



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C25D 5/18, 3/04</p>	A1	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 94/13864 (43) Date de publication internationale: 23 juin 1994 (23.06.94)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/01125 (22) Date de dépôt international: 17 novembre 1993 (17.11.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/14699 7 décembre 1992 (07.12.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE TECHNIQUE DES INDUSTRIES MECANIQUES [FR/FR]; 52, avenue Félix-Louat, B.P. N° 67, F-60304 Senlis Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SUTTER, Bernard [FR/FR]; 3 bis, rue Saint-Lazare, F-60200 Compiègne (FR). VASSEUR, Gérard [FR/FR]; 8, rond Point Malgenest, F-60300 Senlis (FR). REBY, Jean [FR/FR]; 2, hameau de Vaucelles, F-60320 Bethisy Saint-Pierre (FR). (74) Mandataire: BERTRAND, Didier; S.A. Fédit-Loriot, 38, avenue Hoche, F-75008 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: BR, CA, CZ, JP, PL, RU, SK, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: METHOD FOR CHROMIUM PLATING FRICTION MEMBERS</p>		
<p>(54) Titre: PROCEDE DE CHROMAGE DE PIECES DE FROTTEMENT</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>Friction members are chromium plated by means of pulsed current electrolytic chromium plating with reversed current according to the following parameters: I_c = average cathode current density; I_a = average anode current density; wherein the current is continuous, chopped or basically continuous with an overlying periodic signal; T_c = cathode pulse length; T_a = anode pulse length; Q_c = cathode current amount; Q_a = anode current amount; wherein $0.01s \leq T_c \leq 200 s$ and preferably $\leq 50 s$; $1 ms \leq T_a \leq 100 s$ and preferably $\leq 7 ms$; $20 A/dm^2 \leq I_c \leq 200 A/dm^2$; and $1 A/dm^2 \leq I_a \leq 5 I_c$.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>Pour chromer des pièces de frottement, on utilise un chromage électrolytique par courant pulsé avec inversion du courant en opérant avec les paramètres suivants: I_c = densité de courant cathodique moyenne; I_a = densité de courant anodique moyenne, le courant étant continu, hachuré ou à fond continu avec surimposition d'un signal périodique; T_c = durée des impulsions cathodiques; T_a = durée des impulsions anodiques; Q_c = quantité de courant cathodique; Q_a = quantité de courant anodique dans les relations suivantes: $0,01 s \leq T_c \leq 200 s$ et de préférence $\leq 50 s$, $1 ms \leq T_a \leq 100 s$ et de préférence $\geq 7 ms$, $20A/dm^2 \leq I_c \leq 200A/dm^2$, $1A/dm^2 \leq I_a \leq 5 I_c$.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE DE CHROMAGE DE PIECES DE FROTTEMENT

L'invention concerne le chromage de pièces métalliques destinées à être soumises à des frottements répétés et nécessitant un coefficient de frottement de préférence faible.

5 C'est le cas par exemple de queues de soupapes de moteurs thermiques, compresseurs, turbo-compresseurs etc, et aussi des tiges de vérins, d'amortisseurs, etc.

10 Ces pièces de frottement, en acier ou autre matériau, sont traditionnellement chromées au moyen d'un dépôt électrolytique réalisé par courant continu. Les pièces sont ensuite rectifiées, afin d'amener la surface dans l'état désiré. Le chromage des pièces de frottement a pour but de diminuer le coefficient de frottement et d'améliorer la résistance mécanique.

15 Le procédé de chromage traditionnel présente l'inconvénient de nécessiter une reprise mécanique des pièces chromées, pour atteindre le niveau de fini de surface désiré.

20 Le brevet français FR-A-2 586 711 au nom du CETIM a fait connaître de façon générale un nouveau procédé de chromage électrolytique par courant pulsé avec inversion de courant, réalisé dans des conditions particulières, grâce auquel on obtient des dépôts de chrome non fissurés et résistant à la corrosion.

25 L'utilisation de ce procédé particulier pour les pièces de frottement ne paraissait pas souhaitable dans la mesure où les avantages obtenus selon ce procédé, à savoir absence de fissuration et résistance à la corrosion, ne sont nullement décisifs pour les pièces

de frottement : le problème de la corrosion ne se pose pas de façon systématique, et la microfissuration n'altère pas les caractéristiques mécaniques.

On a maintenant découvert avec surprise que l'application du procédé de chromage par courant pulsé, tel qu'enseigné par le document précité, aux pièces de frottement ou qui requièrent un fini de surface très bon, apporte des avantages insoupçonnés : en fait, on peut supprimer l'étape de reprise pour rectification, ce qui permet également de ne pas avoir à déposer une surépaisseur de chrome.

On s'est en effet aperçu que le chromage traditionnel entraînait, pour des épaisseurs de dépôt sur acier au-dessus de 2 à 3 micromètres, la formation de nodules bourgeonnants de chrome très dur qui altèrent l'état de surface. Or les dépôts de chrome pour les applications mécaniques sont généralement d'épaisseur supérieure (de l'ordre de 3 à 6 micromètres pour les queues de soupape, par exemple). De façon surprenante, le chromage par courants pulsés conduit à une diminution importante de la taille des nodules ainsi qu'à une finesse de grain plus grande, par comparaison avec le chromage classique. Cet état de surface amélioré permet de supprimer ou de limiter l'étape de finition. En fait, au lieu de nodules bourgeonnants disposés en chapelets, on a plutôt affaire à des cristaux répartis régulièrement, très affinés et beaucoup plus nombreux.

La surface ainsi obtenue n'est donc plus agressive envers les pièces antagonistes.

L'invention a pour objet un procédé de chromage électrolytique par courant pulsé avec inversion de courant pour l'obtention de dépôts de chrome qui présentent un état de surface directement apte à l'utilisation ou permettent une limitation des opérations de finition postérieures au chromage, caractérisé en ce que l'on opère avec les paramètres suivants :

I_c = densité de courant cathodique moyenne
 I_a = densité de courant anodique moyenne
 le courant étant continu, hachuré ou à fond continu avec surimposition d'un signal périodique
 5 T_c = durée des impulsions cathodiques
 T_a = durée des impulsions anodiques
 Q_c = quantité de courant cathodique
 Q_a = quantité de courant anodique

dans les relations suivantes :

10 $0,01s \leq T_c \leq 200 s$
 $10^{-3}s \leq T_a \leq 100 s$
 $20A/dm^2 \leq I_c \leq 200A/dm^2$
 $1A/dm^2 \leq I_a \leq 5 I_c$

15 $Q_c = \int_0^{T_c} I_c \cdot dt \geq 5 Q_a$

20 $Q_a = \int_0^{T_a} I_a \cdot dt \geq 0,05 C/dm^2$

où s = seconde
 A/dm^2 = Ampère par décimètre carré de surface d'électrode
 dt = Dérivée du temps en seconde
 25 C/dm^2 = Coulomb par décimètre carré de surface d'électrode.

Le chromage en courant pulsé peut éventuellement être précédé ou suivi d'un chromage par courant continu.

30 Les figures 1 et 2 annexées montrent l'aspect de surface vu par microscopie électronique à balayage d'un échantillon chromé de façon traditionnelle et d'un échantillon chromé par courant pulsé. On voit sur la figure 1 l'aspect en "peau d'orange" de la surface,
 35 laquelle est constituée de reliefs relativement importants dont la surface propre est lisse. Les traces d'usinage sur l'échantillon d'acier non chromé sont re-

produites après chromage. En revanche, sur la figure 2, l'échantillon traité par courant pulsé a un aspect granuleux fin et homogène ; on ne constate par ailleurs qu'une faible hérédité de l'usinage du support.

5 Quoique le procédé indiqué permette le plus souvent d'atteindre l'aspect de surface désiré, on a cherché à affiner ces résultats, et pour cela on a conduit les essais rapportés au tableau I ci-après.

10 Pour ces essais, on a choisi $I_a = I_c = 30A/dm^2$, ce qui représente une valeur moyenne courante. Le tableau indique, pour chaque essai, les valeurs de T_a et T_c , la vitesse de dépôt (en $\mu m/h$), le temps d'obtention d'un dépôt de 5 μm (en min), l'épaisseur du dépôt au terme de l'essai (en μm), et une appréciation concernant la présence et le nombre de nodules, en observant la surface, 15 d'une part, avec une caméra vidéo (grossissement : x 500) et, d'autre part, avec un microscope optique (grossissement : x 700), grâce à quoi on a attribué une note entre 0 et 4, où 0 indique que des nodules sont présents et 4 indique qu'il n'y a pas de nodules. 20

On a reporté ces résultats sur le graphique de la figure 3 portant en abscisse T_a et en ordonnées T_c , à échelle logarithmique. On a hachuré les zones sortant du domaine de l'invention. A l'intérieur de celui-ci, on constate qu'il est possible de tracer des courbes de 25 niveau qui dégagent un domaine préférentiel de niveau 4, sensiblement homothétique au domaine initial, sensiblement délimité par les conceptions $T_c \leq 50s$; $T_a \geq 7 ms$ et $Q_a/Q_c \leq 1/20$.

30 Bien entendu, ces conditions sont définies pour $I_a = I_c = 30A/dm^2$, mais il faut s'attendre à ce que des conditions semblables prévalent pour d'autres valeurs d'intensité.

35 Ainsi, l'invention permet-elle à l'homme du métier d'obtenir à volonté le degré de fini de surface, en modulant les paramètres du courant pulsé.

TABLEAU I

REF	Tc (s)	Ta (ms)	Vitesse dépôt (µm/h)	T5 µm (min)	e (µm)	RECHERCHE NODULES	Microscopie optique	cotation
Essai						caméra vidéo image x 500	image x 700	
0	900	0	20	15	5	OUI	OUI	0
1	1	3	20	15	5	OUI	OUI	0
2	5	3	20	15	5	OUI	OUI	0
3	1	10	30	10	5	NON	NON	4
4	3	10	24	10	4	NON	NON	4
5	10	10	27	11	5	NON	NON	4
6	30	10	22	11	4	NON	NON	4
7	60	10	22	11	4	OUI PEU	OUI	0
8	60	30	22	11	4	NON OU TRES PEU	TRES PEU	2
9	60	100	19	12,5	4	NON	TRES TRES PEU	3
10	60	1000	20	12	4	NON OU TRES PEU	TRES TRES FINS	
11	30	100	27	11	5	NON	REPARTIS	1
12	30	1000	22	13,5	5	NON	NON	4
13	10	100	25	12	5	NON	NON	4
14	10	300	19	22	7	NON	NON	4
15	5	50	22,5	16	6	NON	NON	4
16	3	30	18,5	19,5	6	NON	NON	4
17	1	30	10,3	29	5	OUI	TRES PEU	2

REVENDICATIONS

1. Procédé de chromage de pièces de frottement, caractérisé en ce que l'on utilise un chromage électrolytique par courant pulsé avec inversion du courant en opérant avec les paramètres suivants.

- 5 I_c = densité de courant cathodique moyenne
 I_a = densité de courant anodique moyenne
 le courant étant continu, hachuré ou à fond continu avec surimposition d'un signal périodique
 T_c = durée des impulsions cathodiques
 10 T_a = durée des impulsions anodiques
 Q_c = quantité de courant cathodique
 Q_a = quantité de courant anodique

dans les relations suivantes :

- $0,01s \leq T_c \leq 200 s$
 15 $10^{-3}s \leq T_a \leq 100 s$
 $20A/dm^2 \leq I_c \leq 200A/dm^2$
 $1A/dm^2 \leq I_a \leq 5 I_c$

20 $Q_c = \int_0^{T_c} I_c \cdot dt \geq 5 Q_a$

$Q_a = \int_0^{T_a} I_a \cdot dt \geq 0,05 C/dm^2$

- 25 où s = seconde
 A/dm^2 = Ampère par décimètre carré de surface d'électrode
 dt = Dérivée du temps en seconde
 C/dm^2 = Coulomb par décimètre carré de surface
 30 d'électrode.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

- $T_c \leq 50 s$
 $T_a \geq 7 ms$
 35 $Q_c \geq 20 Q_a$

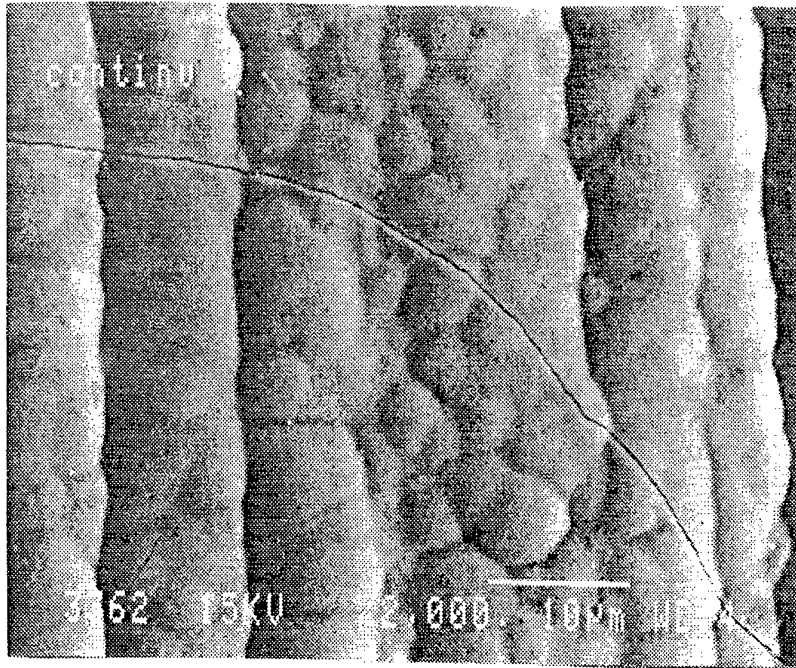


FIG - 1

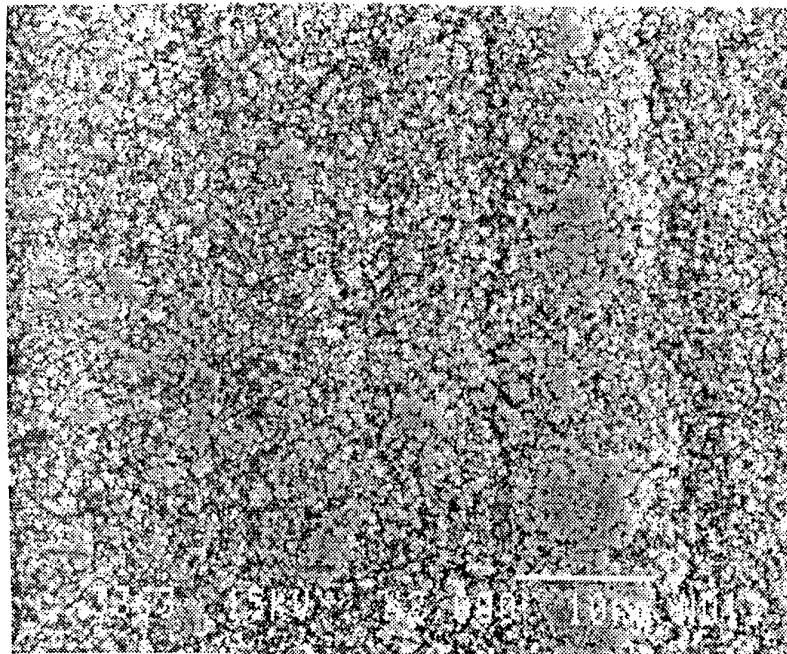


FIG - 2

FEUILLE DE REMPLACEMENT

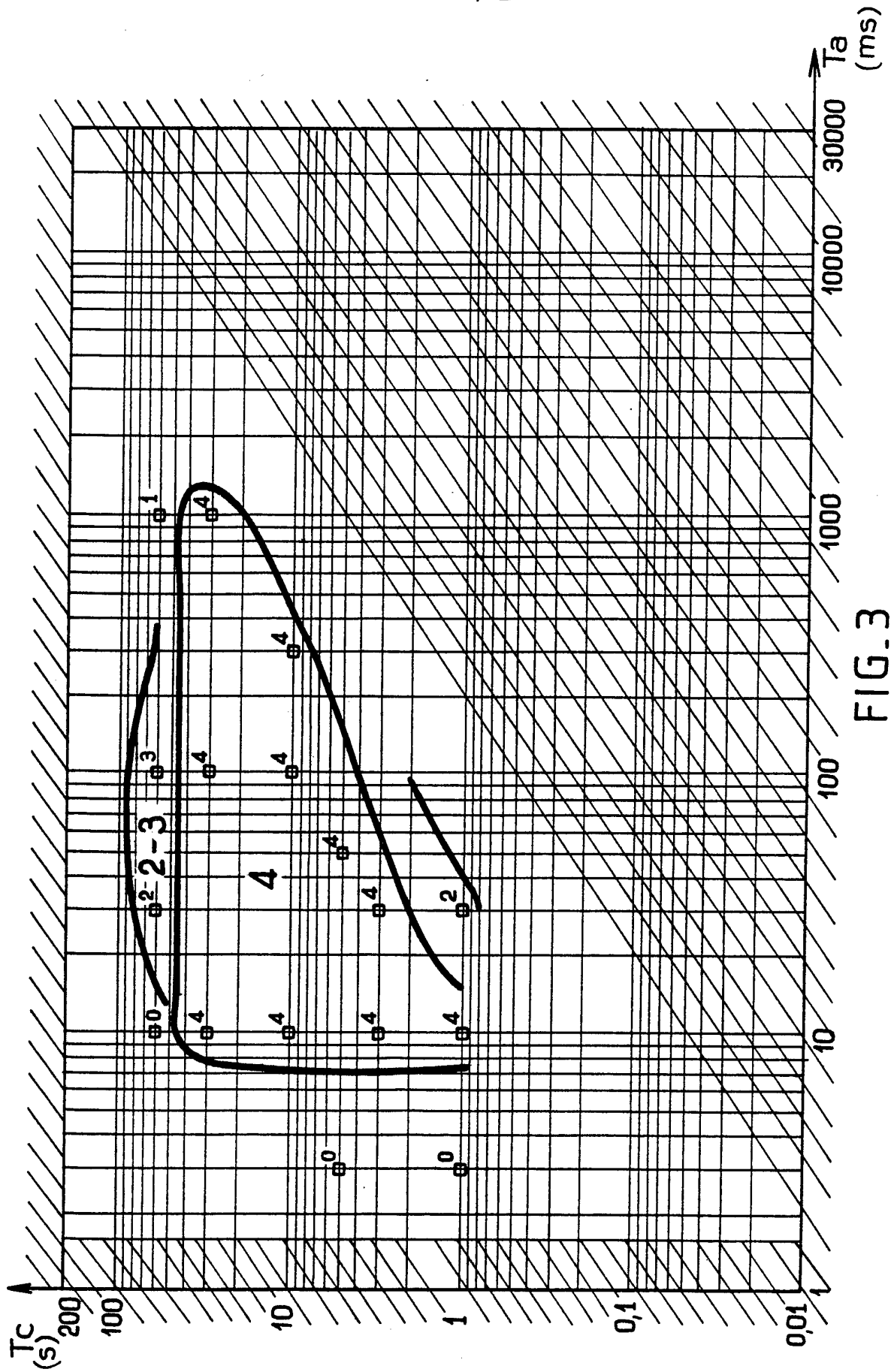


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 93/01125A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C25D5/18 C25D3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 586 711 (CENTRE TECHNIQUE DES INDUSTRIES MECANIQUES) 6 March 1987 cited in the application ----	
A	PROTECTION OF METALS vol. 26, no. 1, 1990, US pages 130 - 131 LISHANSKII 'electrodeposition of chromium in pulsed current regimes' see page 131, line 27 - line 31 -----	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 December 1993

Date of mailing of the international search report

11.01.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Nguyen The Nghiep, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/FR 93/01125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2586711	06-03-87	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No.
PCT/FR 93/01125

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 C25D5/18 C25D3/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 5 C25D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR,A,2 586 711 (CENTRE TECHNIQUE DES INDUSTRIES MECANIKES) 6 Mars 1987 cité dans la demande ---	
A	PROTECTION OF METALS vol. 26, no. 1, 1990, US pages 130 - 131 LISHANSKII 'electrodeposition of chromium in pulsed current regimes' voir page 131, ligne 27 - ligne 31 -----	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 Décembre 1993

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11.01.94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Nguyen The Nghiep, N

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No.

PCT/FR 93/01125

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2586711	06-03-87	AUCUN	