

181619

18 16 19

MEMORIA DESCRIPTIVA

Société JACQUET HISPANO-SUIZA. (Seine, Francia)

18 16 19



PATENTE DE INVENCION

por 20 años

para "Un procedimiento para el pulimento de metales."--

a favor de: Société JACQUEF HISPANO-SUIZA, de nacionalidad francesa, domiciliada en: 57, 59, rue de St. Mand  MONTREUIL-sous-BOIS (Seine, Francia).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva tiene por objeto un procedimiento para pulir metales anódicamente.

Hasta ahora ha sido práctica corriente pulir los metales mediante una operación mecánica, ya sea en máquinas automáticas de pulir y bruñir, ya manualmente, ya mediante una combinación de operaciones automáticas y manuales. Aparte del coste considerable de las operaciones mecánicas de pulido y bruñido, en particular cuando las operaciones finales de bruñido han de efectuarse manualmente,



presenta en pulimento mecánico de los metales algunos inconvenientes que le son inherentes debido a las propiedades de los metales en sí. Algunos metales, tales como, por ejemplo, el acero inoxidable, el Monel y la alpaca, son conductores relativamente malos del calor, y como resultado de ello las altas velocidades de las ruedas de pulir y brufir tienden a quemar las superficies de los mismos. Esto limita en gran manera la velocidad a que puede efectuarse la operación del pulido.

Además, en el pulido mecánico de muchos metales, las superficies tienen tendencia a presentar "pelusillas" por lo que las superficies pulidas así producidas resultan de un trabajo basto. Tales superficies se caracterizan por la presencia de una capa de materiales amorfos o pseudomorfos. Asimismo, en cualquier procedimiento mecánico, se hallará la superficie marcada con arañazos microscópicos que pueden tender a empañar el verdadero lustre de la superficie metálica.

Se ha encontrado por la peticionaria que puede producirse más fácilmente y a un coste inferior un efecto de pulido superior en muchos metales mediante ataque anódico en ciertos electrolitos ácidos. Por ejemplo pueden producirse superficies suaves, espejadas, en el acero inoxidable, el hierro y sus aleaciones, el níquel y sus aleaciones, y la alpaca mediante pulimento anódico en un electrolito que comprende esencialmente ácido sulfúrico ácido fosfórico y agua. Además, se ha descubierto que algunos metales y aleaciones, tales como el acero inoxidable, el hierro y sus



aleaciones, el níquel y sus aleaciones, el cobre y sus aleaciones, y el zinc y sus aleaciones, pueden pulirse electrolíticamente en baños que comprenden esencialmente ácido fosfórico, ácido crómico, y agua. Además se ha descubierto por la peticionaria que un electrolito que comprende esencialmente una combinación de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido crómico y agua tiene ciertas ventajas definidas en el pulido de los aceros de carbón común y de baja aleación.

5 Se ha descubierto ahora que el empleo de un electrolito que comprende esencialmente ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido crómico y agua, en las condiciones apropiadas, hace posible la producción de excelentes pulimentos en una extensa variedad de metales. La concentración combinada de los ácidos debe ser por lo menos de 50 por ciento en peso de la solución y con preferencia no superior al 95 por ciento en peso de la solución, siendo el resto mayormente agua. Debe observarse, naturalmente, que pueden estar presentes en el electrolito otros ingredientes, tales como pequeñas cantidades de ácidos o sales no perjudiciales. Asimismo durante el propio empleo del electrolito, se desarrollan sales metálicas en la solución como resultado del ataque anódico de los metales sometidos al pulido. Sin embargo, dejando a un lado estos ingredientes no esenciales, la concentración de los ácidos esenciales, sulfúrico, fosfórico, y crómico, debe estar dentro de los límites antes mencionados, siendo el resto del electrolito mayormente agua.

10

15

20

25



La solución electrolítica empleada en el presente procedimiento es aplicable de modo particular al pulido del cobre y de sus aleaciones, incluyendo en éstas el latón, el bronce, y la alpaca; de la plata y de sus aleaciones; del oro y sus aleaciones; del berilo y de sus aleaciones; del magnesio y de sus aleaciones, inclusive el metal Dow; del zinc y de sus aleaciones; del cadmio y de sus aleaciones; del aluminio y de sus aleaciones, inclusive las que contienen una pequeña proporción de silicio, o de cobre o magnesio o de ambos; del antimonio y sus aleaciones; del cromo y de sus aleaciones; del molibdeno y de sus aleaciones; del tungsteno y de sus aleaciones; del uranio y de sus aleaciones; del cobalto y de sus aleaciones inclusive la estelita; del hierro y de sus aleaciones; del níquel y de sus aleaciones, inclusive los metales Monel y Cromel. La lista de metales y aleaciones que antecede no se da como exclusiva, sino como meramente ilustrativa del amplio cuadro de aplicación del procedimiento según la invención.

Constituye, por consiguiente, una importante finalidad de la invención proporcionar una solución electrolítica para uso en el tratamiento anódico de los metales a fin de producir en los mismos una superficie altamente lustrosa directamente, y sin que se requiera operación de bruñido o pulido substancial alguna para completar la obtenida anódicamente.

Otra finalidad importante de la invención es proporcionar una solución electrolítica particularmente apropiada



para uso en el tratamiento anódico de los metales, a fin de producir en los mismos superficies que sean altamente lustrosas y estén exentas de rayas y capas con "pelusilla" características de las superficies pulidas mecánicamente.

5 Es también otra finalidad importante de la invención proporcionar una solución electrolítica para uso en el pulido anódico de los metales, que permita efectuar el pulido a un coste considerablemente inferior al que suponen las operaciones del pulido mecánico, y a la vez producir superficies que tengan características relativamente superiores a las que pueden obtenerse mediante las operaciones mecánicas de pulido o bruñido.

10 Constituye otra finalidad importante de la invención establecer el pulimento anódico de los metales mediante el empleo de un electrolito que tenga un amplio campo de aplicación en los metales en general, y que permita el empleo de densidades de corriente comprendidas dentro de un extenso cuadro.

15 Otra finalidad importante de la invención es establecer un procedimiento para el pulido anódico de los metales en un electrolito que contiene ácido sulfúrico, ácido fosfórico, y ácido crómico como ingredientes esenciales, con lo cual el procedimiento puede aplicarse a una extensa variedad de metales y aleaciones, y puede tener una duración útil relativamente larga en comparación con los procedimientos que emplean otros tipos de electrolitos.

25 Otras y más importantes finalidades de la invención se harán aparentes de la descripción que sigue y de las reivin-



dicaciones finales.

El procedimiento a que se refiere la invención supone hacer del metal que ha de pulirse un ánodo de un baño electrolítico de composición apropiada, y hacer pasar una corriente de densidad suficiente durante un lapso de tiempo también suficiente para producir un fino lustre e pulimento en el metal. Con el empleo de la solución electrolítica de la invención se obtienen resultados que superan a los de un mero procedimiento electrolítico de limpieza, por el hecho de que se produce una superficie altamente lustrosa o pulida. Este fino lustre o pulimento es una característica importante de la invención, que la distingue netamente de los acabados primitivos producidos en la limpieza de los metales.

La solución electrolítica que ha resultado ser de más general aplicación comprende una mezcla de los ácidos sulfúrico, fosfórico y crómico, en proporciones tales que la concentración ácida combinada sea por lo menos del 50 por ciento en peso de la solución pero no superior al 95 por ciento, siendo el resto principalmente agua. Para fines prácticos, un 90 % aproximadamente es el límite superior para la concentración ácida combinada. Una mezcla de ácidos sulfúrico, fosfórico y crómico es eminentemente apropiada para el objeto, principalmente debido a la estabilidad de la mezcla y a la facilidad con que opera para producir pulimentos satisfactorios.

Como queda dicho, algunos metales, por ejemplo el acero inoxidable, el hierro y sus aleaciones, el níquel y sus aleaciones y la alpaca, pueden pulirse con resultados relativamen-



18 16 19

- 7 -

te satisfactorios en electrolitos que comprenden esencialmente ácido fosfórico, ácido sulfúrico, y agua. Sin embargo, muchos de los metales más activos están sujetos al ataque químico en los baños exclusivamente sulfúrico-fosfórico-acuosos.

5 Una vez manifestado dicho ataque químico, las condiciones de pulimento electrolítico son sumamente difíciles de iniciar cuando se hace pasar la corriente requerida. Se ha descubierto que la adición de ácido crómico impide este ataque químico, o lo reduce al mínimo en un grado tal que pueden establecerse condiciones adecuadas de pulimento electrolítico con una

10 densidad de corriente muy inferior a la que sería necesaria sin dicha adición. Hasta los metales relativamente inactivos tales como el hierro y sus aleaciones, pueden estar sujetos a este ataque químico si el electrolito se diluye como ocurre durante el enjuague. La adición de ácido crómico al baño es marcadamente eficaz para reducir este ataque, simplificando grandemente con ello la operación comercial. Además, el ácido crómico comunica al electrolito algunas propiedades de formación de película que son de desear; no obstante, esto se considera como de importancia secundaria en comparación

15 con los efectos beneficiosos antes mencionados.

20

De la misma manera, pueden pulirse satisfactoriamente ciertos metales en electrolitos que contienen esencialmente ácido fosfórico, ácido crómico y agua. La adición de ácido sulfúrico a esta combinación da por resultado ventajas bien

25 definidas. Por ejemplo, los baños que contienen ácido sulfúrico tienden a ofrecer una mayor amplitud en el empleo de voltaje y densidad de corriente de batería, una más larga du-



- 8 -

ración útil, y una mayor fuerza de desprendimiento. Además, los baños que contienen ácido sulfúrico tienden a ser menos viscosos, y por consiguiente las pérdidas resultantes del arrastre quedan reducidas al mínimo en dichos baños. Como
5 ventaja adicional aunque relativamente menor, el ácido sulfúrico tiende a reemplazar una parte del ácido fosfórico, y siendo menos costoso reduce el coste del baño.

Si bien es posible producir pulimentos con mezclas de ácidos sulfúrico, fosfórico y crómico que contengan hasta
10 50 por ciento de agua, se prefiere mantener el contenido de agua del baño electrolítico relativamente bajo, por ejemplo menor de 30 % toda vez que se ha encontrado, por lo general que los baños que contienen proporciones inferiores de agua pueden operarse a densidades de corriente inferiores, y por
15 consiguiente a un coste inferior, para producir pulimentos satisfactorios. Las proporciones relativas de los ácidos esenciales pueden variar de 5 a 85 por ciento aproximadamente, para cada uno de los ácidos sulfúrico y fosfórico, y de 0,1 por ciento hasta la saturación para el ácido crómico. A
20 menos que se especifique de otro modo, todos los porcentajes son en peso más bien que en volumen. Asimismo, la referencia a los ácidos debe entenderse como significativa de los propios ácidos respectivos cómo están representados por sus fórmulas químicas, tales como H_2SO_4 , H_3PO_4 y CrO_3 , y no de una fuerza
25 comercial de ácido. Al calcular el contenido de ácido crómico, se compute el contenido total de CrO_3 , independientemente de si lo proporciona el ácido crómico, el anhídrido de cromo o alguna sal de ácido crómico.



- 9 -

A fin de obtener los resultados deseados en un lapso de tiempo razonable, es preferible emplear en el procedimiento electrolítico de pulido de la invención densidades de corriente relativamente elevadas. Con las mezclas preferidas de ácidos sulfúrico, fosfórico y crómico, el procedimiento puede efectuarse con densidades de corriente de ánodo que varían de 1,1 a 110 amperios por dm^2 . Como se comprenderá, con las densidades de corriente inferiores pueden necesitarse periodos de tratamiento más largos, y el procedimiento puede por esa razón resultar costoso. También pueden emplearse densidades de corriente más elevadas que las del tipo anteriormente indicadas, pero en este caso el mayor coste de la energía eléctrica puede no compensar la economía de tiempo.

El tiempo necesario para obtener los resultados deseados depende de la magnitud de las densidades de corriente empleadas, y en cierto grado del propio metal que ha de pulirse y de la naturaleza de su superficie inicial. Las superficies ásperas requieren, naturalmente, mayor tiempo para el pulido que las relativamente suaves. Las temperaturas del baño pueden variar entre la del ambiente, es decir $20^{\circ}C$. y $130^{\circ}C$., o dentro de un margen aún más extenso.

No se comprende por completo el mecanismo mediante el cual se producen las superficies finamente pulidas y lustrosas características de la invención, pero indudablemente va asociado a la presencia de una película polarizante sobre la superficie del metal durante el proceso del ataque anó-



-10 -

dico. Se cree que la presencia del ácido crómico en la mezcla contribuye a hacer que la superficie del metal se vuelva pasiva, de modo que después de la operación de pulido electrolítico la superficie es menos fácilmente atacada por los ácidos diluidos y similares que antes de haber sido electropulida. La naturaleza de la película de la superficie del metal durante el proceso del ataque anódico es tal que el ataque selectivo de las varias fases presentes en el metal o aleación queda reducido al mínimo. La disolución anódica tiene lugar aparentemente en un grado relativamente mayor en los valores de polarización anódica elevados. El resultado de la disolución anódica del metal en estas condiciones es nivelar la superficie de cristal del metal para producir un acabado suave y espejado. Estas condiciones no prevalecen en el sencillo tratamiento electrolítico de limpieza conocido anteriormente.

La inclusión del ácido crómico en la mezcla ácida aumenta en gran manera el efecto de pulido en comparación con el que puede conseguirse con las mezclas de ácidos sulfúrico y fosfórico solamente. El ácido crómico puede añadirse en cantidades variables hasta saturación de la solución, la cual por lo general no contendrá más de un 20 por ciento de CrO_3 , cuando los ácidos sulfúrico y fosfórico estén dentro de los valores preferidos, si bien cuando estos dos ácidos estén ambos entre 5 y 10 por ciento, el contenido de ácido crómico a saturación será por lo menos de 40 por ciento y puede elevarse hasta a 60 por ciento.

Se ha empleado con éxito un electrolito que comprende aproximadamente de 10 a 20 % en peso (de dicho electrolito) de ácido sulfúrico, de 50 a 70 % en peso de ácido fosfórico



aproximadamente, y de 0,2 % a saturación (de dicho electro-
lito) de ácido crómico siendo la concentración combinada
de ácidos sulfúrico, fosfórico y crómico no superior al
95 % en peso de dicho electrolito.

5 El cuadro siguiente muestra las composiciones de baño
típicas y las condiciones de pulido que pueden emplearse
para producir pulimentos satisfactorios en diferentes me-
tales. Debe advertirse, naturalmente, que pueden emplearse
otras composiciones de baño que estén comprendidas dentro
10 del cuadro de la invención para pulir los diferentes me-
tales y sus aleaciones, y que pueden pulirse ventajosamen-
te mediante el empleo del procedimiento y del electrolito
de la invención p'tros metales y aleaciones distintos de
los indicados en el referido cuadro:

COMPOSICIONES TÍPICAS DE BAÑOS PARA EL PULIDO ELECTROLITICO

DE DIFERENTES METALES.

Metal	composición inicial del baño (en p. 100 de peso)				Condiciones de pulido			Calidad del pulido
	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	CrO ₃	H ₂ O	den- si- dad de la co- rrien- te amp/dm ²	tem- pera- tura °C.	tiem- po mí- mo	
Cobre	5	75	7	13	16,5	46	20	buen espejado
67p. 100Cu	14	59	0,5	26,5	33	57	15	Excelente
Latón 2p. 100Zn								
65p. 100Cu								
17p. 100Zn	15	61	0,1	23,9	36	37	20	buen brillo
Metalesp. 100Ni								
blanco								
Plata	75	15	0,2	9,8	18	82	5	Excel. Espejado
Oro	82	5	0,2	12,8	2,8	60	10	Buen brillo
Berilo	5	75	7	13	11	50	3	Excelente
Magnesio	5	5	Sat ^x	Comp ^{xx}	34,5	37	5	buen espejado
9lp. 100Mg								
Metal Sp. 100Al	5	5	Sat ^x	Comp ^{xx}	25,5	27	2	Id.
Dow 0,2 " Ni								
Zinc	5	5	Sat ^x	Comp ^{xx}	12,7	28	5	Excel. espejado
Cadmio	5	5	40	50	2,8	28	10	Id.
Aluminio	18	57	9	20	17	80	8	Id.
Antimonio	13,5	56,6	0,1	29,8	2,8	94	10	buen brillo



- 12 -

Cromo	5	74	7,5	13,5	11	65	10	buen brillo
Molibdeno	5	75	7	13	22	37	1	Id.
Tungsteno	15	63	0,1	21,9	55	94	30	Id.
Cobalto	5	75	7	13	10	60	5	Excel. espejado
Este- 65p. 100 Cr								
lita 2,7 " S114		57	9	20	14,4	85	5	buen brillo
4 " Ma								
Niquel 60 p.100M	15	63	0,2	21,8	20	46	20	Excel. espejado
Monel22 p.100 Cu17		61	0,2	21,8	28	50	15	Id.
6 p.100M								
Acero	19	64	4	13	44	50	20	Id.

X Saturado: presente en excedente de 40 p. 100.

XX El agua forma esencialmente el complemento de la composición

XX El matiz azul producido durante el pulido electrolítico puede eliminarse mediante inmersión en una solución diluida de hidróxido de sosa.

De lo que antecede resulta aparente que la invención ha proporcionado una nueva solución electrolítica destinada a ser empleada en la producción del pulimento de diferentes metales. En general, el procedimiento a que se refiere la invención es aplicable sobre todo a los metales, y aleaciones de los mismos, que están comprendidos en los siguientes grupos de la tabla periódica: Grupo I, subgrupo b (cobre, plata y oro); Grupo II, subgrupo b (berilo, magnesio, zinc y cadmio); Grupo III, serie 3 (aluminio); Grupo V, Subgrupo b, serie 5 (antimonio); Grupo VI, subgrupo a (cromo, molibdeno, tungsteno, y uranio); Grupo VIII, serie 4 (hierro, níquel y cobalto).

En la mayoría de los casos, el procedimiento de la invención es aplicable a las aleaciones que contienen por lo menos 50 por ciento de los metales indicados.

Para lograr los resultados perseguidos por la inven-



- 13 -

ción basta hacer del metal o aleación que ha de pulirse el ánodo del electrolito compuesto de 5 a 65 por ciento de ácido sulfúrico, de 5 a 85 por ciento de ácido fosfórico, de 0,1 por ciento a saturación de ácido crómico, siendo el resto esencialmente agua, y hacer pasar a través del mismo una corriente eléctrica de densidad suficiente durante el tiempo también suficiente para efectuar el pulimento deseado. Como queda dicho, el tiempo necesario para el pulido dependerá del metal que se pule, de la densidad de corriente empleada y de la naturaleza de la superficie inicial. Si bien ello no es de absoluta necesidad, pueden obtenerse a menudo mejores resultados efectuando un movimiento relativo entre el ánodo y el electrolito.

El empleo del procedimiento de pulido descrito evita los inconvenientes de las operaciones del pulido mecánico, y permite producir artículos de metal pulido que presentan superficies que están exentas de sobados mecánicos, huellas y pelusilla, y que son mejores que las obtenidas por los procedimientos mecánicos de pulido. Las superficies pulidas electrolíticamente por el procedimiento de la invención son particularmente apropiadas para la aplicación subsiguiente de capas metálicas, tales como las producidas por galvanoplastia.

Debe observarse, naturalmente, que pueden variarse los diferentes detalles del procedimiento dentro de un amplio margen sin salirse de los principios de la invención, y por consiguiente la patente no debe considerarse



limitada más allá de lo que requiere el alcance de las reivindicaciones siguientes:

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 para el pulimentado de metales que consiste esencialmente en hacer desempeñar al metal que se haya de pulir el papel de ánodo en un electrolito constituido esencialmente por una solución que contenga ácido sulfúrico, ácido fosfórico y agua.

2.- Un procedimiento para el pulimentado de metales tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de adicionar al electrolito ácido crómico.

3.- Un procedimiento para el pulimentado de metales tal como el especificado en 1 y 2, caracterizado por el hecho de tener el electrolito una concentración total ácida al menos igual a 50 por 100 en peso de la solución.

4.- Un procedimiento para el pulimentado de metales tal como el especificado en 1, 2 y 3, caracterizado por el hecho de tener adicionadas al electrolito débiles cantidades de al menos un ácido distinto del sulfúrico, del fosfórico o del crómico.

5.- Un procedimiento para el pulimentado de metales tal como el especificado en las reivindicaciones anteriores caracterizado por tener el electrolito una concentración total en ácidos esenciales (sulfúrico, fosfórico y crómico) inferior al 95 por 100 en peso.



- 16 -

6.- Un procedimiento para el pulimentado de metales tal como el especificado en las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por el hecho de tener el electrolito una concentración en ácido crómico comprendida entre cero y la saturación de la solución.

7.- Un procedimiento para el pulimentado de metales tal como el especificado en las reivindicaciones 1 y 6 caracterizado por el hecho de tener el electrolito una concentración en ácido crómico (CrO^3) inferior al 20 por 100 y la concentración combinada de los ácidos sulfúrico y fosfórico por lo menos igual al 20 por 100.

8.- Un procedimiento para el pulimentado de metales tal como el especificado en las reivindicaciones 1 y 6 caracterizado por el hecho de tener el electrolito concentraciones en ácidos sulfúrico y fosfórico comprendidas entre el 5 por 100 y una concentración en ácido crómico (CrO^3) comprendida entre el 40 y el 60 por 100.

9.- Un procedimiento para el pulimentado de metales tal como el especificado en las reivindicaciones 1 y 6 caracterizado por el hecho de tener el electrolito en débil concentración en ácido sulfúrico.

10.- Un procedimiento para el pulimentado de metales tal como el especificado en la reivindicación 1 para el pulimentado de los aceros puros denominados "stainless", caracterizado por el hecho de tener el electrolito concentraciones del 41 por 100 de ácido sulfúrico, el 45 por 100 de ácido fosfórico y el 14 por 100 de agua.

11.- La propiedad y la explotación exclusiva del objeto

18 16 19



- 16 -

de la patente, sean cuales fueren las circunstancias que concurren con su esencialidad definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto es:

"Un procedimiento para el pulimentado de metales"

Consta la presente memoria de dieciséis hojas foliadas escritas por una sola cara.

Barcelona, 30 de Diciembre de 1947.

P.p. de: Societat JACQUET HISPANO-SUIZA.