triiodure
35 d'iridium (IrI_3), le sulfate d'iridium

[Ir₂(SO₄)₃.XH₂O] ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 10

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exem-
ple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions osmium sous la forme
5 de trichlorure d'osmium (OsCl₃). Les ions osmium peuvent
être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des com-
posés d'osmium à titre de variante satisfaisants, solu-
bles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant
le trihydrate de trichlorure d'osmium (OsCl₃.3H₂O), le
10 tétrachlorure d'osmium (OsCl₄), l'octafluorure d'osmium
(OsF₈), le tétraoxyde d'osmium (OsO₄) ainsi que leurs
mélanges.

EXEMPLE 11

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exem-
15 ple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions ruthénium sous la forme
de trihydrate de chlorure de ruthénium (RuCl₃.3H₂O). Les
ions ruthénium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte
en employant des composés de ruthénium à titre de varian-
te satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec
20 le bain comprenant le tétrachlorure de ruthénium
(RuCl₄.5H₂O), l'hydroxyde de ruthénium [Ru(OH)₃], le
tétroxyde de ruthénium (RuO₄) ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 12

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exem-
25 ple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions rhénium sous la forme
de trichlorure de rhénium (ReCl₃). Les ions rhénium peu-
vent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des
composés de rhénium à titre de variante, satisfaisants,
solubles dans le bain et compatibles avec le bain compre-
30 nant l'heptoxyde de rhénium (Re₂O₇), le tétrachlorure
de rhénium (ReCl₄), l'hexachlorure de rhénium (ReCl₆),
l'hexafluorure de rhénium (ReF₆) ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 13

A l'électrolyte au chrome trivalent de
35 l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions gallium sous la

21.

forme de trichlorure de gallium (GaCl_3). Les ions gallium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant les composés de gallium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant l'acétate de gallium [$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$], le tribromure de gallium (GaBr_3), le perchlorate de gallium [$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], l'oxalate de gallium [$\text{Ga}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], le sélénate de gallium [$\text{Ga}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$], le sulfate de gallium [$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$], l'hydrate de sulfate de gallium [$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$] ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 14

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions germanium sous la forme de chlorure de germanium (GeCl_4). Les ions germanium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de germanium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant le difluorure de germanium (GeF_2), le tétrafluorure de germanium ($\text{GeF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), le diiodure de germanium (GeI_2), le tétraiodure de germanium (GeI_4), le bioxyde de germanium (GeO_2) ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 15

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions indium sous la forme de chlorure d'indium (InCl_3). Les ions indium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés d'indium satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant le tribromure d'indium (InBr_3), le perchlorate d'indium [$\text{In}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$], le fluorure d'indium ($\text{InF}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$), le séléniate d'indium [$\text{In}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$], le sulfate d'indium [$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$], le nonahydrate de sulfate d'indium [$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], le sulfate diacide d'indium [$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 16

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple

22.

3, on ajoute 0,05 g/l d'ions samarium sous la forme d'hexahydrate de chlorure de samarium ($\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Les ions samarium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de samarium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant l'acétate de samarium [$\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], le bromate de samarium [$\text{Sm}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], le chlorure de samarium (SmCl_3), le sulfate de samarium [$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$], ainsi que leurs mélanges.

10 EXEMPLE 17

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions europium sous la forme d'octahydrate de sulfate d'euporium [$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]. Les ions europium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés d'euporium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 18

20 A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions gadolinium sous la forme d'hexahydrate de chlorure de gadolinium ($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Les ions gadolinium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de gadolinium à titre de variante, satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant l'acétate de gadolinium [$\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], le bromure de gadolinium [$\text{GdBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], le chlorure de gadolinium (GdCl_3), l'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3), le séléniate de gadolinium [$\text{Gd}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$], le sulfate de gadolinium [$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$], l'octahydrate de sulfate de gadolinium [$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 19

35 A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions terbium sous la forme d'hexahydrate de trichlorure de terbium ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Les ions terbium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de terbium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant le chlorure de terbium ($TbCl_3$), l'oxyde de terbium (Tb_2O_3), le sulfate de terbium [$Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$] ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 20

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions dysprosium sous la forme de trichlorure de dysprosium ($DyCl_3$). Les ions dysprosium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de dysprosium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain, comprenant l'acétate de dysprosium [$Dy(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$], le bromate de dysprosium [$Dy(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$], l'oxyde de dysprosium (Dy_2O_3), le séléniate de dysprosium [$Dy_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$], le sulfate de dysprosium [$Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$] ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 21

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions holmium sous la forme d'hexahydrate de trichlorure d'holmium ($HoCl_3 \cdot 6H_2O$). Les ions holmium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés d'holmium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 22

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions erbium sous la forme d'hexahydrate de trichlorure d'erbium ($ErCl_3 \cdot 6H_2O$). Les ions erbium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés d'erbium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant le sulfate d'erbium [$Er_2(SO_4)_3$], l'octahydrate de sulfate d'erbium [$Er_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$] ainsi que

leurs mélanges.

EXEMPLE 23

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions thulium sous la forme de trichlorure de thulium (TmCl_3). Les ions thulium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de thulium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 24

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions ytterbium sous la forme d'hexahydrate de trichlorure d'ytterbium ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Les ions ytterbium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés d'ytterbium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain, comprenant l'acétate d'ytterbium [$\text{Yb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], le sulfate d'ytterbium [$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$], l'octahydrate de sulfate d'ytterbium [$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 25

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions lutétium sous la forme d'octahydrate de sulfate de lutétium [$\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]. Les ions lutétium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de lutétium à titre de variante, satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 26

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions praséodyme sous la forme d'octahydrate de sulfate de praséodyme [$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]. Les ions praséodyme peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de praséodyme à titre de variante, satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain, comprenant l'acétate de praséodyme

25.

[Pr(C₂H₃O₂)₃.3H₂O], le bromate de praséodyme
[Pr(BrO₃)₃.9H₂O], le chlorure de praséodyme (PrCl₃), l'heptahydrate de
chlorure de praséodyme (PrCl₃.7H₂O), le séléniate de pra-
séodyme [Pr₂(SeO₄)₃], le sulfate de praséodyme [Pr₂(SO₄)₃],
5 le pentahydrate de sulfate de praséodyme
[Pr₂(SO₄)₃.5H₂O] ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 27

Cet exemple montre bien l'efficacité des agents
réducteurs à base d'ions métallique pour rajeunir les élec-
10 trolytes au chrome trivalent qui ont été rendus inaccepta-
bles ou inopérants par suite d'une augmentation de la con-
centration de chrome hexavalent jusqu'à un niveau indési-
rable. On a trouvé par l'expérience que l'accumulation
progressive de la concentration de chrome hexavalent pro-
15 duira éventuellement un saut du revêtement de chrome
et entraînera finalement l'empêchement de tout dépôt de
revêtement de chrome. Ces tests employant les électroly-
tes typiques au chrome trivalent auxquels on ajoute inten-
tionnellement du chrome hexavalent ont mis en évidence le
20 fait qu'une concentration d'environ 0,47 g/l de chrome he-
xavalent entraîne un revêtement de dépôts ayant de gran-
des surfaces de revêtement de chrome foncé et des surfa-
ces plus petites qui sont totalement non revêtues. Lors-
que la concentration de chrome hexavalent est encore aug-
25 mentée jusqu'à environ 0,55 g/l selon ces tests, un autre
dépôt de chrome sur le substrat est complètement empêché.
La concentration de chrome hexavalent pour laquelle le
revêtement cesse variera quelque peu selon la composi-
tion spécifique de l'électrolyte.

30 Pour démontrer encore un rajeunissement de
l'électrolyte contaminé par du chrome hexavalent, un
bain au chrome trivalent est préparé ayant la composi-
tions suivante :

26.

	<u>INGREDIENT</u>	<u>CONCENTRATION, g/l</u>
	Fluoroborate de sodium	110
	Chlorure d'ammonium	90
	Acide borique	50
5	Formiate d'ammonium	50
	Ions Cr ⁺³	26
	Produit tensio-actif	0,1

Le bain est réglé jusqu'à un pH entre environ 3,5 et 4,0 à une température d'environ 21°C à environ 27°C.

10 Des panneaux expérimentaux revêtus de nickel en forme de S sont revêtus dans le bain sous une densité de courant d'environ 10,0 A/dm². Après chaque essai expérimental, la concentration d'ions chrome hexavalent est augmentée sensiblement de 0 dans le bain d'origine par incréments

15 d'environ 0,1 g/l par l'addition d'acide chromique. Aucun effet nocif sur le revêtement de chrome des panneaux expérimentaux n'a été observé dans toutes les gammes de concentrations de chrome hexavalent de 0,1 jusqu'à 0,4 g/l. Cependant, lorsque la concentration de chrome hexavalent a été

20 augmentée au-dessus de 0,4 g/l, de grands dépôts de chrome foncé avec des surfaces petites dépourvues de tout dépôt de chrome ont été observés sur les panneaux expérimentaux. Lorsque la concentration de chrome hexavalent a atteint un niveau de 0,55 g/l, aucun autre dépôt de chrome ne pouvait

25 être revêtu sur le panneau expérimental.

Dans ces circonstances, il a été précédemment de pratique courante de déverser le bain contenant du chrome hexavalent en quantité élevée nécessitant une constitution d'un nouveau bain, ce qui constitue une opération

30 coûteuse et prenant du temps.

Pour bien montrer les aspects rajeunissement de la présente invention, des ions métalliques réducteurs comme décrit dans les exemples 4 à 26 ont été ajoutés par incréments d'environ 0,55 g/l au bain contenant

35 0,55 g/l d'ions chrome hexavalent et un revêtement des

panneaux expérimentaux a été repris dans les conditions comme décrit préalablement.

Dans chaque cas, l'addition initiale de 0,55 g/l d'ions métalliques réducteurs individuels au bain contaminé avec 0,55 g/l d'ions chrome hexavalent entraînait un rétablissement de l'efficacité du bain de revêtement de chrome produisant un bon dépôt de chrome à bonne couleur et à bon recouvrement bien que les ions chrome hexavalent soient encore détectés comme étant présents dans le bain.

10

EXEMPLE 28

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions scandium sous la forme d'hexahydrate de trichlorure de scandium ($\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Les ions scandium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de scandium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain, comprenant le chlorure de scandium (ScCl_3), le sulfate de scandium [$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$], le pentahydrate de sulfate de scandium [$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], l'hexahydrate de sulfate de scandium [$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ainsi que leurs mélanges.

15

20

EXEMPLE 29

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions yttrium sous la forme d'hexahydrate de trichlorure d'yttrium ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Les ions yttrium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés d'yttrium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant l'acétate d'yttrium [$\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], le bromate d'yttrium [$\text{Y}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], le bromure d'yttrium (YBr_3), le nonahydrate de bromure d'yttrium ($\text{YBr}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), le chlorure d'yttrium (YCl_3), le monohydrate de chlorure d'yttrium ($\text{YCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), l'iodure d'yttrium (YI_3), l'oxalate d'yttrium [$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3), le sulfate d'yttrium [$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$], l'octahydrate de sulfate

25

30

d'yttrium $[Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O]$ ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 30

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions lanthane sous la forme d'heptahydrate de trichlorure de lanthane ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$). Les ions lanthane peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de lanthane à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant l'acétate de lanthane $[La(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1/2 H_2O]$, le bromate de lanthane $[La(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, le bromure de lanthane ($LaBr_3 \cdot 7H_2O$), le carbonate de lanthane $[La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O]$, le chlorure de lanthane ($LaCl_3$), l'hydroxyde de lanthane $[La(OH)_3]$, l'iodate de lanthane $[La(IO_3)_3]$, le molybdate de lanthane $[La(MoO_4)_3]$, l'oxyde de lanthane (La_2O_3), le sulfate de lanthane $[La_2(SO_4)_3]$, le nonahydrate de sulfate de lanthane $[La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O]$ ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 31

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions titane sous la forme du trichlorure de titane ($TiCl_3$). Les ions titane peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de titane à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant le tribromure de titane ($TiBr_3 \cdot 6H_2O$), le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$), le trifluorure de titane (TiF_3), le tétrafluorure de titane (TiF_4), l'iodure de titane (TiI_4), l'oxalate de titane $[Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O]$, le bioxyde de titane ($TiO_2 \cdot xH_2O$) ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 32

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions hafnium sous la forme d'octahydrate d'oxychlorure d'hafnium ($HfOCl_2 \cdot 8H_2O$). Les ions hafnium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de hafnium à titre de variante

satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain et leurs mélanges.

EXEMPLE 33

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple
5 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions arsenic sous la forme d'oxyde d'arsenic (As_2O_5). Les ions arsenic peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés d'arsenic à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant le pentafluorure d'arsenic (AsF_5), le trioxyde d'arsenic (As_2O_3) ainsi que leurs mélanges.
10

EXEMPLE 34

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple
15 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions sélénium sous la forme de séléniate de sodium (Na_2SeO_4). Les ions sélénium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de sélénium à titre de variante satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant l'hydrate de séléniate de sodium ($\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), le sélénite de sodium ($\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), le bioxyde de sélénium (SeO_2),
20 le séléniate de potassium (K_2SeO_4), le sélénite de potassium (K_2SeO_3) ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 35

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple
25 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions tellure sous la forme de dihydrate d'oxyde de tellure et de sodium ($\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les ions tellure peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de tellure à titre de variante, satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant l'orthotellurate de potassium ($\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), le tellurure de potassium (K_2Te),
30 le tellurite de potassium (K_2TeO_3), l'orthotellurate de sodium ($\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$), le tellurite de sodium (Na_2TeO_3) ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 36

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions cérium sous la forme de sulfate de cérium $(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3)$. Les ions cérium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés de cérium à titre de variante, satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant l'acétate de cérium $[\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$, le bromate de cérium $[\text{Ce}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, le carbonate de cérium $[\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, le chlorure de cérium (CeCl_3) , l'iodure de cérium $[\text{CeI}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, le molybdate de cérium $[\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3]$, le séléniate de cérium $[\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3]$, le tétrahydrate de sulfate de cérium $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, l'octahydrate de sulfate de cérium $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, le nonahydrate de sulfate de cérium $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ainsi que leurs mélanges.

EXEMPLE 37

A l'électrolyte au chrome trivalent de l'exemple 3, on ajoute 0,05 g/l d'ions uranium sous la forme d'hydrate d'oxysulfate d'uranium $(\text{UO}_2(\text{SO}_4) \cdot 3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O})$. Les ions uranium peuvent être aussi ajoutés à l'électrolyte en employant des composés d'uranium à titre de variante, satisfaisants, solubles dans le bain et compatibles avec le bain comprenant le tribromure d'uranium (UBr_3) , le tétrabromure d'uranium (UBr_5) , le trichlorure d'uranium (UCl_3) , le tétrachlorure d'uranium (UCl_4) , le tétraiodure d'uranium (UI_4) , l'acétate d'uranyle $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, le bromure d'uranyle (UO_2Br_2) , le chlorure d'uranyle (UO_2Cl_2) , le formiate d'uranyle $[\text{UO}_2(\text{CHO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, l'iodate d'uranyle $[\text{UO}_2(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, l'oxalate d'uranyle $[\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, l'heptahydrate de sulfate d'uranyle $(2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ ainsi que leurs mélanges.

Les électrolytes des exemples 4 à 26 et 28 à 37 ont été employés à une température de travail d'environ 21 à environ 27°C pour des densités de courant cathodique d'environ 10,0 à environ 25,0 A/dm² et pour une

densité de courant anodique d'environ 5,0 A/dm². L'électrolyte est employé en utilisant une anode en graphite et 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. Dans chaque cas, on a trouvé avantageux de soumettre le bain à un pré-conditionnement électrolytique à une faible densité de courant, par exemple environ 1,0 à environ 5,0 A/dm² pendant une période allant environ jusqu'à 24 heures pour obtenir une performance de revêtement satisfaisante pour les densités de courant de travail normales supérieures.

Les électrolytes incorporant les ions métalliques additifs selon les exemples 4-26 et 28-37 dans les conditions opératoires précédentes produisent des dépôts de chrome totalement brillants et uniformes ayant un recouvrement bon à excellent dans les gammes de densités de courant employées comprenant un bon recouvrement dans les surfaces d'évidement profonds des panneaux du type en J employés pour le revêtement expérimental.

EXEMPLE 38

Cet exemple montre bien l'efficacité des agents additifs à base d'ions métalliques pour rajeunir les électrolytes au chrome trivalent qui ont été rendus inacceptables ou inopérants par suite d'une augmentation de la concentration de chrome hexavalent jusqu'à un niveau indésirable. On a trouvé par expérience que l'accumulation progressive de la concentration de chrome hexavalent produira éventuellement un saut du revêtement de chrome et entraînera finalement l'empêchement de tout dépôt de revêtement de chrome. Ces tests employant des électrolytes typiques au chrome trivalent auquel 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 le revêtement de dépôts ayant de grandes zones de revêtement de chrome foncé et des surfaces plus

petites qui sont totalement non revêtues. Lorsque la concentration de chrome hexavalent est encore augmentée jusqu'à environ 0,55 g/l selon ces tests, un autre dépôt de chrome sur le substrat est complètement empêché. La concentration de chrome hexavalent pour laquelle le revêtement
 5 cesse variera quelque peu selon la composition spécifique de l'électrolyte.

Pour bien montrer un rajeunissement d'un électrolyte contaminé par du chrome hexavalent, un bain au chrome trivalent est préparé ayant la composition suivante :
 10

	<u>INGREDIENT</u>	<u>CONCENTRATION, g/l</u>
	Fluoroborate de sodium	110
	Chlorure d'ammonium	90
	Acide borique	50
15	Formiate d'ammonium	50
	Ions Cr ⁺³	26
	Produit tensio-actif	0,1

Le bain est réglé à un pH entre environ 3,5 et 4,0 à une température d'environ 21°C à environ 27°C. Les panneaux expérimentaux revêtus de nickel en forme de S sont revêtus dans le bain pour une densité de courant d'environ 10,0 A/dm². Après chaque essai expérimental, la concentration des ions chrome hexavalent est augmentée sensiblement de 0 dans le bain d'origine par incréments d'environ
 20 0,1 g/l par addition d'acide chromique. Aucun effet nocif dans le revêtement de chrome des panneaux expérimentaux n'a été observé dans toute la gamme de concentrations de chrome hexavalent de 0,1 jusqu'à 0,4 g/l. Cependant, lorsque la concentration du chrome hexavalent a été augmentée au-
 25 dessus de 0,4 g/l, de grands dépôts de chrome foncé avec de petites surfaces dépourvues de tout dépôt de chrome ont été observés sur les panneaux expérimentaux. Lorsque la concentration de chrome hexavalent a atteint un niveau de 0,55 g/l aucun autre dépôt de chrome ne pouvait être re-
 30 vêtu sur le panneau expérimental.

Dans ces circonstances, il a été jusqu'à présent de pratique courante de déverser le bain contenant des concentrations élevées de chrome hexavalent nécessitant une constitution d'un nouveau bain, ce qui constitue
5 une opération coûteuse et prenant du temps.

Pour bien montrer les aspects rajéunissement de la présente invention, des ions métalliques additifs comme décrits dans les exemples 28 à 37 ont été ajoutés par incréments d'environ 0,55 g/l au bain contenant
10 0,55 g/l d'ions chrome hexavalent et un revêtement des panneaux expérimentaux a été repris dans des conditions comme préalablement décrit .

Dans chaque cas, l'addition initiale de 0,55 g/l des ions métalliques additifs individuels au bain
15 contaminé avec 0,55 g/l d'ions chrome hexavalent entraînait un rétablissement de l'efficacité du bain de 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
20 dans le bain.

L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en unités métriques.

25 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 qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDEICATIONS

1 - Electrolyte au chrome trivalent acide aqueux, 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 halogénure des ions ammonium, des ions hydrogènes pour fournir un pH du côté acide, et un agent additif comprenant un ion métallique choisi dans le groupe se composant de néodyme, d'or, d'argent, de platine, de palladium,
10 de rhodium, d'iridium, d'osmium, de ruthénium, de rhénium, de gallium, de germanium, d'indium, de samarium, d'euro-
pium, de gadolinium, de terbium, de dysprosium, d'holmium, d'erbium, de thulium, d'ytterbium, de lutétium, de praséodyme, de scandium, d'yttrium, de lanthane, de titane, d'haf-
15 nium, d'arsenic, de sélénium, de tellure, de cérium, d'uranium et de leurs mélanges, présent en quantité efficace pour maintenir la concentration d'ions chrome hexavalent à un niveau pour lequel des dépôts électrolytiques de chrome satisfaisants sont obtenus.

20 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 molaire.

25 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 molaire.

30 4 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de transformation en complexe est présent suivant un rapport molaire agent de transformation en complexe/ions chrome d'environ 1 : 1 jusqu'à environ 3 : 1.

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

35 6 - Electrolyte selon la revendication 1,

35.

caractérisé en ce que les ions ammonium sont présents en quantité pour fournir un rapport molaire ions ammonium/ions chrome allant d'environ 2,0 : 1 à environ 11 : 1.

5 7 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions ammonium sont présents en quantité pour fournir un rapport molaire ions ammonium/ions chrome allant d'environ 3 : 1 à environ 7 : 1.

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

15 9 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions halogénures sont présents en quantité pour fournir un rapport molaire ions halogénures/ions chrome d'environ 2 : 1 à environ 4 : 1.

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

20 11 - Electrolyte selon la revendication 10, caractérisé en ce que les sels de conductibilité sont présents en quantité allant jusqu'à environ 400 g/l.

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

25 13 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en outre un produit tensioactif.

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

30 15 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent additif à base d'ion métallique comprend un ion métallique choisi dans le groupe se composant de scandium présent en quantité d'environ 0,02 à environ 20 g/l, d'yttrium présent en quantité d'environ
35 0,025 à environ 20 g/l, de lanthane présent en quantité

d'environ 0,01 à environ 20 g/l, de titane présent en quantité d'environ 0,01 à environ 20 g/l, d'hafnium présent en quantité d'environ 0,015 à environ 15 g/l, d'arsenic présent en quantité d'environ 0,025 à environ 10 g/l, de sélénium présent en quantité d'environ 0,025 à environ 10 g/l, de tellure présent en quantité d'environ 0,025 à environ 10 g/l, de cérium présent en quantité d'environ 0,002 à environ 10 g/l, d'uranium présent en quantité d'environ 0,003 à environ 10 g/l et de leurs mélanges.

16 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent additif à base d'ion métallique comprend un ion métallique choisi dans le groupe se composant de scandium présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, d'yttrium présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, de lanthane présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, de titane présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, d'hafnium présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, d'arsenic présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, de sélénium présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, de tellure présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, de cérium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, d'uranium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l et de leurs mélanges.

17 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent additif à base d'ion métallique comprend des ions néodyme présent en quantité d'environ 0,005 à environ 17 g/l.

18 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent additif à base d'ion métallique comprend des ions néodyme présents en quantité d'environ 0,05 à environ 5 g/l.

19 - Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent additif métallique comprend un ion métallique choisi dans le groupe se composant d'or

présent en quantité d'environ 0,004 à environ 5 g/l,
d'argent présent en quantité d'environ 0,003 à environ
10 g/l, de platine présent en quantité d'environ 0,002 à
environ 10 g/l, de palladium présent en quantité d'environ
5 0,002 à environ 10 g/l, de rhodium présent en quantité
d'environ 0,002 à environ 10 g/l, d'iridium présent en quan-
tité d'environ 0,002 à environ 10 g/l, d'osmium présent en
quantité d'environ 0,001 à environ 10 g/l, de ruthénium
présent en quantité d'environ 0,025 à environ 10 g/l, de
10 rhénium présent en quantité d'environ 0,025 à environ 10 g/l,
de gallium présent en quantité d'environ 0,060 à environ
10 g/l, de germanium présent en quantité d'environ 0,020
à environ 10 g/l, d'indium présent en quantité d'environ
0,030 à environ 10 g/l, de samarium présent en quantité
15 d'environ 0,020 à environ 10 g/l, d'euporium présent en
quantité d'environ 0,020 à environ 10 g/l, de gadolinium
présent en quantité d'environ 0,002 à environ 10 g/l, de
terbium présent en quantité d'environ 0,002 à environ
10 g/l, de dysprosium présent en quantité d'environ 0,002
20 à environ 10 g/l, d'holmium présent en quantité d'environ
0,002 à environ 10 g/l, d'erbium présent en quantité d'en-
viron 0,002 à environ 10 g/l, de thulium présent en quantité
d'environ 0,002 à environ 10 g/l, d'ytterbium présent en
quantité d'environ 0,002 à environ 10 g/l, de lutétium
25 présent en quantité d'environ 0,002 à environ 10 g/l,
de praséodyme présent en quantité d'environ 0,002 à environ
10 g/l et leurs mélanges.

20 - Electrolyte selon la revendication 1, caracté-
risé en ce que l'agent additif à base d'ion métallique
30 comprend un ion métallique choisi dans le groupe se compo-
sant d'or présent en quantité d'environ 0,025 à environ
2 g/l, d'argent présent en quantité d'environ 0,025 à en-
viron 2 g/l, de platine présent en quantité d'environ
0,025 à environ 1 g/l, de palladium présent en quantité
d'environ 0,025 à environ 1 g/l, de rhodium présent en
35 d'environ 0,025 à environ 1 g/l, de rhodium présent en

quantité d'environ 0,025 à environ 1 g/l, d'iridium présent en quantité d'environ 0,025 à environ 1 g/l, d'osmium présent en quantité d'environ 0,02 à environ 1 g/l, de ruthénium présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, de rhénium présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, de gallium présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, de germanium présent en quantité d'environ 0,1 à environ 1 g/l, d'indium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, de samarium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, d'europium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, de gadolinium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, de terbium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, de dysprosium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, d'holmium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, d'erbium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, de thulium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, d'ytterbium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, de lutétium présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l, de praséodyme présent en quantité d'environ 0,05 à environ 1 g/l et de leurs mélanges.

21 - 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 molaire, l'agent de transformation en complexe est présent suivant un rapport molaire agent de transformation en complexe/ions chrome d'environ 1 : 1 à environ 3 : 1, les ions halogénures sont présents suivant un rapport molaire ions halogénures/ions chrome d'environ 0,8 : 1 à environ 10 : 1, les ions ammonium sont présents suivant un rapport molaire ions ammonium/ions chrome d'environ 2,0 : 1 à environ 11 : 1, les ions hydrogène sont présents en quantité pour fournir un pH d'environ 2,5 à environ 5,5 et les agents additifs à base d'ion métallique sont présents en quantité

d'environ 0,001 à environ 30 g/l.

22 - 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 molaire, l'agent de transformation en complexe est présent suivant un rapport molaire agent de transformation en complexe/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 ions halogénure /ions chrome d'environ 2 : 1 à environ 4 : 1, les ions ammonium sont présents en quantité pour fournir un rapport molaire ions ammonium/ions chrome d'environ 3 : 1 à environ 7 : 1, les ions hydrogène sont présents pour fournir un pH d'environ 2,8 à environ 3,5, les agents additifs à base d'ion métallique sont présents en quantité d'environ 0,02 à environ 5 g/l.

23 - 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 au chrome trivalent acide aqueux selon la revendication 1, à appliquer une charge cathodique au substrat pour effectuer un dépôt progressif d'un dépôt électrolytique de chrome, et à poursuivre le dépôt électrolytique du dépôt électrolytique de chrome jusqu'à ce que l'épaisseur souhaitée soit obtenue.

24- Procédé pour rajeunir un électrolyte au chrome trivalent acide aqueux qui a été dégradé au point de vue efficacité par suite de la contamination par des quantités excessives de chrome trivalent, l'électrolyte comprenant 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 hydrogène pour fournir un pH du côté acide, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à l'électrolyte un agent

additif comprenant un ion métallique choisi dans le groupe
se composant de néodyme, d'or, d'argent, de platine, de
palladium, de rhodium, d'iridium, d'osmium, de ruthénium,
de rhénium, de gallium, de germanium, d'indium, de sama-
5 rium, d'euporium, de gadolinium, de terbium, de dysprosium,
d'holmium, d'erbium, de thulium, d'ytterbium, de lutétium,
de praséodyme, de scandium, d'yttrium, de lanthane, de ti-
tane, d'hafnium, d'arsenic, de sélénium, de tellure, de
cérium, d'uranium et de leurs mélanges, en quantité suffi-
10 sante pour réduire la concentration d'ions chrome hexava-
lent à un niveau pour lequel l'efficacité de l'électrolyte
pour déposer des dépôts de chrome satisfaisants est rétablie.