

181618

MEMORIA DESCRIPTIVA

JACQUE HISPANO-SUIZA.

181618



PATENTE DE INVENCION

por 20 años.

por "Un procedimiento de pulimentado electrolítico del níquel"-----

a favor de: Sociéte JACQUET HISPANO-SUIZA, de nacionalidad francesa, domiciliado en: 57, 59, rue de St. Mandé, MONTREUIL-sous-BOIS (Seine, Francia).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para el pulimentado electrolítico continuo del níquel y de las aleaciones que contienen níquel por medio de un electrolito en el cual el excedente de níquel disuelto en el curso de la operación es continuamente depositado en el cátodo bajo la forma de níquel metálico.

El níquel y sus aleaciones ricas en níquel son susceptibles de pulido anódico en un electrolito que contenga como elemento activo esencial el ácido sulfúrico o una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico. La concentración del ácido sulfúrico empleado solo, y la concentración combinada



181618

- 2 -

de los ácidos sulfúrico y fosfórico mezclados, deben ser al me-
nos de 50 % en peso de la solución, y con preferencia no su-
perior al 95 % en peso de la solución con el complemento forma-
do en gran parte por agua. Para las aplicaciones prácticas, el
5 límite superior de la concentración total en ácido es aproxi-
madamente 90 %. Aunque sea posible obtener buenos pulimentados
con las mezclas acuosas de ácido sulfúrico y ácido fosfórico
que contengan hasta un 50 % de agua, se ha encontrado preferi-
ble mantener el contenido en agua del baño relativamente débil,
10 pues en general los baños que contienen proporciones de agua
muy débiles pueden ser empleados con densidades de corriente
igualmente muy débiles, y en consecuencia con gastos más redu-
cidos, para dar pulidos satisfactorios. Las proporciones rela-
tivas de los ácidos esenciales pueden variar entre límites bas-
tante grandes, por ejemplo entre 3 a 76 % aproximadamente para
15 el ácido sulfúrico y 0 a 78 % aproximadamente para el ácido
fosfórico.

A menos de especificaciones contrarias, las proporciones
indicadas anteriormente son de tanto por ciento en peso, más
20 bien que en volumen. Las indicaciones concernientes a los áci-
dos se refieren a los pesos según las fórmulas H_2SO_4 y H_3PO_4 ,
y en lo que toca al ácido fosfórico debe entenderse que se tra-
ta del ácido ortofosfórico, dado que este último es la forma
estable en las condiciones de temperatura que se presentan en
25 el curso de la operación. Pero el ácido fosfórico puede ser
utilizado bajo otra forma, tal como el ácido pirofosfórico o
metafosfórico.

De esta manera se puede obtener un pulimento de espejo

181618



- 3 -

por pulido anódico del níquel en soluciones acuosas que contengan 15% de H_2SO_4 y 63 % de H_3PO_4 , con una densidad de corriente de 14 amperios por decímetro cuadrado y una temperatura de baño de 45 a 55 grados centígrados. La duración necesaria para la obtención del pulido está determinada por las características físicas iniciales del níquel que se ha de pulir. Pero en el curso del electropulido en estas condiciones se forma un compuesto de níquel que se descompone a temperaturas más elevadas para formar sulfato de níquel. En consecuencia, un baño usado precipita sulfato de níquel en las superficies calientes de los arrollamientos de calentamiento y de los cátodos. De ello resulta que la tensión del baño aumenta por los continuos depósitos inscrustados en el cátodo, y el gobierno de la temperatura es alterado por los depósitos de sal de níquel en los arrollamientos en el curso del periodo de calentamiento. Para un funcionamiento continuo, es pues necesario eliminar el níquel disuelto en el baño.

Las dificultades anteriormente indicadas pueden ser temporalmente vencidas por un "recondicionamiento" que consiste en calentar a elevada temperatura para precipitar el sulfato de níquel, por filtración, vuelta al punto de la composición del baño y limpieza de los cátodos. El baño puede entonces emplearse hasta que una nueva recomposición sea necesaria. Dado que esta recomposición no es prácticamente posible en la cuba de puesta en ejecución del procedimiento, es necesario proveerse de cubas diversas con los dispositivos auxiliares que forman parte de las mismas. De esta manera la recomposición exige gastos que se añaden a los gastos de puesta en práctica del

181618



- 4 -

procedimiento.

5 Cuando dicho baño, conteniendo 15 % de H_2SO_4 y 63 % de H_3PO_4 , se pone en marcha a una temperatura suficientemente elevada para precipitar el sulfato de níquel en permanencia, por ejemplo a 82° grados centígrados, es necesario emplear una densidad de corriente superior a 28 amperios por decímetro cuadrado, pues de otro modo la superficie del níquel se agrieta al obtener un brillo de alta calidad.

10 En distintas averiguaciones se ha comprobado que las adiciones de cromo trivalente ($Cr+3$) y de iones de aluminio trivalente ($Al+3$) a un baño de 15 % de H_2SO_4 y 63 % de H_3PO_4 permiten efectuar el electropulido del níquel a temperaturas suficientemente elevadas para permitir la precipitación permanente del sulfato de níquel. Cuando la cantidad necesaria de $Cr+3$ y de $Al+3$ o de $Al+3$ solo está presente, se obtiene una superficie brillante sin grietas, a condición de que el electropulido del níquel se obtenga a una temperatura aproximada de 82 grados centígrados, con una densidad de corriente de 14 a 28 amperios por decímetro cuadrado. Pero
15 aunque el baño sea susceptible de un trabajo continuo, un filtrado periódico es necesario para eliminar el sulfato de níquel precipitado en permanencia. Además, el níquel solo puede ser recuperado bajo la forma de una sal. El empleo de altas temperaturas es igualmente perjudicial porque aumentan
20 los gastos del trabajo.

25 El fin de la invención está pues constituido por un procedimiento para el electropulido del níquel y de las aleaciones ricas en níquel, susceptibles de una marcha continua con



181618

- 5 -

débiles densidades de corriente, sin la necesidad de una re-
composición del baño, sin acarrear las precipitaciones de sa-
les de níquel en cantidades perjudiciales, sin modificaciones
intempestivas de composición o elevación progresiva de las
5 tensiones de funcionamiento, y que permita el trabajo conti-
nuo a temperaturas reducidas. Otro fin de la invención es un
procedimiento de electropulido del níquel por medio del cual
los excedentes de níquel disueltos en el ánodo durante la ope-
ración de electropulido son depositados en permanencia baja
10 forma de níquel metálico en el cátodo en un grado de pureza y
en un estado físico conveniente a la recuperación y a la reu-
tilización del níquel.

En el dibujo adjunto que muestra los sistemas ternarios
de ácido sulfúrico (H_2SO_4) ácido ortofosfórico (H_3PO_4) y agua
15 (H_2O) en porcentajes de peso;

La figura 1 muestra áreas que representan composiciones
del baño que, por una adición de 0'3 a 10 % de ácido clor-
hídrico (HCl) permiten a temperaturas de 26 a 60 grados cen-
tígrados el electropulido del níquel y de las aleaciones de
20 níquel con un plaqueado simultáneo de un excedente de níquel
disuelto;

La figura 2 muestra áreas que representan composiciones
de baños que, por una adición de 0'3 a 10 % de ácido clor-
hídrico (HCl), permiten a una temperatura de 45 grados cen-
25 tigrados el electropulido del níquel y de las aleaciones de
níquel con un plaqueado simultáneo de un excedente de ní-
que disuelto;

La figura 3 es similar a la figura 2, salvo que repre-

181618



- 6 -

senta composiciones de baños que actúan a 38 grados centígrados; y

La figura 4 es similar a las figuras 2 y 3, salvo que representa composiciones de baños que actúan a 57 grados centígrados.

Se ha observado que la adición de ácido clorhídrico a los baños de ácido fosfórico rectificado y de ácido sulfúrico y fosfórico mezclados, en los límites generales indicados por la figura 1, dan baños en los cuales el níquel y las aleaciones que contienen níquel pueden pulirse con un acabado brillante, similar a los espejos, sin grieta alguna a temperaturas de orden general de 26 a 60 grados centígrados, y con unas densidades de corriente de 5,5 a 3,3 amperios por decímetro cuadrado.

Por otra parte se ha comprobado que en estas condiciones el excedente en níquel disuelto en el ánodo puede ser permanentemente electroprecipitado en el cátodo bajo la forma de níquel metálico. En consecuencia aunque el ácido clorhídrico no sea esencial para la obtención, de un brillo de espejo por electropulido en un baño que contenga ácido sulfúrico y ácido fosfórico, la adición de débiles proporciones de ácido clorhídrico ayuda a permitir el trabajo continuo sin precipitación apreciable de sales de níquel, sin modificaciones de la viscosidad y sin aumento de la tensión en la cuba.

Hasta el presente, los baños a base de ácido fosfórico sin ácido sulfúrico efectuaban el electropulido del níquel durante un corto intervalo de tiempo, es decir mientras estaban frescos. Pero los baños se volvían rápidamente muy vis-

181618



- 7 -

cosos, de suerte que las tensiones de cuba y las proyecciones eran fuertes, los efectos del pulido eran débiles, y los periodos de trabajo útil muy cortos. La viscosidad elevada parecía provenir del hecho de que el níquel es muy soluble
5 en el ácido fosfórico rectificado.

Gracias a la presente invención, el ácido fosfórico puede ser prácticamente mantenido en condiciones de electropulido inicial, dado que el níquel se deposita en el cátodo a lo largo de la operación de electropulido. No se produce
10 pues aumento alguno de la concentración en níquel que permitiría al baño hacerse viscoso y tener una corta duración útil. Pero el baño a base de ácido fosfórico rectificado no tiene una potencia de precipitación tan grande como el de la combinación $H_2SO_4 - H_3PO_4$. Y por ello no está comprendido en el régimen de las composiciones de baños activos.
15

En el caso de los baños de un contenido en ácido sulfúrico superior, aproximadamente a 45 por ciento, aunque las adiciones de ácido clorhídrico según la presente invención tengan tendencia a provocar la precipitación del níquel metálico en la solución, la solubilidad del sulfato de níquel
20 es tan débil que no resulta de ello mejora alguna prácticamente apreciable.

La actividad del ácido clorhídrico resulta del cloruro que se introduce en el baño. En consecuencia, se puede emplear un
25 medio cualquiera que permita la introducción de adiciones de cloruro, para reemplazar el ácido clorhídrico o en combinación con este ácido. Se pueden alcanzar mejores efectos introduciendo un cloruro metálico soluble, por ejemplo los

181618



- 8 -

cloruros de sodio, de potasio, de calcio, de magnesio, de níquel, de aluminio, de cromo y similares.

Parece que la manera de introducir el cloruro importa poco, pero que el procedimiento más sencillo y racional es el empleo de ácido clorhídrico. Cuando se debe emplear un
5 el empleo de ácido clorhídrico. Cuando se debe emplear un cloruro metálico, la cantidad ha de ser escogida a base de la equivalencia en contenido en cloruro de HCl especificada en los regímenes de trabajo indicados en esta descripción. Dado que el fin indicado de la invención es eliminar los me-
10 tales de los baños de electropulido es preferible emplear el ácido clorhídrico, pues los cloruros metálicos introducen un metal en el baño. Ha sido igualmente encontrado que el efecto deseado de las adiciones de cloruro puede obtenerse mediante la introducción de débiles concentraciones, de áci-
15 dos orgánicos clorados, tales como el ácido monocloroacético.

El baño de electropulido recientemente preparado mediante una adición de un ácido cloroacético no ofrece prueba química alguna de la presencia de un cloruro. Pero después de una corta duración de uso en el electropulido, el
20 baño ofrece una prueba positiva de la presencia de cloruro. Está pues demostrado que el ácido cloroacético introduce efectivamente cloruro en el baño para permitir la obtención de los efectos perseguidos por la invención.

La condición de equilibrio para el buen funcionamiento es mantenida simplemente por la reintegración del agua, el HCl y las pérdidas por proyección. El níquel del cátodo, depositado en el curso de la operación de electropulido, está
25 formado por un metal de gran densidad, de una pureza superior



a 98 por ciento y que alcanza generalmente 99.6 por ciento. Una materia de esta especie conviene particularmente para el empleo como ánodo en las cubas de electropulido del níquel.

5 Para obtener los efectos deseados, es suficiente disponer de porcentajes débiles de cloruros. No existe ningún medio práctico que permita introducir en los baños los iones de cloruro propiamente dichos, o que indique cuál es la concentración necesaria en iones del cloruro. Según la invención
10 se ha encontrado que una concentración conveniente en iones de cloruro se obtiene cuando este baño contiene un cierto porcentaje de un cloruro. Para simplificar el mantenimiento y la expresión analítica, el contenido en cloruro está calculado bajo la forma de HCl. Tal como lo señalan las indicaciones del cuadro I, se obtiene un trabajo satisfactorio cuando
15 la concentración en HCl es ligeramente superior a 0,04 por ciento.

Estos ensayos han sido hechos por una adición de HCl en un baño normal de electropulido a 15 por ciento H_2SO_4 , 63
20 por ciento H_3PO_4 y 22 por ciento H_2O . El cuadro II contiene indicaciones similares para un baño de 35 por ciento H_2SO_4 , 38 por ciento H_3PO_4 y 27 por ciento H_2O . La actividad satisfactoria del baño consiste en el depósito eficaz de níquel en los cátodos, y la ausencia de un precipitado
25 dañoso de sales de níquel.

Estas indicaciones demuestran que se obtienen efectos satisfactorios cuando el HCl está presente en cantidades del orden 0,04, 2.5 por ciento. Pero el régimen inferior

181618



- 10 -

de 0.04 a 0.4 por ciento es preferible a consecuencia de las facilidades de mantenimiento y de la ausencia de toda tendencia del metal a agrietarse en el curso del electropulido.

El cuadro I muestra algunas fluctuaciones en los porcentajes del níquel depositado en los baños que contienen 0.04 por ciento o más en HCl. Estas débiles variaciones parecen provenir de las modificaciones de la concentración en agua y en HCl. Los períodos de funcionamiento con una precipitación inferior a 100 por ciento alternan con períodos de funcionamiento con una precipitación superior a 100 por ciento, de modo que no se encuentra dificultad alguna de puesta en marcha, si lo contenido en agua y en HCl están convenientemente mantenidos. En la ejecución de estos ensayos, el HCl se ha mantenido a un grado conveniente por adiciones periódicas de ácido clorhídrico concentrado. Las cantidades que se han de añadir son determinadas por el análisis químico del cloruro en el baño.

Aunque las adiciones de HCl tienen tendencia a facilitar la precipitación del níquel en todos los baños de H_2SO_4 - H_3PO_4 , la eficacia del depósito de níquel en el cátodo y la marcha continua sin ningún problema de precipitación son función de la relación H_2SO_4 : H_3PO_4 y del contenido en agua. Para que el grado de depósito sea igual al grado de disolución anódica, parece ser necesario un cierto mínimo de concentración en níquel disuelto.

La cantidad de níquel en disolución es función de la relación H_2SO_4 : H_3PO_4 y del contenido en agua, que determinan igualmente los límites de solubilidad. Si el mínimo de concen-

tracción en níquel para un grado de depósito conveniente es superior al límite de solubilidad, la precipitación será inevitable.

CUADRO I

Porcentajes de níquel depositados en el cátodo
para distintos HCl^X

Adiciones a los baños de 15 por ciento H_2SO_4 -63 por ciento H_3PO_4
-22 por ciento H_2O para el electropulido del níquel

Tanto por ciento de níquel disuelto en el ánodo ^{XX}	HCl							
	0,000%	0,001%	0,01%	0,04%	0,1%	0,3%	1,0%	2,5%
2.0	2.5	2.7	"	60	92	56	75	66
3.0	7.0	"	42	84	94	"	86	"
4.0	ptdo. ^{XXX}	"	60	"	95	90	"	"
4.5		ptdo. ^{XXX}	42	"	96	"	"	98
5.0			"	84	97			algún ptdo.
6.0			63	"	98		101	
7.0			"	90	"		"	
8.0			71	"	100		108	
9.0			ptdo. ^{XXX}	102	"		102	
12.0				may ligero	95		algún ptdo.	
34.0				ptdo. ^{XXX}		99 al- gún ptdo.		

Xvalores basados en la cantidad de níquel disuelto en el ánodo en el intervalo de electropulido representado.

XX Basados en el peso del baño.

XXX ptdo. indica la formación de un precipitado de sal de níquel.

181618



- 12 -

CUADRO II

Porcentajes de níquel despositados en el cátodo para distintas adiciones de HCl al baño de 3 por ciento H_2SO_4 - 38 por ciento H_3PO_4 - 2 por ciento H_2O para electropulido del níquel.

tanto por ciento de níquel disuelto en el ánodo	HCl			
	0.01 %	0.10 %	0.3 %	0.65 %
2.0	5	20	56	58
6.0	24	92	80	"
9.0	elevado	débil	89	91
14.0	ptdo ^{XXX}	ptdo	98	100
18.0	"	"	96	muy ligero
22.0	"	"	97	ptdo
			muy ligero	
			ptdo	

XValores basados en la cantidad de níquel disuelto en el ánodo por intervalo de electropulido representado

XX Basados sobre los pesos del baño

XXX Ptdo indica la formación de un precipitado de sal de níquel

5 Se ha encontrado que con la adición de HCl en los límites indicados, ciertas composiciones de baños son aplicables a electropulido continuo sin que de él resulten los precipitados perjudiciales de sal de níquel. Estas composiciones de baños están indicados en los diagramas de tres ejes que representa el dibujo adjunto. El diagrama de la figura 1 muestra dos áreas: un área delimitada por las líneas rectas en trazos llenos que unen entre sí los puntos A, C, D, E, F, G, H, y A, y un área menor, completamente encerrada y delimi-



tada por las líneas rectas de trazos de puntos que reúnen entre sí los puntos B, I, J, K, G, L, M y N.

El área mayor delimitada por las líneas AC, CD, DE, EF, FG, GH, y HA representa composiciones de baños bajo la relación de los porcentajes en H_3PO_4 , o en H_3PO_4 y H_2SO_4 que, cuando contienen débiles adiciones de HCl, convienen al electropulido del níquel y de las aleaciones de níquel a temperaturas situadas en los grandes límites de temperatura de 26 a 60 grados centígrados. En estos límites de temperatura, los baños de una composición que quede en el área indicada y contenga las adiciones de cloruro en los límites precedentemente indicados actúan para dar un pulido brillante al níquel y a sus aleaciones, mientras que al mismo tiempo la mayor parte del níquel disuelto procedente de la solución se deposita en el cátodo para permitir el trabajo continuo, con solamente una ligera precipitación de sales de níquel, si las hay.

Los valores de los porcentajes en H_3PO_4 , H_2SO_4 y H_2O en los puntos indicados en los límites de esta área mayor son los siguientes:

Punto	H_3PO_4	H_2SO_4	H_2O
A	85	0	15
C	70	15	15
D	46	33	21
E	28	45	27
F	21	45	34
G	56	10	34
H	73	0	27

181618



- 14 -

En general, los grandes límites de trabajo se sitúan pues entre 21 y 85 por ciento H_3PO_4 , 0 y 45 por ciento H_2SO_4 y 15 y 34 por ciento H_2O . La concentración en ácido total en estos grandes límites de trabajo tienen un valor mínimo de 5 66 por ciento y un valor máximo de 85 por ciento.

Debe entenderse que los límites de actividad de las composiciones de los baños, para un electropulido satisfactorio del níquel y de sus aleaciones, son hasta mayores que los representados por el área mayor antes indicada, pero en el funcionamiento continuo de los baños, cuyas composiciones se encuentran fuera del área mayor del diagrama ternario adjunto se producirá una precipitación perjudicial de sulfato de níquel o bien un plaqueado ineficaz del níquel o las dos cosas. Aún en los límites del área mayor, se puede producir una ligera precipitación de sulfato de níquel para ciertas composiciones particulares de baños, a ciertas temperaturas entre 26 15 grados centígrados y 60 grados centígrados, pero en general las cantidades precipitadas no serán perjudiciales.

El área menor, completamente encerrada, que se encuentra en el interior de las líneas rectas de puntos BI, IJ, JK, 20 KG (trazo continuo) GL, LM y MB, representa los límites preferibles de las composiciones de los baños más acá de los cuales no se produce ninguna precipitación de sulfato de níquel, si el contenido en cloruro se mantiene dentro de los 25 límites indicados anteriormente, y si se emplea una temperatura conveniente, en el interior de los límites de 32 grados y 50 grados centígrados, para la composición escogida. En las condiciones indicadas, el níquel y sus aleaciones pueden

181618



- 15 -

5 sar pulidos de un modo satisfactorio por tratamiento anódico, mientras que al mismo tiempo el níquel disuelto es depositado en el cátodo en un grado suficiente para que el contenido en níquel disuelto sea mantenido por encima del punto de saturación e impida de este modo toda precipitación sensible de las sales de níquel.

Los valores de los porcentajes en H_3PO_4 , H_2SO_4 y H_2O en los puntos que indican las líneas de esta área menor son los siguientes:

Punto	H_3PO_4	H_2SO_4	H_2O
B	75	10	15
I	62	20	18
J	45	28	27
K	38	28	34
G	56	10	34
L	73	2	25
M	77	3	20

10 En consecuencia, en esta área de trabajo preferida, los porcentajes en H_3PO_4 se sitúan en los límites de 38 a 77 por ciento, los de H_2SO_4 en los límites de 2, 28 por ciento, y los de agua en los límites de 15, 34 por ciento. Las concentraciones combinadas de H_3PO_4 y H_2SO_4 en esta
15 misma área se sitúan en un valor mínimo de 66 por ciento y un valor máximo de 85 por ciento, es decir los mismos valores que en el área de composición mayor.

20 Ha de entenderse que si son llevadas sobre el diagrama ternario de la figura 1 las composiciones de baños que dan precipitaciones débiles o nulas de sales de níquel en

181618



- 16 -

el curso del electropulido continuo, dichas composiciones si bien diferirán ligeramente para cada temperatura de trabajo de un baño particular se encontrarán todas en el interior del área mayor ACDEFCHA, a condición de que la temperatura escogida se sitúe entre 26 y 60 grados centígrados, y que las composiciones de los baños que queden en el interior del área menor BIJKGLMB no producen ninguna precipitación sensible de sales de níquel, si se escoge la temperatura conveniente en el interior de los límites 32 y 50 grados centígrados para la composición empleada (véase los cuadros III y IV).

Durante el trabajo continuo de una composición de baño en las áreas mayores o áreas preferidas del diagrama de la figura 1, el níquel disuelto se mantiene a una concentración aproximada de 0.5 a 2.5 por ciento calculado bajo la forma Ni. Dado que los valores $H_2SO_4 : H_3PO_4 : H_2O$ representados en el diagrama están basados en el 100 por cien del baño compuesto solamente de las tres elementos indicados, el contenido en níquel disuelto y en ácido clorhídrico o en cloruro altera todos los elementos con el mismo valor relativo y a un grado que no tiene efecto sensible alguno en la composición y el gobierno del baño.

Se puede ver que el depósito eléctrico más eficaz del níquel, o sea con ausencia de toda cantidad precipitada perjudicial, solo puede realizarse en los baños cuyo contenido de H_2SO_4 es inferior al 45 por ciento. El diagrama muestra igualmente que la concentración en agua del baño debe aumentar a medida que aumente el H_2SO_4 si se quiere evitar la

181618



- 17 -

precipitación. En general, las concentraciones de H_3PO_4 entre 21 y 85 por ciento son admisibles.

Las características de trabajo de los baños de electropulido que tengan adicionado HCl están representadas por las indicaciones de los cuadros III y IV. En general, las características concernientes a la densidad de la corriente, y a los efectos de electropulido son similares a los de los baños sin HCl. Se puede ver que se obtienen varias ventajas con el baño con 35 por ciento de H_2SO_4 - 38 por ciento H_3PO_4 del cuadro IV. Los gastos iniciales son menores y el baño funciona con una eficacia anódica y catódica más elevada y con una tensión celular ligeramente inferior a la del baño de 15 por ciento de H_2SO_4 - 63 por ciento de H_3PO_4 del cuadro III. Pero el baño de 35 por ciento H_2SO_4 - 38 por ciento H_3PO_4 presenta el inconveniente de tener tendencia a formar un ligero precipitado en el curso de su empleo continuo. Se logran pues algunas ventajas empleando baños de una composición entre 15 por ciento H_2SO_4 , 63 por ciento H_3PO_4 , y de 35 por ciento H_2SO_4 , 38 por ciento H_3PO_4 .

Otras ventajas de la invención resaltan de las indicaciones de los cuadros V y VI. La uniformidad de las características de puesta en marcha es evidente. La adición de HCl impide la elevación de la tensión celular en el curso de un empleo prolongado, mientras que sin HCl las tensiones celulares son prácticamente dobladas después de una duración de empleo relativamente corto del baño.

El níquel es convenientemente depositado para mantener una débil concentración en el baño. En consecuencia, no re-

181618



- 18 -

sulta precipitación ni elevación de la tensión. Asimismo, la viscosidad del baño queda prácticamente sin variación, lo cual es importante bajo el punto de vista de las pérdidas por proyección.

CUADRO III

Características de funcionamiento de un baño de electropulido del níquel con 15 por ciento H_2SO_4 - 63 por ciento H_3PO_4 - 22 por ciento H_2O - 0,04 por ciento HCl. Temperatura del baño 46 grados centígrados.

Tanto por ciento NI separado en el ánodo ^X	Densidad de corriente anódica amperios por decímetro cuadrado	Rendimiento anódico tanto por ciento	Densidad de corriente catódica en amperios por decímetro cuadrado	Rendimiento catódico tanto por ciento	Tanto por ciento de NI sobre el cátodo ^X	Tanto por ciento de NI en solución	Tensión celular	HCl por análisis	Tanto por ciento NI depositado sobre el cátodo ^{XX}
1.4	22	35	4,5	17	0.7	0.7	4.5	0.040	49
2.8	22	39	4,5	32	1.9	0.9	"	"	84
4.8	22	40	4,5	31	3.5	1.3	4.0	0.048	84
5.4	22	44	4,5	35	4.0	1.4	"	"	81
7.6	22	41	4,5	38	6.0	1.6	4.0	"	90
9.4	22	35	4,5	37	7.8	1.6	3.0	"	102
11.2	22	38	4,5	42	9.8	1.4	"	"	108
12.0	22	40	4,5	39	10.6	1.4	4.0	0.037	98

^XBasados sobre el peso del baño.

^{XX}Basados sobre la cantidad de níquel disuelta en el ánodo en el intervalo.

181618



- 19 -

CUADRO IV

Características de funcionamiento de un baño de electropulido del níquel con 25 por ciento H_2SO_4 - 38 por ciento H_3PO_4 - 27 por ciento H_2O - 0,3 por ciento HCl. Temperatura del baño 46 grados centígrados.

Tanto por ciento de NI separado sobre el ánodo ^x	Densidad de corriente anódica amperios por decímetro cuadrado	Rendimiento anódico tanto por ciento	Densidad de corriente catódica amperios por decímetro cuadrado	Rendimiento catódico tanto por ciento	Tanto por ciento NI sobre el cátodo ^x	Tanto por ciento NI en solución	Tensión celular	HCl por análisis	Tanto por ciento NI depositado en el cátodo ^{xx}
1.9	22	43	5,5	24	1.1	0.8	3.5	1.0	56
5.5	22	53	5,5	43	4.0	1.5	3.5	0.11	80
9.2	22	56	5,5	49	7.2	2.0	"	0.30	89
10.7	22	47	5,5	51	8.8	1.9	3.5	"	103
14.3	22	48	5,5	44	12.2	2.1	"	"	93
18.0	22	49	5,5	45	15.7	2.3	3.7	"	96
21.7	22	50	5,5	48	19.4	2.3	4.0	0.31	97

^xBasados sobre el peso del baño.

^{xx}Basados sobre la cantidad de níquel disuelta sobre el ánodo en el intervalo.

La densidad de corriente catódica no es crítica en los límites de una extensión satisfactoria de 2,2 a 22 amperios por decímetro cuadrado. Por razones de simplificación en las disposiciones de la cuba concernientes a la colocación de los electrodos

181618



- 20 -

y las áreas, los límites preferidos son de 5.5 a 14.5 amperios por decímetro cuadrado. Además el grado de deposición es esencialmente el mismo que el grado de disolución anódica en el curso del electropulido, de suerte que el baño se
5 mantiene en un equilibrio conveniente.

Pueden hacerse igualmente adiciones de cloruro para producir eficazmente el depósito continuo del níquel disuelto, bajo la forma de níquel metálico, sobre el cátodo en el curso del electropulido en los baños a alta temperatura que contienen adiciones de aluminio trivalente o de
10 aluminio trivalente y de cromo trivalente como se ha dicho precedentemente. Si se desea, se puede también obtener la ventaja del trabajo a elevadas temperaturas, por ejemplo a 82 grados centígrados, llegando más o menos hasta la temperatura de ebullición, así como la del depósito continuo
15 del níquel disuelto bajo la forma de níquel metálico en el cátodo. El efecto de la concentración en HCl de los baños está indicada por el cuadro VII.

CUADRO V

Características de funcionamiento de un baño de electropulido del níquel sin contenido de HCl, ni de cloruro, 15 por ciento H_2SO_4 - 53 por ciento . H_3PO_4 - 22 por ciento H_2O
Temperatura del baño 46 grados centígrados.

181618



Tanto por ciento de NI disuelto en ánodo ^x	Densidad de corriente anódica, amperios por decímetro cuadrado	Rendimiento anódico tanto por ciento	Densidad de corriente catódica amperios por decímetro cuadrado	Rendimiento catódico tanto por ciento	Tanto por ciento de NI que queda en solución	Tensión celular voltios	Tanto por ciento de NI depositado en el cátodo	Tanto por ciento de HCl en solución por análisis	Viscosidad (peso)
1	28	36	2,2	1,7	1,0	3,6	0,2	nada	22,7
2 ^{xx}	20	36	2,2	4,0	1,8	5,6	0,3	"	"
Se forma copiosa precipitación									
4	22	35	2,2	4,8	3,7	6,2	0,5	"	"
5	22	35	2,2	7,0	4,5	8,2	1,5	"	59,5
Se forma copiosa precipitación									

^xRepresenta la totalidad del níquel disuelto durante el electropulido en tanto por ciento de peso del baño.

^{xx}Precipitación copiosa en intervalos de tiempo entre 2 y 4 por ciento de níquel disuelto.

^{xxx}Representa níquel total depositado en tanto por ciento de peso del baño.

CUADRO VI

Características de funcionamiento de un baño de electropulido del níquel 15 por ciento H₂SO₄ - 63 por ciento H₃PO₄ - 22 por ciento H₂O (0.05 - 0.16) por ciento de HCl. Temperatura del baño 46 grados centígrados.

181618



- 22 -

Tanto por ciento NI disuelto en el ánodo ^x	Densidad de la corriente anódica amperios por decimetro cuadrado	Rendimiento anódico tanto por ciento	Densidad de la corriente catódica en amperios por decimetro cuadrado	Rendimiento catódico tanto por ciento	Tanto por ciento NI remanente en solución	Tensión celular, voltios	Tanto por ciento NI depositado en el cátodo ^{xx}	Tanto por ciento HCl en solución por análisis	Viscosidad (peso)
1/2	28	27	2,2	24	0.4	4.6	0.8	0.08	27.7
2	22	33	2,2	29	0.5	4.6	1.5	0.12	"
3	11	30	2,2	28	0.5	3.5	2.5	"	24.4
4	11	34	2,2	31	0.6	4.0	3.8	0.05	"
5	22	28	4,4	26	0.6	5.5	4.4	0.10	23.6
10.3	22	28	4,4	33	0.6	4.0	9.7	"	22.8
14.8	22	34	4,4	32	0.8	4.3	14.0	0.13	22.8
22.0	22	35	4,4	35	0.7	4.2	21.3	"	24.0
28.5	22	34	4,4	33	0.9	4.3	27.6	0.16	"
34.0	22	36	4,4	35	1.0	"	33.0	"	23.2

^xRepresenta la totalidad del níquel disuelto en el curso del electropulido en tanto por ciento de peso del baño

^{xx}Representa la totalidad del níquel depositado en tanto por ciento de peso del baño

CUADRO VII

Efecto de la concentración en HCl sobre el porcentaje de níquel depositado sobre el cátodo en un baño de electropulido con 12.4 por ciento H₂SO₄ - 56 por ciento H₃PO₄ - 25.7 por ciento H₂O - 12 por ciento Cr - 2.3 por ciento Al.

181618



Tanto por ciento de NI disuelto ^{xx}	HCl				
	0.25 por ciento	0.50 por ciento	1.0 por ciento	15 por ciento	2.5 por ciento
4.0	"	120	105	110	100
4.5	96	96	103	"	"
5.5	101	105	"	97	"
6.5	94	"	93	102	93
7.5	100	"	"	"	102

^xValores en tanto por ciento de níquel depositado sobre el cátodo basadas en la cantidad disuelta en el ánodo para este intervalo.

^{xx}Basado sobre el peso del baño

Los baños según la presente invención pueden ser empleados para el electropulido del níquel y de sus aleaciones que contengan elementos de aleación en cantidades (generalmente inferiores al 10 por ciento) que no afecten sensiblemente la proporción de níquel en el tratamiento electrolítico. Los principios de la invención se extienden en general al electropulido del níquel en los baños que contengan una débil adición de cloruro suministrado por un compuesto cualquiera escogido en el grupo formado por el ácido clorhídrico, los cloruros metálicos (comprendido el amonio) y los ácidos orgánicos clorados.

Quando se añade ácido clorhídrico en los límites de 0.3

181618



- 24 -

a 1.0 por ciento, trabajándose con los baños de este modo obtenidos a 46 grados centígrados, no se produce precipitación alguna de sales de níquel si los valores de H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2O se mantienen en las áreas indicadas en la figura 2 por las líneas rectas que reúnen entre sí los puntos 1, 8, 9, 6, 7 y 1, en el orden indicado. En otros términos, esta área representa baños en los cuales se puede obtener simultáneamente y de un modo satisfactorio el electropulido y el depósito eléctrico del níquel. En el área delimitada por las líneas rectas que reúnen entre sí los puntos 9, 10, 11, 12, 6 y 9, en el orden indicado, puede producirse una ligera precipitación de sales de níquel, pero esta ligera precipitación puede no ser perjudicial.

Según la figura 2, las composiciones preferidas en los baños en cuanto a H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2O cuando contienen de 0.5 a 1.0 por ciento de HCl y son empleados a 46 grados centígrados se encuentran en el lado de acá del área delimitada por las líneas rectas que reúnen entre sí los puntos 8, 9, 6, 13, 14 y 8, en el orden indicado. En esta área, el electropulido y el depósito eléctrico del níquel pueden ser realizados de un modo muy satisfactorio. Los grandes límites de la composición de los baños para el pulido y el depósito simultáneos son los que se encuentran en el lado de acá del área delimitada por las líneas rectas que reúnen entre sí los puntos 1, 8, 9, 10, 11, 12, 6, 7 y 1, en el orden indicado.

El cuadro que sigue expresa los valores para los distintos puntos indicados por las cifras de referencia de la figura 2:

181618

30



- 25 -

Punto	H ₃ PO ₄ por 100	H ₂ SO ₄ por 100	H ₂ O por 100
1	85	0	15
6	50	20	30
7	73	0	27
8	75	10	15
9	62	20	18
10	46	32	22
11	35	39	26
12	31	39	30
13	71	5	24
14	77	3	20

En general, para las condiciones de funcionamiento indicadas con referencia a la figura 2, las composiciones preferidas de los baños se encuentran en los límites de 50 a 77 por ciento H₃PO₄, 3 a 20 por ciento H₂SO₄ y 15 a 30 por ciento H₂O, y en los límites del área delimitada por las líneas rectas 8-9, 9-6, 13-14, y 14-8. En los límites mayores de la composición de los baños, estos límites son de 31 a 85 por ciento H₃PO₄, 0 a 39 por ciento H₂SO₄ y 15 a 30 por ciento H₂O, y se encuentran en el lado de acá del área delimitada por las líneas rectas 1-8, 8-9, 9-10, 10-11, 11-12, 12-6, 6-7, 7-1,

Quando se añade ácido clorhídrico en los límites de 0,3 a 1.0 por ciento y si el baño resultante es utilizado a 32 grados centígrados, no se produce ninguna precipitación de sales de níquel, si los valores de H₃PO₄, H₂SO₄, H₂O son

181618



- 26 -

mantenidos en los límites del área delimitada en la figura 3 por las líneas rectas que reúnen entre sí los puntos 15, 21, 23, 24, 19, 20 y 15, en el orden indicado. En otros terminos, esta área representa baños en los cuales se puede realizar de un modo satisfactorio el electropulido y el depósito eléctrico del níquel. En el área delimitada por las líneas rectas que reúnen entre sí los puntos 23, 25, 26, 24 y 23, en el orden indicado, una ligera precipitación puede no ser perjudicial.

Según la figura 3, las composiciones de los baños preferidos, por lo que se refiere a H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2O , con un contenido en HCl de 0.3 a 1.0 por ciento y un funcionamiento a 32 grados centígrados, se encuentran en el lado de acá del área delimitada por las líneas rectas que reúnen entre sí los puntos 22, 23, 24, 19, 27 y 22, en el orden indicado. En los límites de esta área, se puede realizar de un modo muy satisfactorio y simultaneo el electropulido y el depósito del níquel. Los grades límites de la composición de los baños para el pulido y el depósito simultáneos son los que se encuentran en el lado de acá del área delimitada por las líneas rectas que reúnen entre sí los puntos 15, 21, 22, 25, 26, 19, 20 y 15.

El cuadro que sigue muestra los valores de los distintos puntos indicados por las cifras de referencia de la figura 3:

Punto	H_3PO_4	H_2SO_4	H_2O
	por 100	por 100	por 100
15	85	0	15
19	56	10	34
20	75	0	25
21	75	10	15
22	70	12	18
23	45	28	27
24	58	28	34
25	28	45	27
26	21	45	34
27	72	3	24

181618



- 27 -

En general, para las condiciones de funcionamiento indicadas con referencia a la figura 3, las composiciones preferidas de los baños se encuentran en los límites de 38 a 78 por ciento H_3PO_4 , 3 a 28 por ciento H_2SO_4 y 24 a 34 por ciento H_2O y en el lado de acá del área delimitada por las líneas rectas 22-23, 23-24, 24-19, 19-27, y 27-22. En los grandes límites de la composición del baño, los límites son de 38 a 85 por ciento H_3PO_4 , 0 a 28 por ciento H_2SO_4 y 15 a 54 por ciento H_2O , y se encuentran del área delimitada por las líneas rectas 15-21, 21-22, 22-23, 23-25, 25-26, 26-19, 19-20, y 20-15.

Quando se añade ácido clorhídrico en los límites de 0.3 a 1.0 por ciento y el baño resultante es utilizado a 57 grados centígrados, no se produce ninguna precipitación de níquel, si los valores de H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2O son mantenidos en los límites determinados en la figura 4 por la línea recta que reúne entre sí los puntos 28 y 33. En otros términos, esta línea, que representa de 74 a 85 por ciento H_3PO_4 , de 0 por ciento H_2SO_4 y de 15 a 26 por ciento H_2O , indica los baños con los cuales se puede obtener simultáneamente el electropulido y el depósito del níquel de un modo satisfactorio. En el área delimitada por las líneas rectas que reúnen entre sí los puntos 28, 36, 37, 38, 33, 34, 35 y 28, en el orden indicado, se puede producir una ligera precipitación de sales de níquel, pero esta ligera precipitación puede no ser perjudicial.

En la figura 4, las composiciones preferidas de los baños en lo referente a H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2O cuando contienen de

181618



- 28 -

0.3 a 1.0 por ciento HCl y son utilizados a 57 grados centí-
 grados, quedan en el área delimitada por las líneas rectas
 que reúnen entre sí los puntos 39, 36, 37, 38, 35, 34 y 39,
 en el orden indicado. En los límites de esta área se puede
 5 realizar de una manera muy satisfactoria el electropulido y
 el depósito del níquel. Los grandes límites de la composición
 de los baños para el electropulido y el depósito simultáneos
 son los que se encuentran en el lado de acá del área delimita-
 da por las líneas rectas que reúnen entre sí los puntos 28,
 10 36, 37, 38, 33, 34, 35 y 28. Al cuadro que sigue expresa los
 valores para los distintos puntos indicados por las cifras
 de referencia de la figura 4:

Punto	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ O
	por 100	por 100	por 100
28	85	0	15
33	50	20	30
34	56	5	29
35	74	0	26
36	70	15	15
37	50	30	20
38	40	30	30
39	75	5	20

En general, para las condiciones de funcionamiento in-
 dicadas con referencia a la figura 4, las composiciones pre-
 15 ferentes de los baños se encuentran en los límites de 40 a 75
 por ciento H₃PO₄, 5 a 30 por ciento H₂SO₄ y 15 a 30 por cien-
 to H₂O, y en los límites del área determinada por las líneas
 rectas 39-36, 36-37, 37-38, 38-33, 33-34, y 34-39. En los



grandes límites de la composición de los baños los límites son de 40 a 85 por ciento H_3PO_4 , 0 a 30 por ciento H_2SO_4 y 15 a 30 por ciento H_2O y se encuentran en el lado de acá del área delimitada por las líneas rectas 28-36, 36-37, 37-38, 38-33, 33-34, 34-35 y 35-28.

N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones, con aplacado simultáneo del excedente del níquel disuelto, que consiste en hacer desempeñar al metal que se ha de pulimentar el papel de ánodo en un electrolito constituido esencialmente por ácido sulfúrico eventualmente mezclado con ácido fosfórico que contenga además una débil cantidad de un cuerpo que proporcione un radical cloruro equivalente a una proporción de 0'04 a 2'5 por 100 de HCl (ácido clorhídrico).

2.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la proporción HCl es introducida directamente en el electrolito en forma de ácido clorhídrico.

3.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la proporción de HCl es introducida en el electrolito en forma de un cloruro metálico.

4.- Un procedimiento de pulimento electrolítico conti-



mo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la proporción de HCl es introducida en el electrolito en forma de un ácido orgánico clorado.

5 5.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1 y 4, caracterizado por el hecho de que el ácido orgánico clorado introducido en el electrolito es el ácido monocloroacético.

10 6.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la concentración HCl en el electrolito está comprendida entre 0'04 y 0'4 por 100.

15 7.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de emplear una densidad de corriente comprendida entre 2'2 y 22 amperios por decímetro cuadrado a una temperatura comprendida entre 26 grados centígrados y la ebullición.

20 8.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de emplear una densidad de corriente comprendida entre 5'5 y 25 14'5 amperios por decímetro cuadrado a una temperatura comprendida entre 26 a 60 grados centígrados.

 9.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que las concentraciones en el electrolito están comprendidas respectivamente entre 21 y 85 por 100 de ácido fosfórico, 0 y 45 por 100 de ácido sul-

181618



- 31 -

fúrico y 15 y 34 por 100 de agua, estando la concentración ácida total comprendida entre 66 y 85 por 100 de la solución a la cual está adicionado HCl en proporción de 0'04 a 2'5 por 100.

5 10.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que las concentraciones en el electrolito están comprendidas entre 38 y 77 por 100 de ácido fosfórico, entre 2 y 28 de ácido sulfúrico y 15 y 34
10 por 100 de agua.

 11.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de adicionar al electrolito sea cual fuere la proporción de ácido sulfúrico, ácido fos-
15 fórico y agua una proporción de 0'3 a 1 por 100 de HCl.

 12.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que las concentraciones en el electrolito están comprendidas entre 50 y 77 por 100 de á-
20 cido fosfórico por 100 de ácido fosfórico, 3 y 20 por 100 de ácido sulfúrico y 15 y 20 por 100 de agua, con una adición de HCl en la proporción de 0'3 a 1 por 100.

 13.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado
25 en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de utilizar una temperatura próxima a 46 grados centígrados.

 14.- Un procedimiento de pulimento electrolítico conti-

181618



- 32 -

5 mo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que las concentraciones en el electrolito son entre 38 y 73 por 100 de ácido fosfórico, entre 3 y 28 por 100 de ácido sulfúrico y entre 24 y 34 por 100 de agua, siendo la proporción de HCl adicionado de 0'3 a 1 por 100.

10 15.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de ser utilizada una temperatura próxima a 32 grados centígrados.

15 16.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de ser nula la concentración del ácido sulfúrico en el electrolito.

20 17.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que las concentraciones en el electrolito están comprendidas entre 40 y 75 por 100 de ácido fosfórico, entre 5 y 30 por 100 de ácido sulfúrico y entre 15 y 30 por 100 de agua, siendo la adición de HCl de la proporción de 0'3 a 1 por 100.

25 18.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de ser empleada una temperatura próxima a 57 grados centígrados.

19.- Un procedimiento de pulimento electrolítico conti-

181618



- 33 -

nio del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el ácido fosfórico es empleado en la forma "orto".

5 20.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por el hecho de que el ácido fosfórico es empleado en la forma "meta".

10 21.- Un procedimiento de pulimento electrolítico continuo del níquel y sus aleaciones tal como el especificado en las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por el hecho de que el ácido fosfórico es empleado en la forma "piro".

15 22.- La propiedad y la explotación exclusiva del objeto de la patente, sean cuales fueren las circunstancias que concurren con su esencialidad definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto es:

"Un procedimiento de pulimento electrolítico del níquel".

Consta la presente memoria de treinta y tres hojas foliadas, escritas por una sola cara.

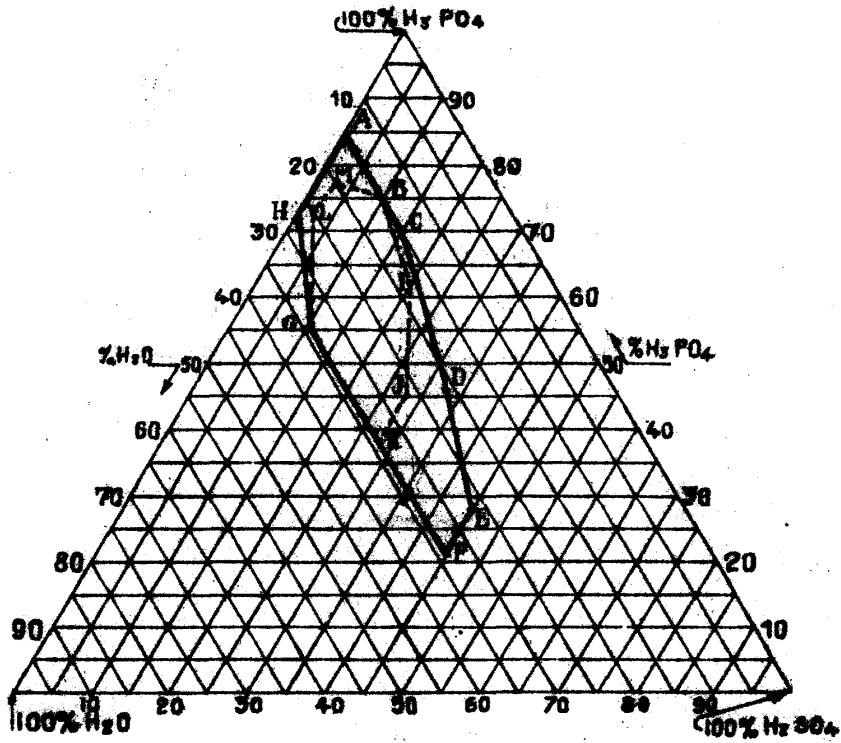
Barcelona, 30 de Diciembre de 1947.

P. p. de: Sociéte JACQUET HISPANO-SUIZA,

181618



Fig. 1.



ESCALA VARIABLE

Barcelona 30 DIC. 1941

[Handwritten signature]

181618



Fig. 4.

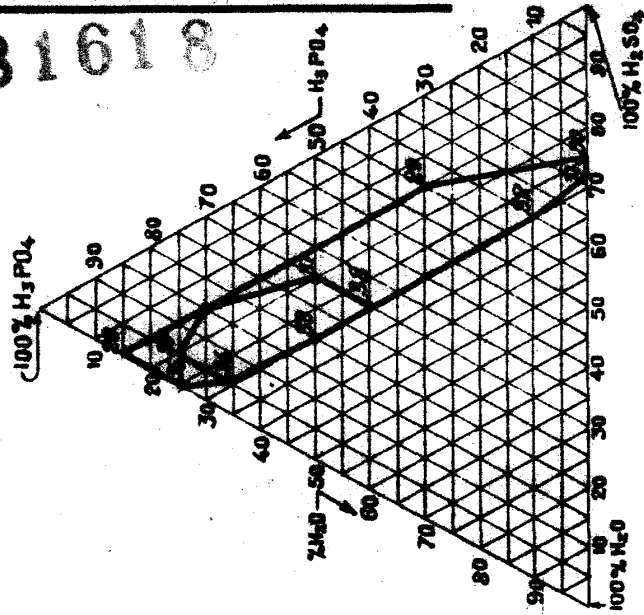


Fig. 3.

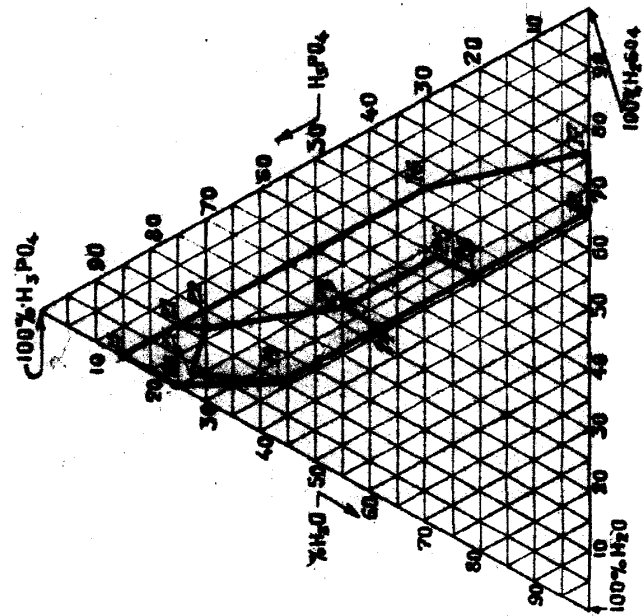
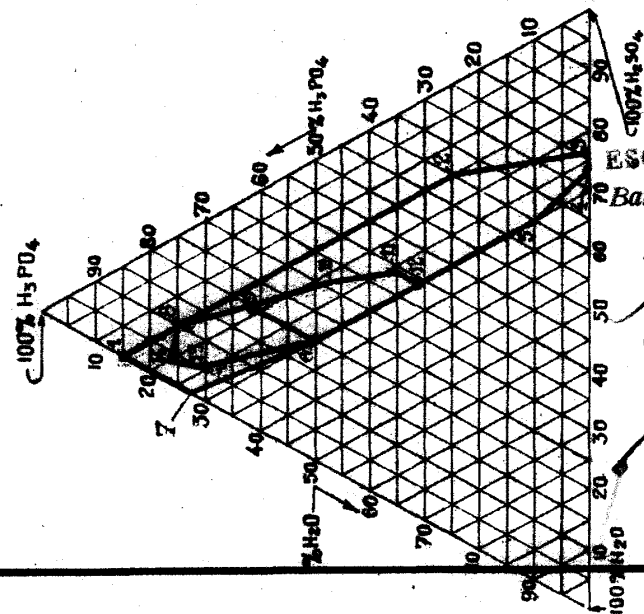


Fig. 2.



ESCALA VARIABLE

Barcelona 30 DIC. 1917

[Handwritten signature]