

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 709 496 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
01.05.1996 Bulletin 1996/18

(51) Int Cl.⁶: **C25D 15/02**

(21) Numéro de dépôt: **95402414.7**

(22) Date de dépôt: **27.10.1995**

(84) Etats contractants désignés:
DE ES FR GB IT PT SE

(72) Inventeur: **Benaben, Patrick**
F-42152 L'Horme (FR)

(30) Priorité: **28.10.1994 FR 9412981**

(74) Mandataire: **Koch, Gustave**
Cabinet PLASSERAUD
84, rue d'Amsterdam
F-75440 Paris Cédex 09 (FR)

(71) Demandeur: **FLOQUET MONOPOLE**
F-78300 Poissy (FR)

(54) **Procédé d'électrodéposition d'un revêtement de chrome comportant des inclusions solides et bain mis en oeuvre dans ce procédé**

(57) La présente invention a pour objet un procédé propre à conférer à un substrat un revêtement protecteur à base de chrome comprenant une matrice en chrome dans laquelle sont réparties des particules solides, ledit procédé comportant une étape d'électrodéposition dudit revêtement réalisée par passage d'un courant électrique entre la ou les cathode(s) comprenant le

substrat à revêtir et la ou les anode(s), cathode(s) et anode(s) étant plongées dans un bain électrolytique, caractérisé par le fait que le bain électrolytique est à base d'une solution aqueuse comprenant du chrome trivalent obtenu à partir de la réduction d'acide chromique par un agent réducteur, ce bain comportant des particules solides.

EP 0 709 496 A1

Description

L'invention a pour objet un procédé d'électrodéposition d'un revêtement de chrome comportant des inclusions solides; elle vise également le bain mis en oeuvre dans ce procédé.

Les dépôts électrolytiques de chrome sont utilisés en raison de l'amélioration des propriétés physiques de surface qu'ils assurent lors de leur utilisation. En particulier, ces améliorations sont sensibles, sans que cette énumération soit limitative, dans les domaines:

- de la résistance à l'usure et à l'abrasion,
- de la résistance à la corrosion,
- du coefficient de frottement,
- de la dureté.

C'est pour ces différentes raisons que les dépôts électrolytiques de chrome sont utilisés dès que des pièces se trouvent en frottement, ou soumises à certaines agressions chimiques, ou qu'il est nécessaire de maintenir un état de surface brillant et lisse.

Il est connu de longue date que l'on peut modifier les caractéristiques de certains dépôts métalliques (cuivre et nickel déposés électrolytiquement et chimiquement par exemple) en réalisant la codéposition de particules de taille et de nature variables, et cela en fonction des caractéristiques que l'on cherche à améliorer.

De nombreux auteurs ont décrit la codéposition dans des dépôts de nickel et de cuivre de particules d'oxydes, de carbures, de nitrures, de borures métalliques et de composés organiques de taille variant de quelques Angströms à quelques dizaines de microns. Ils en ont montré tout l'intérêt en particulier dans le domaine de la résistance à l'usure, de l'amélioration du coefficient de frottement, et de la résistance à la corrosion.

A cet égard, un aperçu des méthodes utilisées et des résultats obtenus est donné dans la littérature. Par exemple, le brevet US 3 844 910 décrit un procédé d'obtention de revêtements en nickel et en cobalt comportant, en tant qu'inclusions solides, du carbure de silicium en présence d'amino-silicates.

L'application de cette technique à des dépôts de chrome paraît donc toute indiquée puisqu'elle devrait apporter le même type d'amélioration à ces couches dont les propriétés physiques sont avant l'addition de particules, dans bien des domaines, supérieures à celles obtenues avec les métaux précités comportant des inclusions.

Effectivement, il est aussi connu, bien que de réalisation plus délicate, la possibilité de codéposer en inclusions, dans des bains électrolytiques de chrome, différents types de particules de taille variable. Des auteurs décrivent des méthodes d'obtention et les caractéristiques physiques des dépôts obtenus.

A titre d'exemple, le brevet US 1 098 066 décrit un procédé d'obtention d'un revêtement en chrome com-

portant, en tant qu'inclusions solides, de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de titane ou un mélange de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ et de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Ce revêtement est réalisé par électrodéposition à partir d'un bain comprenant du chrome à l'état d'oxydation VI. Le chrome à l'état d'oxydation VI provient, dans les exemples figurant dans ce brevet, de l'anhydride chromique.

De même, le brevet GB 1 220 331 décrit un procédé d'obtention d'un revêtement constitué par une matrice en chrome comportant, en tant qu'inclusions solides, des particules de céramique, des particules de métal ou un mélange de particules de métal et de céramique. Ce revêtement est, là encore, réalisé par électrodéposition à partir d'une solution comprenant du chrome à l'état d'oxydation VI. Le chrome à l'état d'oxydation VI provient, dans l'exemple figurant dans ce brevet, d'acide chromique.

Cependant, tous ces dépôts de couches de chrome avec inclusions de particules sont réalisés avec des solutions de chrome hexavalent (chrome au degré d'oxydation VI) en particulier des solutions aqueuses d'anhydride chromique (CrO_3), ces solutions variant par la nature des catalyseurs utilisés. Les différences dans les méthodes, outre la nature des catalyseurs, sont essentiellement dues aux conditions d'utilisation:

- très forte densité de courant,
- utilisation de cations d'addition,
- inversion périodique et codéposition pendant la phase anodique comme décrit dans les brevets EP 0 217 126 et US 4 846 940.

Des inconvénients apparaissent dans la mesure où:

- les résultats ne sont pas reproductibles dans la majorité des cas, et ceci même en utilisant les mêmes conditions expérimentales,
- les inclusions ne sont pas réparties de manière homogène dans le dépôt, souvent elles sont concentrées dans les fissures du dépôt provoquées par la libération des contraintes internes et par leur ouverture lors de la phase anodique (dans les procédés avec inversion périodique de courant). Cette répartition hétérogène des particules peut introduire des dysfonctionnements préjudiciables aux caractéristiques que l'on cherche à améliorer,
- la concentration en particules incluses reste limitée à quelques pour-cent,
- ces méthodes nécessitent une préparation longue et coûteuse des particules.

Cependant, malgré toutes ces imperfections dans les dépôts obtenus, malgré le fait que la solution de chrome hexavalent soit très toxique (toxicité en terme de rejet classée comme équivalente aux cyanures), malgré le fait que cette codéposition soit difficile, les améliorations des propriétés physiques des dépôts de

chrome avec inclusions obtenues sont telles qu'elles en ont justifié l'emploi industriel.

Il y a donc un intérêt industriel important à pouvoir codéposer de manière homogène, reproductible et simple des particules de taille et de nature différentes suivant les propriétés que l'on cherche à améliorer.

Cet intérêt serait encore plus grand si l'on pouvait éviter l'emploi de solutions d'acide chromique, acide fort et très oxydant (donc d'emploi dangereux), et surtout, cancérigène et très toxique.

La mise au point d'un procédé permettant l'utilisation d'une solution de chrome trivalent comme solution électrolytique pour la codéposition de particules dans des dépôts de chrome paraît donc d'une grande utilité, dans la mesure où les solutions de chrome trivalent sont réputées moins toxiques (toxicité des solutions de chrome trivalent du même ordre de grandeur que celle des métaux usuels), et dans la mesure où, de plus, à même rendement électrochimique (rendement de FARADAY), la vitesse de déposition du chrome à partir d'une solution de chrome trivalent est deux fois plus rapide que celle obtenue avec une solution de chrome hexavalent. En d'autres termes, pour un même rendement électrochimique, (25% par exemple), pour une densité de courant de 50 A/dm², la vitesse sera de l'ordre de 1µm/mn pour un dépôt obtenu avec une solution de chrome hexavalent, alors qu'elle sera le double (2µm/mn) pour une solution de chrome trivalent.

De nombreux brevets et publications décrivent des méthodes pour permettre l'obtention par dépôt électrolytique de couches de chrome à partir de solutions de chrome trivalent, les solutions en question ne comprenant pas de particules. A notre connaissance, les seules applications industrielles actuelles sont du domaine du chrome décoratif. Très peu de publications ou brevets font état de la possibilité d'obtention de couches épaisses, dures et denses; généralement les couches obtenues sont friables, peu adhérentes ou de dureté de l'ordre de 700 Hv/100g et en tout cas, nettement inférieure à celle du chrome obtenu à partir de bains de chrome hexavalent (de l'ordre de 1000 Hv/100g).

On rappelle que Hv est la "dureté Vickers", unité de force dans laquelle est exprimée la dureté du substrat.

Parmi ce peu d'écrits, les brevets EP 0 099 793 et US 4 612 091 décrivent une méthode permettant de réaliser la déposition de couches épaisses et dures de chrome par l'utilisation d'une solution de chrome trivalent obtenue par réduction du chrome hexavalent au moyen d'un agent réducteur choisi entre autres, parmi les alcools, l'eau oxygénée, les hyposulfites, l'anhydride sulfureux, ces solutions ne contenant pas d'agents complexants. Dans ces brevets, il est utilisé comme milieu de réaction des solutions aqueuses hydrohalogénées. Il a été montré aussi par ailleurs que l'on pouvait utiliser, pour la réduction, d'autres milieux (à la place de composés hydrohalogénés), par exemple: sulfates, nitrates, fluoborates, acides organiques, sans que cette liste soit limitative.

A la connaissance de la Demanderesse, il n'existe pas de publications ou de brevets décrivant un procédé et/ou un bain permettant de codéposer du chrome et des particules de quelque nature que ce soit au moyen d'une solution aqueuse de chrome trivalent obtenue par réduction de l'acide chromique.

La Demanderesse a réalisé divers types d'essais pour tester les possibilités de codéposition de particules dans un dépôt de chrome à partir d'une solution de chrome trivalent, le chrome étant obtenu par réduction d'acide chromique, et pour cela, elle a essayé de codéposer des particules de nature et de taille différentes dans des solutions de chrome trivalent obtenues par réduction au moyen de réducteurs du type alcools, eau oxygénée, hyposulfites, anhydride sulfureux en milieu acide hydrohalogéné, sulfurique, organique (acide formique, acétique), sans que cette liste soit limitative.

De manière surprenante, puisqu'en général le chrome trivalent est plus difficile à déposer que le chrome hexavalent et puisqu'il est difficile d'obtenir un revêtement composite de qualité satisfaisante à partir d'une solution comportant du chrome hexavalent et des particules non chargées, l'électrolyse de ces solutions aqueuses de chrome trivalent obtenues par réduction d'acide chromique, auxquelles avaient été rajoutées les particules de nature et de taille à tester, a permis à la Demanderesse d'obtenir des couches denses, adhérentes, semi-brillantes, lisses et dures (dureté supérieure à 1000 Hv/100g) et non friables qui apparaissent être des couches de chrome métallique comportant des particules en inclusion lorsque le dépôt sur un substrat est réalisé, ce substrat étant placé en cathode.

Il s'ensuit que le procédé conforme à l'invention propre à conférer à un substrat un revêtement protecteur à base de chrome comprenant une matrice en chrome dans laquelle sont réparties des particules solides, ledit procédé comportant une étape d'électrodéposition dudit revêtement réalisée par passage d'un courant électrique entre la ou les cathode(s) comprenant le substrat à revêtir et la ou les anode(s), cathode(s) et anode(s) étant plongées dans un bain électrolytique est caractérisé par le fait que le bain électrolytique est à base d'une solution aqueuse comprenant du chrome trivalent obtenu à partir de la réduction d'acide chromique par un agent réducteur, ce bain comportant des particules solides.

Selon un mode de réalisation avantageux, le bain mis en oeuvre comporte du chrome trivalent à une concentration comprise entre 5 et 150g par litre de bain et de préférence entre 25 et 50g par litre de bain, des particules solides à une concentration comprise entre 1 et 100g par litre de bain et de préférence entre 5 et 50g par litre de bain.

De plus, on provoque avantageusement une agitation du bain électrolytique et/ou on fixe la température du bain entre 20 et 60°C et de préférence entre 40 et 55°C et/ou on maintient la densité de courant à une valeur comprise entre 5 et 150 A/dm² et de préférence en-

tre 30 et 80 A/dm².

Le bain conforme à l'invention propre à conférer à un substrat métallique un revêtement protecteur à base de chrome comprenant une matrice en chrome dans laquelle sont réparties des particules solides est caracté-

risé par le fait qu'il contient du chrome trivalent à une concentration comprise entre 5 et 150g par litre de bain et de préférence entre 25 et 50g par litre de bain, des particules solides à une concentration comprise entre 1 et 100g par litre de bain et de préférence entre 5 et 50 g par litre de bain.

Les examens réalisés par microanalyse, en micros-

copie optique et électronique à balayage sur les coupes des dépôts confirment la nature du revêtement obtenu et permettent de mettre en évidence la présence dans la matrice de chrome, de particules de nature et de taille identiques à celles des particules introduites dans le bain avant l'électrolyse et présentant dans le dépôt une répartition bien homogène.

En particulier, il apparaît clairement que ces particules sont parfaitement enrobées dans la matrice de chrome constituant le dépôt et mis à part cela, il ne paraît pas y avoir de modifications fondamentales dans l'aspect visuel général du dépôt obtenu. Le revêtement est dense, homogène et présente une surface lisse.

Pour illustrer certains de ces essais et sans que cela puisse servir de limitation pour le champ d'applica-

- les photographies 1 à 3 ont été réalisées en microscopie électronique à balayage, sur des coupes de dépôts de chrome obtenus par électrolyse d'une solution aqueuse de chrome trivalent obtenue à partir de la réduction d'acide chromique, solution contenant en suspension des particules d'alumine (Al₂O₃) de taille variant entre 0,2 et 0,6µm. Les photographies 1 à 3 ont été réalisées sur le même échantillon. La photographie 1 a été obtenue avec un grossissement de 250, les photographies 2 et 3 avec un grossissement de 1000 à deux endroits différents de l'échantillon. On peut constater une répartition homogène des particules dans la masse du dépôt, ainsi qu'une parfaite adhérence de ce dépôt caractérisée par l'interface dépôt-substrat. Dans le cas de cet échantillon, l'épaisseur moyenne est d'environ 30 à 40µm;
- les photographies 4 et 5 présentent les empreintes de microdureté VICKERS, réalisées sous une charge de 100g, sur une couche d'environ 100µm d'un dépôt de chrome obtenu avec une solution de chrome trivalent obtenue à partir de la réduction d'acide chromique, solution contenant en suspension des particules d'alumine. Cette microdureté peut être estimée à environ 1050-1100 Hv.

Les figures 1 et 2 sont des spectres obtenus par

microanalyse de rayonnements X sur des échantillons préparés conformément au procédé selon l'invention. Ils permettent de mettre en évidence la nature des inclusions. L'axe horizontal représente l'énergie des rayons X émis; elle est exprimée en kiloélectronvolt (keV). L'axe vertical représente l'intensité de l'émission du rayonnement X.

La figure 1 est un spectre de microanalyse X (faisceau d'environ 1µm²) réalisé sur les points qui comportent les inclusions. Il y apparaît nettement le pic de fluorescence X, K_α de l'aluminium, ainsi que les raies K_α et K_β du chrome.

La figure 2 est un spectre de microanalyse X de la partie sans inclusions du dépôt. Cette microanalyse a été réalisée dans le seul but de démontrer la présence de particules d'alumine dans le dépôt.

Selon l'invention, il apparaît donc qu'il est possible de réaliser la codéposition de particules de nature et de taille variables dans la matrice de chrome de manière homogène:

- sans modification sensible ni de la nature du courant ni de son intensité pendant le temps de l'électrolyse,
- sans adjonction nécessaire (bien que cela soit possible) de composés autres que ceux nécessaires pour mettre en solution les particules dans de bonnes conditions, notamment sans complexants,
- à partir d'une solution de chrome trivalent obtenue par la réduction du trioxyde de chrome (CrO₃) généralement sous forme d'acide chromique (en solution dans l'eau) par différents agents chimiques réducteurs dans différents milieux réactionnels. L'adjonction à la solution de composés minéraux ou organiques (agents tensioactifs, agents améliorant la conductivité de la solution, ou agents complexants ou chélatants) peut provoquer une modification des conditions de l'électrodéposition mais ne provoque pas une modification notable des caractéristiques du dépôt composite.

Les expériences réalisées ont montré qu'il est possible, conformément à l'invention, de réaliser des dépôts de quelques microns d'épaisseur à plusieurs dizaines et même centaines de microns avec des particules dont la taille peut varier de quelques Angströms à plusieurs dizaines de microns.

Les particules solides qui ont été utilisées sont de nature aussi variable que de l'alumine, du carbure de silicium, de l'oxyde de chrome, du nitrure de bore ou du PTFE (polytétrafluoroéthylène). Il est évident selon l'invention qu'il est possible par cette méthode de codéposer n'importe quel autre type de particules, polarisables ou non, métalliques ou non, conductrices ou non, organiques ou minérales, synthétiques ou naturelles afin de modifier les caractéristiques physiques du dépôt de chrome.

En d'autres termes, toute particule pouvant être

mise en suspension sans provoquer de réaction chimique parasite dans la solution de chrome trivalent utilisée, peut être employée pour servir d'inclusion dans le domaine de l'invention.

Ayant décrit de manière générale l'invention pour permettre à toute personne de l'art de pouvoir réaliser de manière sûre et simple la préparation de la solution nécessaire et de la même manière les dépôts avec inclusions, nous allons donner quelques exemples réalisés dans l'esprit de ce procédé. Ces exemples ne sont pas limitatifs dans l'application du procédé, ils ne sont donnés que pour illustrer la réalisation de ce procédé.

Exemple 1

Une solution d'électrolyse de chrome trivalent a été préparée selon la méthode décrite dans le brevet EP 0 099 793. Cette solution était à concentration ionique en chrome trivalent de 30 g/l. Le pH de cette solution a été amené voisin de 0 par adjonction d'acide chlorhydrique. Nous avons ajouté 50 g/l d'alumine de taille de 0,2 à 0,5 µm, et après agitation vive et maintien de l'alumine en suspension durant toutes les opérations, par insufflation d'air par le bas de la cuve, nous avons réalisé un dépôt de chrome (par électrolyse) sur un substrat métallique placé en cathode à une densité de courant de 60 A/dm², le bain était à une température de 50°C, l'anode était constituée de titane platinisé.

L'électrolyse a duré 30 minutes et nous avons examiné l'aspect, après électrolyse, du dépôt obtenu sur la pièce immergée (cylindre métallique de diamètre 10 mm et de hauteur 70 mm) : il apparaissait lisse, semi-brillant, dense et adhérent. L'épaisseur du dépôt obtenu sur ce cylindre métallique, calculée en utilisant la différence de masse a été trouvée de 60 µm. Après examen en coupe, le dépôt s'est révélé être d'épaisseur comprise entre 62 et 66 µm, présentant une répartition homogène des inclusions dont le taux estimé par analyse d'image était voisin de 15%.

Exemple 2

A partir d'une solution du même type que pour l'exemple 1, avec une solution de concentration 40 g/l de Cr³⁺, le pH a été amené au voisinage de 0 par adjonction d'acide sulfurique et d'acide fluosilicique, la température à 45°C.

Nous avons ajouté 15 g/l de carbure de titane (TiC) de taille 2 à 5 µm, et nous avons réalisé l'électrolyse à une densité de courant de 80 A/dm². Dans les mêmes conditions que précédemment pour l'exemple 1, mis à part le fait que l'anode est en graphite ; pour une durée de 10 minutes, nous avons pu déposer une couche adhérente, lisse, brillante et dure d'environ 30 µm. L'examen au microscope électronique à balayage, en coupe de cette couche a permis de démontrer la présence d'inclusions de TiC à un taux voisin estimé à 10%.

La microdureté Vickers sous charge de 100 g a été

mesurée et trouvée égale à 1150 Hv.

Exemple 3

A partir d'une solution de chrome trivalent préparée par réduction d'une solution aqueuse d'acide chromique en milieu acide fluoroborique par le méthanol, nous avons obtenu une solution dont la concentration en chrome trivalent était de 60 g de Cr³⁺ par litre et le pH a été amené au voisinage de 0 par adjonction d'acide fluorhydrique.

Nous avons ajouté environ 25 g/l de PTFE par une solution qui contenait des particules de 0,5 à 1 µm en solution dans un composé ionique permettant aux particules de PTFE de demeurer en suspension : cette solution est un concentré à 600 g/l de PTFE.

Nous avons réalisé l'électrolyse à une densité de courant de 45 A/dm², le bain était à température de 55°C, avec agitation du bain par agitateur magnétique en rotation, et réalisé le dépôt sur une pièce métallique plane de surface 20 dm². L'électrolyse, de durée 40 minutes, a permis d'obtenir un dépôt d'environ 60 µm, d'aspect brillant au centre de la plaque, et de plus en plus mat au fur et à mesure que l'on se rapproche des bords.

Nous avons constaté par microscopie optique, la présence d'inclusions, réparties de manière homogène dans le dépôt, et dont la concentration a été estimée voisine de 10%.

Exemple 4

Nous avons réalisé sur des éprouvettes cylindriques des dépôts de chrome épais d'épaisseur variant de 10 à 50 µm au moyen de différentes solutions de chromage dans lesquelles le chrome se trouvait à l'état d'oxydation VI. Ces solutions étaient des solutions commerciales avec comme catalyseur des composés connus de l'homme de l'art et/ou brevetés et dont la composition est bien connue. Après un traitement de surface sur chaque éprouvette pour permettre l'accrochage de la couche de chrome avec inclusions (par exemple une dépassivation anodique en milieu sulfurique), nous avons réalisé des dépôts électrolytiques d'une couche de chrome avec inclusions selon la méthode décrite à l'exemple 1.

Après électrolyse de 30 minutes, nous avons examiné en coupe les différents dépôts obtenus. Tous présentaient une couche de chrome sans inclusions qui apparaissait être celle obtenue avec les bains de chrome hexavalent, et superposée, une couche de chrome avec inclusions. L'examen de ces multicouches au microscope électronique à balayage a permis de montrer des interfaces couches-couches et couche-substrat très saines témoignant d'une bonne adhérence.

Revendications

1. Procédé propre à conférer à un substrat un revêtement protecteur à base de chrome comprenant une matrice en chrome dans laquelle sont réparties des particules solides, ledit procédé comportant une étape d'électrodéposition dudit revêtement réalisée par passage d'un courant électrique entre la ou les cathode(s) comprenant le substrat à revêtir et la ou les anode(s), cathode(s) et anode(s) étant plongées dans un bain électrolytique, caractérisé par le fait que le bain électrolytique est à base d'une solution aqueuse comprenant du chrome trivalent obtenu à partir de la réduction d'acide chromique par un agent réducteur, ce bain comportant des particules solides. 5 10 15

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le bain mis en oeuvre comporte du chrome trivalent à une concentration comprise entre 5 et 150 g par litre de bain et de préférence entre 25 et 50 g par litre de bain, des particules solides à une concentration comprise entre 1 et 100 g par litre de bain et de préférence entre 5 et 50 g par litre de bain. 20 25

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on provoque une agitation du bain électrolytique et/ou que l'on fixe la température du bain entre 20 et 60°C et de préférence entre 40 et 55°C et/ou que l'on maintient la densité de courant à une valeur comprise entre 5 et 150 A/dm² et de préférence entre 30 et 80 A/dm². 30

4. Bain propre à conférer à un substrat métallique un revêtement protecteur à base de chrome comprenant une matrice en chrome dans laquelle sont réparties des particules solides, caractérisé par le fait qu'il contient du chrome trivalent obtenu à partir de la réduction d'acide chromique par un agent réducteur à une concentration comprise entre 5 et 150 g par litre de bain et de préférence entre 25 et 50 g par litre de bain, des particules solides à une concentration comprise entre 1 et 100 g par litre de bain et de préférence entre 5 et 50 g par litre de bain. 35 40 45

50

55

FIG.1.

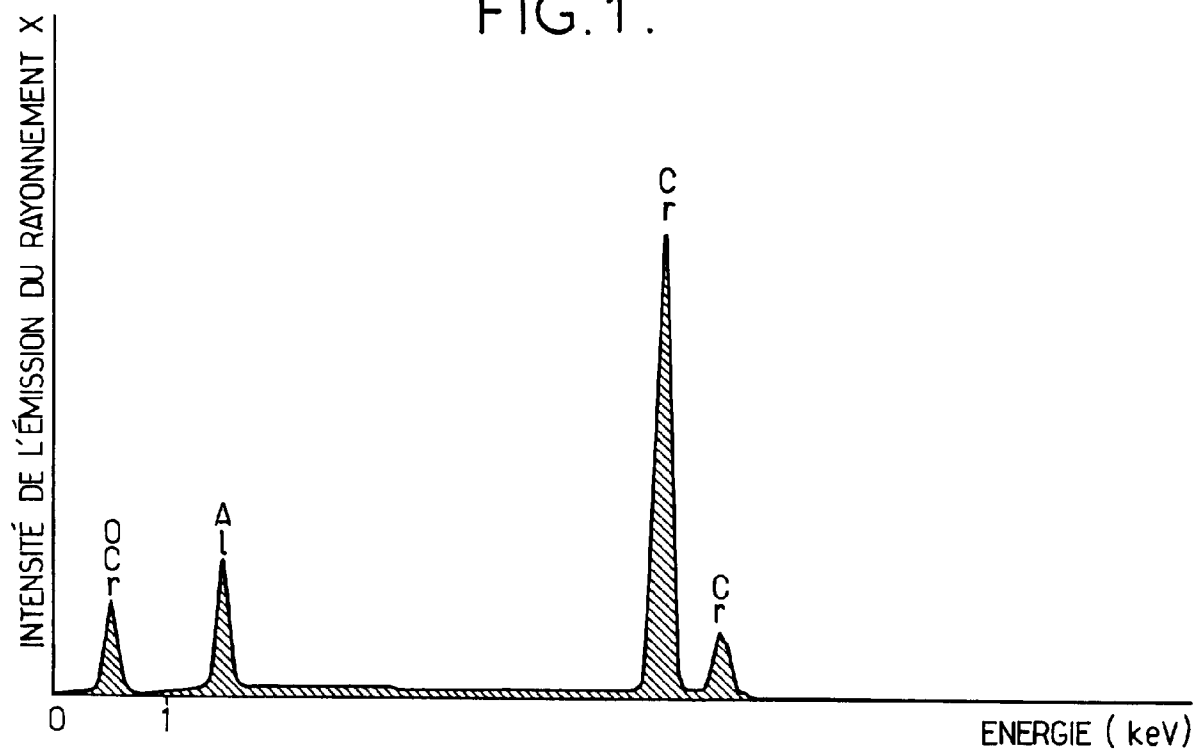
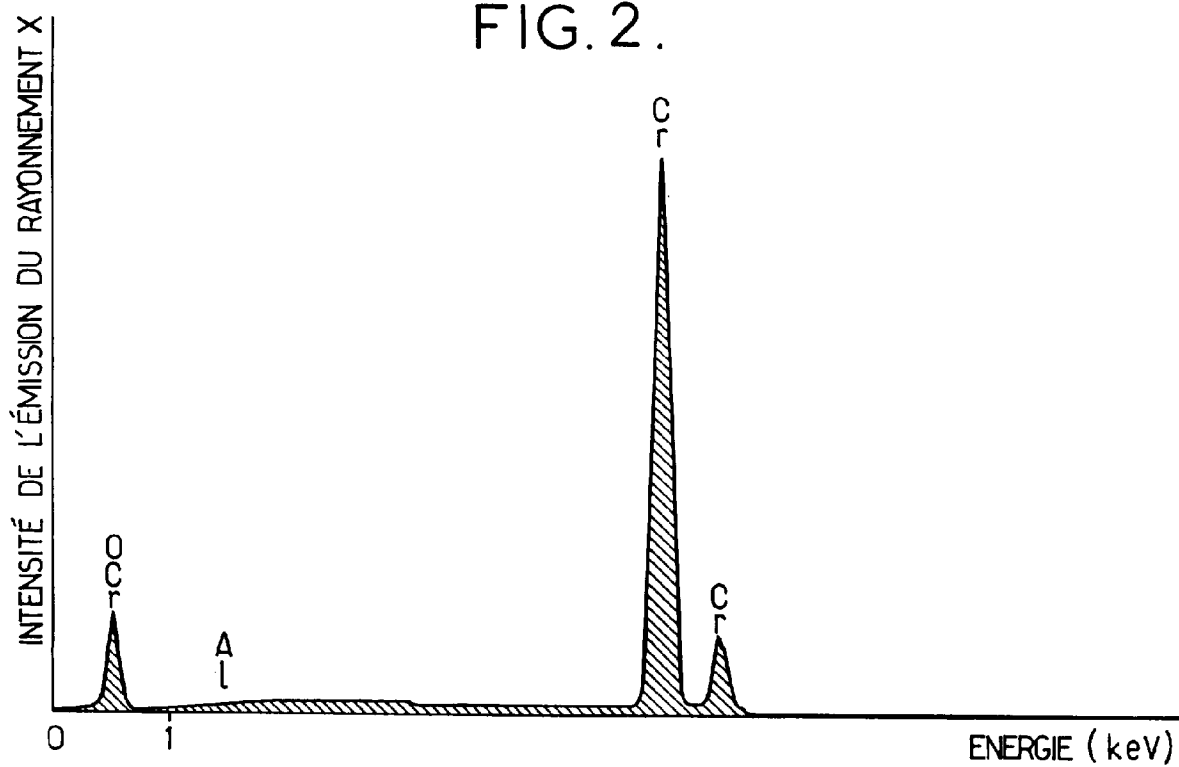


FIG.2.



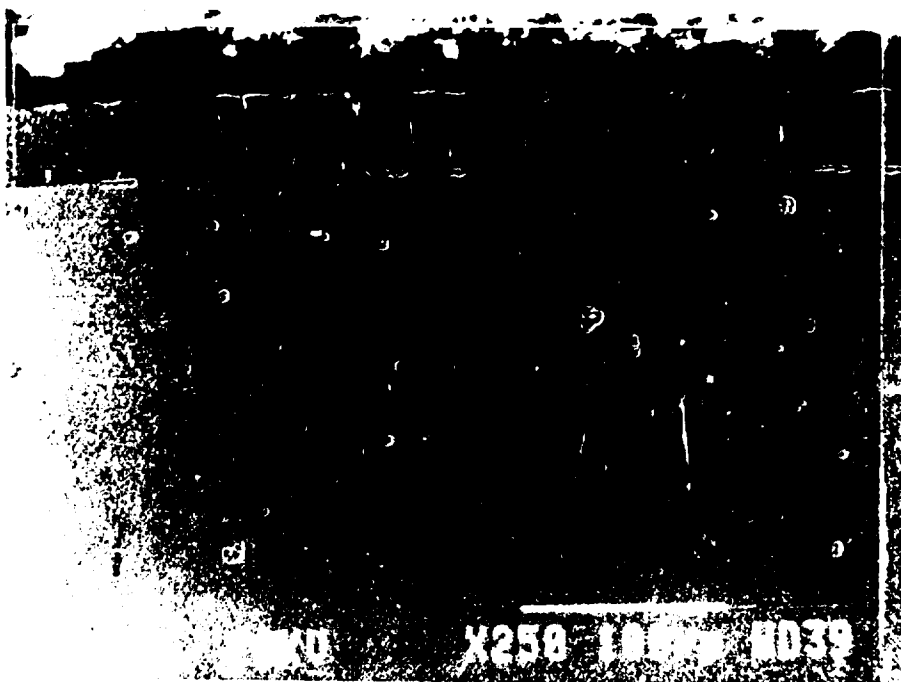


PHOTO 1



PHOTO 2



PHOTO 3

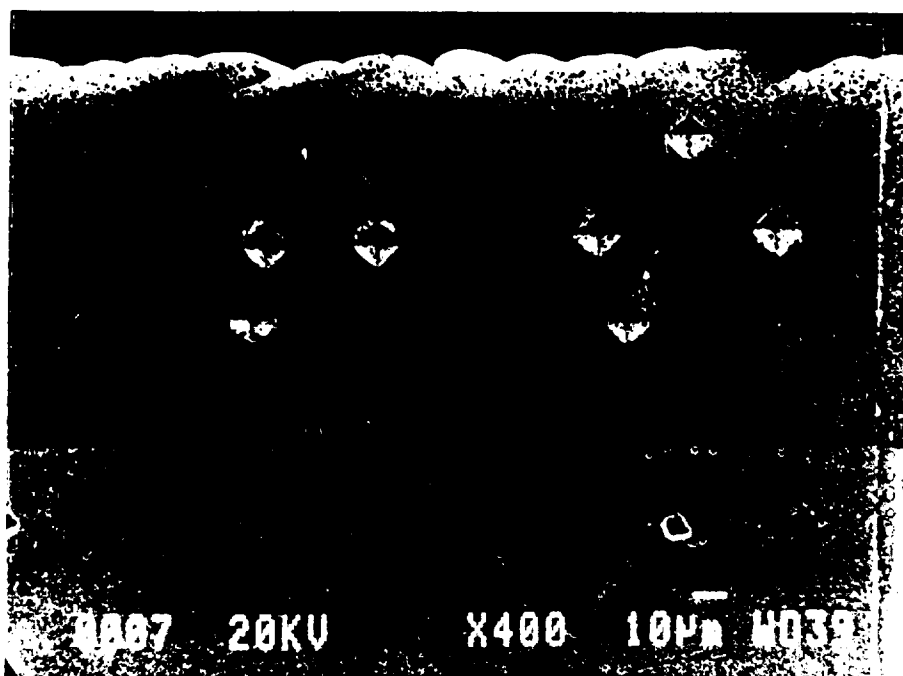


PHOTO 4

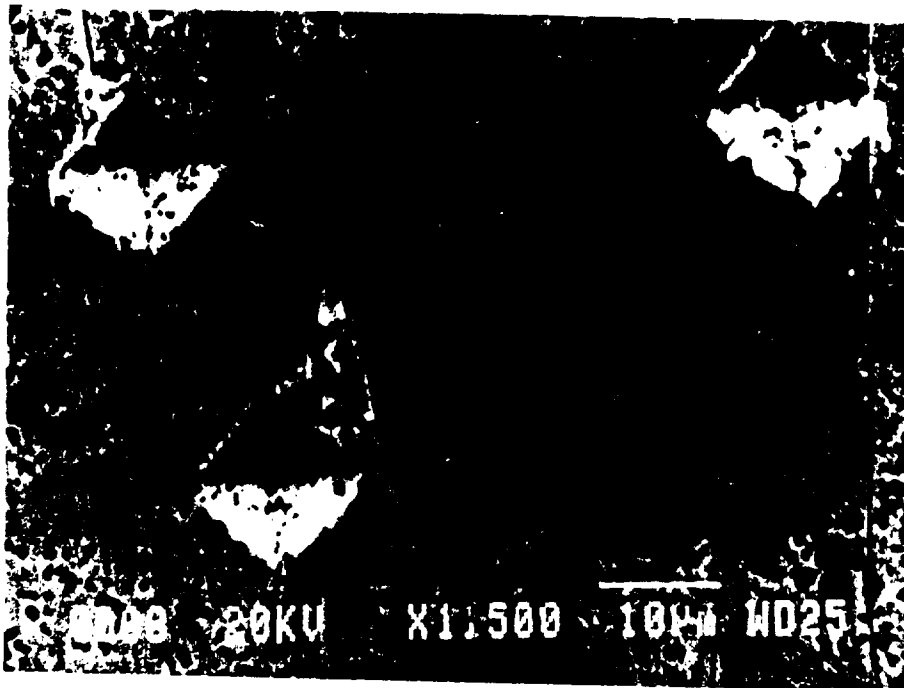


PHOTO 5



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 2414

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.6)
X	PLATING & SURFACE FINISHING, vol.74, no.9, Septembre 1987, USA pages 70 - 72 TAKAYA 'trivalent chromium composite coatings containing silicon carbide or diamond particles' * page 70; tableau 1 *	1-4	C25D15/02
A	METAL FINISHING, vol.64, no.6, Juin 1966, USA pages 107 - 109 DOMINIKOV 'plating from trivalent chromium solutions'		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 572 (M-1696) 2 Novembre 1994 & JP-A-06 210 306 (NIPPON STEEL CORPORATION) 2 Août 1994 * abrégé *		
A	GB-A-1 380 055 (THE BRITISH NON-FERROUS METALS RESEARCH ASSOCIATION)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C25D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15 Décembre 1995	Examineur Nguyen The Nghiep, N
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04 C02)