

294490

PATENTE DE INVENCION

4700

Ref. Cas. 4923/12.JP.



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para el tratamiento de superficies  
"metálicas para la aplicación de recubrimientos  
"por electrolisis".

SOLICITANTE: BOZEL-MALETRA, Société Industrielle de Produits Chimiques,  
entidad francesa, domiciliada en 38 Rue de Lisbonne,  
PARIS, Francia.

- La presente invención se relaciona con el  
tratamiento de desoxidación y de preparación de super-  
ficies metálicas que se recubren normalmente con una  
capa protectora, por lo general con una capa de óxido,  
5. permitiendo este tratamiento particularmente la aplica-  
ción de recubrimientos adherentes de metales por vía  
electrolítica y particularmente de depósitos de cromo  
duro y de níquel. Tales revestimientos pueden apli-  
carse con objeto de dar a las piezas tratadas ciertas  
10. propiedades de superficie, de protegerlas, de adornarlas,



- 2 -

224490

etc.etc.

15. Según sea el metal empleado y el objeto requerido, los recubrimientos dan a la superficie una gran dureza, un buen coeficiente de rozamiento, una gran resistencia al desgaste, a la oxidación o a ciertas corrosiones químicas, la posibilidad de efectuar mediante diversos procedimientos mecánicos o por pulimentación de las superficies, para aplicaciones ópticas, mecánicas, etc. efectos decorativos, etc.
20. Para aplicar el recubrimiento, en particular un depósito de un metal electrolítico adherente, es preciso eliminar la capa protectora, por lo general, una capa de óxido que cubre la superficie del metal a tratar.
25. Diversos procedimientos de tratamiento a base de productos ácidos o alcalinos permiten retirar la referida capa, pero, salvo en ciertos casos particulares, se forma una nueva capa tan pronto como las piezas desoxidadas se ponen en contacto con el agua o con la atmósfera.
30. Las piezas desoxidadas de esta forma y tratadas después en un baño electrolítico se cubren de depósitos no adherentes debido a la presencia de esta capa intermedia y presentan con frecuencia numerosos defectos (escamas, grietas, etc...) que resultan de la falta de adherencia sobre el metal de base.
35. Actualmente se utilizan diversos medios para preparar los metales cubiertos de semejante capa, en particular el aluminio y sus aleaciones, el cromado, el niquelado o el recubrimiento por otro metal electro-
- 40.



lítico. Su objeto es obtener cierta adherencia del depósito en presencia de la capa de óxido y hacer que se adhiera el depósito al metal de base con o sin interposición de capas intermedias diversas.

45. Los principales procedimientos conocidos se refieren a una de las técnicas siguientes:

A) Más particularmente cuando se trate del aluminio y de sus aleaciones.

50. a) - Recubrimientos electrolíticos sobre capas intermedias de cinc o de otros metales aplicados mediante desplazamientos químicos, que se complementan muchas veces con el paso de una corriente eléctrica.

55. b) - Recubrimientos electrolíticos aplicados sobre capa de aluminio producida por un tratamiento de oxidación anódica, sufriendo esta capa con frecuencia un tratamiento químico o electroquímico antes de recibir el depósito electrolítico.

60. c) - Recubrimientos electrolíticos sobre superficies desoxidadas mecánicamente con frecuencia por medio de un material raspante en suspensión en un líquido, que permanece adherido a la pieza y la protege contra la acción de la atmósfera.

65. d) - Recubrimientos electrolíticos sobre superficies desoxidadas por medio de un baño químico que contiene sal de un metal pesado que se deposita sobre la pieza y se elimina por disolución química antes de tratamiento electrolítico.

70. B) Más particularmente en el caso de otros metales que no sean el aluminio y recubiertos con una



capa de óxido:

75. a) - cuando se trate de cromo, recubrimientos electrolíticos después de tratamiento anódico de la pieza en el baño de electrolisis por inversión de corriente.
80. b) - cuando se trate de aceros inoxidable, recubrimientos electrolíticos después de tratamiento anódico de la pieza en un baño de electrolisis ácida de composición especial, siendo seguido este tratamiento ,después de inversión rápida de la corriente por la aplicación de un depósito electrolítico sobre el que se aplican los depósitos ulteriores.

85. El objeto especial de la presente invención es permitir la ejecución por via electrolítica, de recubrimientos adherentes de depósitos de diversos metales y en particular de cromo o de níquel sobre unas piezas metálicas o aleaciones normalmente protegidas por una capa de óxido o a base de óxido.

90. Una particularidad esencial de la presente invención consiste en proceder a la destrucción de la capa de óxido o de la capa de alumina en el caso del aluminio, por la acción del hidrógeno generado en el baño de electrolisis previamente a la ejecución del depósito electrolítico.

95. En la mayoría de los casos, según el presente invento, se hace preceder el tratamiento de destrucción de la capa de óxido de un tratamiento previo para desengrasar las piezas y retirar de ellas la gran capa de óxido, de alumina o de calamina que llevan.

100.



- Este tratamiento previo puede comprender, exclusivamente o en parte, un tratamiento mecánico raspante, por ejemplo un enarenado en seco o un desoxidado raspante en medio líquido. Puede comprender
- 105, también sucesivamente, un desengrasado por un disolvente, un tratamiento electrolítico de desengrase o de desoxidación en baño alcalino, un lavado con agua, un desoxidado por ácido y un nuevo lavado con agua.
- A continuación de estas operaciones, solo queda en
110. las piezas una película delgada de óxido ( de alumina, en el caso del aluminio) recién formada en el curso del último lavado o de las últimas operaciones y que se puede eliminar fácilmente en el baño de electrolisis antes de **empezar** la ejecución del depósito.
115. La descripción siguiente permitirá comprender con más facilidad el modo en que la invención puede ejecutarse en sus formas de ejecución adoptadas de preferencia.
- Para el tratamiento previo, se puede, en
120. la primera fase, utilizar, por ejemplo, el tricloretileno, como disolvente de desengrase. En la segunda fase de este tratamiento, se coloca la pieza desengrasada así como los órganos que pueden ir anejos a ella al objeto de la puesta bajo corriente, particularmente, montajes, anodos auxiliares, etc... yendo unida la pieza al polo
125. negativo, en un baño de desengrase electrolítico clasico, que contiene agua en la que se ha disuelto sosa, carbonato de sodio, un cianuro alcalino, un fosfato alcalino u otro producto alcalino tal como se utiliza en esta clase
130. de baños; el baño puede estar simplemente a la tempera-



tura del laboratorio.

135. Para efectuar la desoxidación química, se utiliza de preferencia ácido clorhídrico o ácido fluorhídrico o una mezcla de los dos; estos ácidos son convenientes para el tratamiento del aluminio y de la mayor parte de los metales que se pueden tratar por el procedimiento objeto de la invención; sin embargo, cuando deba tratarse un metal no atacable o poco atacable por estos ácidos, es preciso reemplazarlos por un ácido capaz de atacar el metal considerado. Las piezas a tratar, pueden, por ejemplo, mojarse con semejantes ácidos. Los ácidos son, convenientemente, utilizados en forma de soluciones acuosas concentradas, pudiendo, sin embargo, unas soluciones poco o hasta muy poco concentradas ser convenientes en ciertos casos.
140. Cuando se trate de aleaciones de aluminio, que contengan mucho silicio se han obtenido excelentes resultados empleando ácido clorhídrico aun cuando el empleo del ácido fluorhídrico parece ser más ventajoso. El tratamiento que se produce, con frecuencia con desprendimiento gaseoso muy visible y muy abundante, no debe prolongarse con objeto de no provocar la retirada de un espesor sensible de metal; puede interrumpirse muy sencillamente en el momento oportuno por lavado con agua. Después de este lavado las piezas pueden ir o no recubiertas de una película con frecuencia gris o negra, cuya presencia o ausencia no molesta por lo general, la continuación del tratamiento. Se procede a un lavado abundante con agua para retirar por completo el ácido de desoxidación, con objeto de evitar la
- 145.
- 150.
- 155.
- 160.

170



- 7 - 224490

165. corrosión de las piezas y la introducción de este ácido en los baños de electrolisis. Durante este lavado, se forma una nueva película de óxido (de alumina cuando se trate de aluminio) por lo general en la superficie de las piezas desoxidadas. Las piezas húmedas se colocan inmediatamente en el baño de recubrimiento electro-lítico apropiado, efectuándose todas las operaciones necesarias; fijación de los montajes, de los contactos, etc.. lo más rápidamente posible. Con objeto de
170. evitar que el contacto del baño refuerce la capa de óxido que se halla sobre la pieza, la operación de colocación en el baño puede hacerse bajo corriente, yendo conectados los anodos y la pieza al suministro de corriente eléctrica, previamente a la introducción
175. en el baño de la pieza que, debido a este hecho, se halla, desde el principio de la operación, en atmósfera reductora al polo negativo del baño. Esta precaución, que muchas veces es capaz de complicar y con ello retardar, la colocación en el baño, ha demostrado
180. con frecuencia ser favorable, pero no es en modo alguno indispensable y puede prescindirse de ella en la mayoría de los casos; es, sin embargo, recomendable, si, debido a la razón de las dimensiones o de la forma de las piezas, su colocación bajo corriente en el baño exige
185. un periodo demasiado largo.

- Cuando la pieza está colocada en el baño, se pone bajo corriente lo más rápidamente posible si es que ya no se encuentra así. Esta colocación bajo corriente que es una parte esencial del procedimiento debe efectuarse de modo muy progresivo con objeto de
- 190.

994490 17

- 8 -



provocar sobre todas las partes de la pieza un desprendimiento de hidrógeno que tiene por objeto reducir la capa de óxido y de eliminar así la capa protectora antes del principio del depósito de metal electrolítico.

195. La corriente establecida al principio debe ser de la intensidad más reducida, posible, y debe aumentar progresivamente , de modo continuo, o por etapas, para terminar después de pasados 5 o 10 minutos en la corriente necesaria para la ejecución del depósito sobre
200. la pieza tratada. Un periodo más reducido es muchas veces suficiente, pero ha resultado favorable fijar dicho tiempo en 5 minutos por lo menos para que el procedimiento pueda ser conveniente en la mayor parte de los casos. Si el material de regulación de corriente
205. continúa de que se dispone no permite proceder a un aumento rigurosamente continuo de la intensidad, se puede reemplazar esta puesta bajo corriente progresiva por una regulación en 5 a 10 etapas de intensidad de corriente de un minuto cada una, regulándose la
210. corriente durante cada uno de estos periodos a la fracción correspondiente de intensidad. Por ejemplo, si la regulación final debe efectuarse sobre 80 amperios, se podrá proceder en 7 etapas de un minuto de 10 en 10 amperios. Se establecerá la corriente al principio
215. a 10 amperios, transcurrido un minuto se pasará a 20 amperios, después de un minuto a 30 amperios, etc... hasta 80 amperios. El número de etapas a efectuar es variable según sean los metales y la forma de las piezas a tratar, pero al parecer una elevación de intensidad en 5 etapas de un minuto cada una bajo la sexta
- 220.



parte de la intensidad final necesaria para la electrolisis normal, es el procedimiento más sencillo que conviene en la mayoría de los casos. En ciertos casos, según el metal tratado y la forma de la pieza, una subida más rápida puede dar buenos resultados; por el contrario, en ciertos casos, los más difíciles, un número mayor de etapas es muy recomendable. Por último, se puede, después de haber alcanzado una etapa, disminuir la intensidad y luego hacer que aumente, con nuevo paso por dicha etapa hasta otra etapa más elevada.

225.

230.

Cuando ha terminado la regulación anteriormente descrita, solo resta dejar que el depósito electrolítico se efectúe normalmente.

235.

Los baños de depósitos electrolíticos a utilizar deben responder a la particularidad de producir un desprendimiento de hidrógeno que permita la reducción de la capa de óxido y poder, regulados a intensidades bastante reducidas, funcionar en generadores de hidrógeno sin depósitos metálicos, produciéndose éstos solo para intensidades más elevadas, al final de la regulación de puesta en marcha cuando la capa de óxido es eliminada. Es, por lo tanto, necesario, dividir los baños de electrolisis conocidos en dos tipos de baños:

240.

- a) los que por su funcionamiento habitual, <sup>con su composición normal</sup> responden a la definición antedicha. A título de ejemplo, se puede citar el baño de cromado clásico que tiene la composición siguiente:  
 Acido crómico ..... 250 gramos por litro  
 Acido sulfúrico ..... 2,5 gramos por litro

245.

250.

Este baño puede utilizarse directamente para



el tratamiento de las piezas anteriormente indicadas, produciendo la regulación progresiva un desprendimiento de hidrógeno que elimina la capa de óxido antes de empezar el depósito electrolítico de cromo que se efectúa así directamente sobre el metal de base.

255.

b) aquellos en los que el funcionamiento habitual no produce desprendimiento de hidrógeno y para los cuales no se produciría la reducción de la capa de óxido por el hidrógeno en el curso de la regulación de puesta en marcha. Estos baños que dan

260.

habitualmente un rendimiento electrolítico catódico elevado, deben sufrir una modificación de su composición cuyo objeto es disminuir el rendimiento del depósito catódico

265.

con, por consiguiente, el reemplazamiento del metal no depositado por un desprendimiento de hidrógeno correspondiente, Esta modificación debe efectuarse de tal modo que al

270.

principio de la regulación no haya depósito alguno metálico, debiendo producirse solo hidrógeno, y que al final de la regulación, la totalidad de la pieza esté cubierta de depósito metálico electrolítico. Después

275.

de un tratamiento de 20 a 30 minutos en tal baño, es conveniente trasladar la pieza a un baño correspondiente de la misma composición, pero de regulación clásica con objeto de realizar un depósito a velocidad normal.

280.

Los baños modificados que sirven para la

224490

7 OCT. 1928



iniciación del depósito electrolítico sobre la pieza se obtienen, con arreglo a la presente invención, en la mayoría de los casos, por medio de baños de composición normal que deben servir para proseguir la electrolisis, pero que se modifican para disminuir el rendimiento catódico, por ejemplo, mediante adición del ácido correspondiente al anión principal si se trata de un baño ácido o por ejemplo por adición de cianuro alcalino si se trata de un baño alcalino de cianuro.

285.

290.

A título de ejemplo se citará el baño de niquelado constituido a partir de un baño clásico a base de sulfato de níquel, al que se añade ácido sulfúrico. Este baño de niquelado puede responder a la composición siguiente:

295.

Sulfato de níquel	(SO <sup>4</sup> Ni, 6H <sup>2</sup> O)	140 gramos por l.
Sulfato de sodio	(SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> , 10H <sup>2</sup> O)	150 gramos por l.
Cloruro de sodio	(Cl Na)	24 gramos por l.
Acido bórico	(BO <sup>3</sup> H <sup>3</sup> )	30 gramos por l.
Acido sulfúrico libre	(SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> )	4 a 9 gramos por l.

300.

La temperatura de funcionamiento y la densidad de corriente final pueden ser respectivamente de 32° y de 5 a 10 amperios por cm<sup>2</sup>.

Se pueden adoptar otras fórmulas de baños de niquelado, acidificando el baño por medio del ácido correspondiente al anión de base, por ejemplo, un baño de cloruro de níquel acidificado con ácido clorhídrico, etc....

305.

Es importante evitar de tratar un metal en un baño que atacase dicho metal o que por el contrario provocara un depósito químico sobre el metal tratado.

310.

224490



- 12 -

El procedimiento descrito anteriormente permite desoxidar no tan solo las piezas de aluminio, de aceros inoxidable hasta de un elevado contenido en cromo o en metales recubiertos con una capa de óxido, sino tambien piezas de otros determinados metales, tales como hierro, aceros, etc... Se puede, pues, cuando se trate de una pieza que es en parte de metal recubierto con un óxido y en parte de otro metal, hacer que sufra el tratamiento al conjunto de la pieza que podrá ir cubierta así con un metal electrolítico en todas sus partes en el curso de la misma operación.

El procedimiento que constituye el objeto de la presente invención permite aplicar recubrimientos electrolíticos sobre piezas de metales normalmente recubiertos con una capa de óxido (en particular de aluminio o de aleaciones de aluminio, con una adherencia tal que dichas piezas puedan someterse a esfuerzos metalicos importantes. Así se pueden obtener piezas que unan a las calidades propias del metal de base tratado, las calidades de los metales depositados, dureza del cromo duro, por ejemplo, inoxidable, resistencia a las corrosiones, etc... Permite, por ejemplo, realizar por cromado duro piezas en aluminio o aleaciones de aluminio, piezas ligeras buenas conductoras del calor, pero que tengan una superficie dura que permita obtener aspectos pulidos o brillantes, resistencias químicas o que tengan calidades de rozamiento para usos mecánicos. Permite, asimismo, realizar conjuntos mecánicos homogéneos, compuestos de varias piezas que rocen una sobre otra, por medio

315.

320.

325.

330.

335.

340.

294400

1700



345. del mismo metal, yendo cromada una o varias de dichas piezas (por ejemplo, pistones de motores de explosiones de metal ligero que funcionan en unas envolturas cromadas de la misma aleación), o tambien piezas giratorias ligeras y de reducida inercia que tengan una superficie dura resistente al desgaste (máquinas textiles).

Permite una mejora de peso sobre las piezas mecánicas utilizadas para la aviación, porque se reemplaza el acero por el aluminio cromado, etc... Permite tambien, 350. en particular, la fabricación de productos intermedios o de productos acabados, que unen los aceros inoxidables a otros metales por soldaduras, laminados, estirados, u otros procedimientos mecánicos o no mecánicos, después de tratamiento electrolítico del

355. metal inoxidable.

Es imposible enumerar las numerosas aplicaciones nuevas que pueden derivarse del empleo de metales habitualmente cubiertos con una capa de óxido (en particular de aleaciones de aluminio) cubiertos de metales electrolíticos, en particular cromo duro, niquelado 360. espeso, encobrado, etc.

N O T A

365. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 21 de 370. Octubre de 1954, nº 678.266, acogiéndose, por lo tanto,

294490:700



- 14 -

375. a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas para la aplicación de recubrimientos por electrolisis"; caracterizándose por lo siguiente:

380. 1ª.- Procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas para la aplicación de recubrimientos por electrolisis, superficies que ván normalmente cubiertas con una capa de óxido o de otras impurezas capaces de destruirse o extraerse mediante un desprendimiento de hidrógeno previamente a la aplicación de un recubrimiento por vía electrolítica

385. caracterizándose por el hecho de que se pone la pieza bajo corriente, en el baño de electrolisis, utilizándola como cátodo y manteniendo la intensidad de la corriente por debajo del umbral correspondiente al principio del depósito del metal electrolítico hasta

390. la destrucción de la capa de óxido por el hidrógeno que se genera, después de lo cual se puede poner la intensidad de la corriente por encima de dicho umbral.

395. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que en el caso de un baño de electrolisis cuya composición no permite un desprendimiento de hidrógeno, se añade a este baño un producto adecuado para garantizar tal desprendimiento sin impedir el depósito de metal ulteriormente.

400. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª,

294400



- 15 -

caracterizándose por el hecho de que se pone la pieza a tratar en unión con el suministro de corriente eléctrica antes, durante o después de su introducción en el baño.

405.

4º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que se eleva progresivamente la intensidad de la corriente hasta la intensidad de funcionamiento, de preferencia en un tiempo del orden de 5 a 10 minutos.

410.

5º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que en lugar de elevar progresivamente la intensidad de la corriente se la eleva por fases o etapas, o bien haciendo aumentar la intensidad después de cada etapa hasta la siguiente, o ya sea haciéndola disminuir primero y después aumentar.

415.

6º.- Procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas para la aplicación de recubrimientos por electrolisis; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

420.

Madrid, 17 OCT 1955

BOZEL-MALETRA, Société Industrielle

de Produits Chimiques.

J. GOMEZ AGEBO Y MODET

R. P.