

225655

P- 14.040

225655

27 FEB. 1956



B. 1956

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de DIAMOND ALKALI COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 300 Union Commerce Building, Cleveland, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE BAÑOS ELECTROLITICOS PARA EL DEPOSITO DE CROMO"

-----

Este invento se refiere a mejoras en la electrodeposición de cromo, y más particularmente se refiere a un electrolito mejorado y a su empleo en la electrodeposición de cromo.



21  
225655

Aún cuando han sido propuestos numeroso  
baños de chapeado con cromo, y se han usado en muchos ca-  
sos, el cromo sigue siendo un metal difícil de electrode-  
positar satisfactoriamente. Esta dificultad es debida,  
5 en parte, a la necesidad de reducir el cromo hexavalente  
a metal libre. Procurando mejorar la eficacia de las ope-  
raciones de cromado, se han propuesto y usado baños de cha-  
peado en los cuales el cromo se reduce y/o se mantiene en  
forma trivalente. Aunque el cromo se obtiene de un deno-  
10 minado "baño trivalente" con un menor consumo de corrien-  
te que el requerido en la electrodeposición desde un ba-  
ño de cromo hexavalente, la calidad de los depósitos no  
es en muchos casos enteramente satisfactoria. Además, co-  
mo ocurre en el caso del chapeado desde baños de cromo  
15 hexavalente, el cromo depositado se ha caracterizado fre-  
cuentemente por un aspecto mate y por mala adherencia a  
menos que se tomen precauciones para controlar cierto  
número de variables, tales como la temperatura y la den-  
sidad de la corriente, dentro de límites relativamente  
20 restringidos.

En general, los anteriores baños de roma-  
do han consistido en soluciones acuosas de ácido crómico  
y ácido sulfúrico, típicamente presentes en una relación  
de ácido crómico sulfato de 100:1. Aunque tales solucio-  
25 nes de chapeado que contienen cromo hexavalente se han usa-  
do durante mucho tiempo en la industria y producen depósi-  
tos satisfactorios en muchas aplicaciones, tales baños se

21



225655

caracterizan usualmente por un poder de lanzamiento relativamente malo y por un bajo rendimiento de la corriente.

5 Un objeto principal del presente invento es el de evitar las dificultades con que se ha tropezado hasta ahora en el uso de electrolitos de cromo y crear una solución de cromado mejorada.

10 Otro objeto de este invento es el de crear un electrolito de cromo desde el cual se obtienen electrodépósitos de cromo caracterizados por brillo, lisura y adherencia mejorados.

Todavía otro objeto del invento es el de crear un electrolito con poder de lanzamiento mejorado, poder de cubrimiento incrementado y eficacia de corriente mayor.

15 Otro objeto más de este invento es el de crear una solución de cromado desde la cual puedan obtenerse depósitos de cromo de dureza aumentada.

Estos y otros objetos y ventajas del invento se verán con más claridad por la descripción siguiente;

20 Se ha descubierto ahora que empleando un electrolito que comprende una solución acuosa de iones de cromo, aniones de un ácido inorgánico, y el material obtenido por la reducción del producto de reacción de ácido crómico y ácido fluosilícico, cuya composición química es desconocida en la actualidad, se obtiene un depósito de cromo caracterizado por brillo excelente, dureza mejorada, lisa y adherencia incrementadas. Además, tal solución de cromado

25



21F

225655

dá una mejor eficacia de la corriente, un mayor poder de cubrimiento, una mayor potencia de lanzamiento sobre mayores gamas de temperatura y densidad de corriente de lo que se estimado practicable hasta ahora.

5

La práctica del presente invento considera el uso de un producto de reacción reducido de ácido crómico ( $\text{CrO}_3$ ) y ácido fluosilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ). En una realización preferida, el producto de reacción reducido se seca por pulverización a una temperatura elevada para obtener un material finamente dividido. En general, el secado por pulverización puede llevarse a cabo a una temperatura elevada dentro de una amplia gama, disminuyendo en general la solubilidad del material resultante al aumentar la temperatura de secado. Sin embargo, en muchos casos se desea secar por pulverización a una temperatura de 143 o mayor, típicamente a 149-160°, prefiriéndose actualmente los 157°C.

10

15

20

La reacción del ácido crómico y el ácido fluosilícico puede realizarse en cualquier reactor adecuado a temperatura ambiente o mayor. En la práctica, es conveniente disolver el ácido crómico en una solución acuosa de ácido fluosilícico.

25

Aún cuando la relación de ácido crómico a ácido fluosilícico puede variarse, siendo una relación molar típicamente practicable la de 1:1, se prefiere emplear un exceso de ácido fluosilícico para asegurar la reacción completa. Una gama adecuada de relaciones de ácido fluosilícico a ácido crómico es de aproximadamente 1:1



27

225655

a 1,5:1.

5 La reducción del producto de reacción puede utilizar como agente reductor per-óxido de hidrógeno, dióxido de azufre, u otro agente reductor adecuado que no introduzcas iones indeseables en la solución de chapeado. Se comprenderá, por supuesto, que la cantidad de agente reductor que ha de usarse dependerá del tipo del mismo y de las condiciones de reacción empleadas, siendo en general deseable utilizar al menos suficiente agente reductor para hacer  
10 que la mezcla de reacción se vuelve de un color rojizo a uno completamente verde, indicando de este modo la reducción de sustancialmente todo el cromo hexavalente al cromo trivalente.

15 Se obtienen resultados excelentes usando una solución de chapeado que comprende una solución acuosa de ácido crómico, un ácido inorgánico, tal como sulfúrico, nítrico, o clorhídrico, y el producto de reacción reducido de ácido crómico y ácido fluosilícico. Un electrolito preferido de acuerdo con el invento comprende una solución acuosa de ácido crómico, ácido sulfúrico y el producto de reacción reducido de ácido crómico y ácido fluosilícico.  
20

25 El presente invento considera también, además de las soluciones de chapeado mejoradas que hemos descrito, nuevas composiciones de materia útiles en la preparación y conservación de tales soluciones. Por tanto, queda incluido también dentro del alcance del invento el uso de una mezcla de ácido crómico y el producto de reacción re-



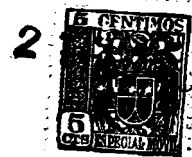
27

555

ducido de ácido crómico y ácido fluosilícico, una mezcla de un ácido inorgánico y el producto de reacción reducido de ácido crómico y ácido fluosilícico, y una mezcla de ácido crómico, un ácido inorgánico y el producto de reacción reducido de ácido crómico y ácido fluosilícico.

Aún cuando las concentraciones de los diversos ingredientes del baño pueden variarse sobre una gama bastante amplia, dependiendo de la aplicación pretendida, como norma, una gama preferida es de unos 250 gra/litro a 350 gra/l, aunque se obtienen resultados excelentes cuando el contenido de ácido crómico está dentro de la gama de unos 100 a unos 600 gra/l, siendo útiles en ciertos casos cantidades mayores o menores. Análogamente, la cantidad del producto de reacción reducido de ácido crómico y ácido fluosilícico presente en el baño puede estar en general dentro de la gama de unos 5 a unos 50 gra/., entendiéndose que en algunos casos es también eficaz una cantidad pequeña, pero efectiva, menor de 5 gra/l. De un modo análogo, la cantidad de ácido inorgánico usado puede variarse, preferiblemente dentro de la gama de 0,5 a 2 gra/l, aunque a veces pueden emplearse cantidades situadas fuera de esta gama.

Los baños de cromado que incorporan el presente invento, en general, pueden operarse sobre una amplia gama de temperaturas. Por ejemplo, aún cuando una gama preferida de temperatura es desde unos 43 a 71°C, obteniéndose resultados superiores a temperaturas inferiores a 60°C, realizándose en ciertos casos el chapeado a temperatura am-



225655

biente, es decir, unos 20°C. Análogamente, la densidad de corriente puede variarse sobre una amplia gama, por ejemplo, en ciertos casos hasta 333amp/dm<sup>2</sup>, siendo actualmente la densidad de corriente preferida la de 8 a 100 amp/dm<sup>2</sup>.

5 Se comprenderá, por supuesto, que usando soluciones de chapeado de este invento, puede depositarse cromo sobre cualquier material catódico usual, tal como acere, hierro, cobre, antimonio, níquel y diversas aleaciones de estos y/o de otros metales. Aunque un material anódico es un metal que contenga plomo, típicamente una aleación de plomo y estaño, pueden emplearse también otros materiales anódicos.

15 Aunque las soluciones de chapeado que contienen el producto de reacción reducido de ácido crómico y ácido fluorosilícico, como hemos descrito, producen resultados excelentes sin ayuda de ninguna adición, se apreciará por otra parte de los técnicos que en ciertos casos puede ser deseable emplear una adición al electrolito tal como un agente secuestrador o un agente humectante.

20 A fin de que los técnicos puedan comprender mejor el invento y los métodos preferidos por los cuales puede llevarse a la práctica, se dan los siguientes ejemplos específicos:

EJEMPLO I.

25 Para preparar el producto de reacción reducido



21

# 225655

de ácido crómico y ácido fluosilícico, 60 grs. de ácido crómico se disuelven en 300 mls. de ácido fluosilícico al 30%. A la solución resultante se añaden 250 mls. de peróxido de hidrógeno (al 30%) para reducir todo el cromo hexavalente a cromo trivalente. La solución resultante se seca luego por pulverización a una temperatura de 157°C para obtener un material que denominamos en lo que sigue "Producto A".

## EJEMPLO II .

El ejemplo que sigue es ilustrativo de un electrolito de cromo que incorpora el presente invento y particularmente adecuado para la electrodeposición de cromo en el espesor denominado "decorativo", es decir, de unos 0,0005 a 0,00125 mm.

15	Acido crómico .....	250 grs/l
	Acido sulfúrico (p.e.1,84)..	1,25 "
	Producto A.....	9 "
	Temperatura.....	40 a 51°C
	Densidad de corriente .....	11 a 33 amp/dm <sup>2</sup>
20	Anodos, aleación de 93% de plomo, 7% de estaño	

## EJEMPLO III .

Otra fórmula de baño que incorpora el invento y que es útil también en la electrodeposición de cromo



decorativo es la siguiente:

225655

5           Acido crómico ..... 400 gra/l.  
          Acido sulfúrico (p.e.1,84) 1,5 "  
          Producto A..... 18 "  
  
          Temperatura ..... 40 a 51°C  
          Densidad de corriente.... 11 a 33 amp/dm<sup>2</sup>.  
          Anodos, aleación de 93% de plomo, 7% de estaño.

EJEMPLO IV.

10           Como es sabido por parte de los técnicos, el  
          cromo se adapta de modo particular en aquellas aplicaciones  
          en que se requiere una superficie dura y resistente al des-  
          gaste. Lo que sigue es ilustrativo de un electrolito de cro-  
          mo dentro del alcance del invento, que es particularmente  
15           adecuado para electrodepositar cromo que tiene dureza incre-  
          mentada en espesores denominados "de cromo duro" que tienen  
          típicamente 2,5 mm. o menos:

20           Acido crómico ..... 250 gra/l.  
          Acido sulfúrico (p.e.1,84) 1,75 "  
          Producto A..... 10 "  
  
          Temperatura ..... 49 a 65°C  
          Densidad de corriente .... 33 amp/dm<sup>2</sup>  
          Anodos, aleación de 93% de plomo, 7% de estaño.



21

225655

EJEMPLO V.

5 Para ilustrar la mejorada eficacia de la corriente obtenida al usar un baño del presente invento, se hicieron dos soluciones de cromado, conteniendo cada una 250 grs/l de ácido crómico, y 2,5 grs/l y 1,5 grs/l de ácido sulfúrico, respectivamente. Al último baño se le añadieron 10 grs/l de producto A del ejemplo I. Los baños se disponen luego en vasos separados y se proveen de ánodos idénticos de aleación de plomo-estaño y barras de bronce de 6 mm. de diámetro en calidad de cátodos.

10 El cromo se deposita sobre los cátodos haciendo pasar corriente eléctrica a través de los baños en serie a una temperatura de 49°C usando una densidad de corriente de 34 amps/dm<sup>2</sup>. Se encuentra que el baño que contiene el producto A tiene una eficacia catódica de 22,7%, al peso que el otro baño tiene una de 15,6%. Por tanto, se verá que un baño que incorpora el presente invento exhibe una eficacia catódica 45,5% mayor que uno que no contenga la adición del invento.

20 EJEMPLO VI.

Para ilustrar la velocidad de chapeado mejorada de un electrolito que incorpora el presente invento, se preparan dos soluciones, conteniendo cada una 250 grs/l de ácido crómico, y 2,5 grs/l y 1,5 grs/l de ácido sulfúrico.



225655

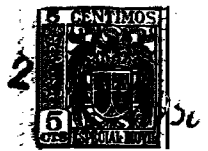
5 ce, respectivamente. A unos de los baños se le añaden entonces 10 grs/l de producto A. Los baños se disponen en vasos, cada uno de los cuales está equipado con varillas de bronce catódicas de 6 mm. de diámetro, centradas entre ánodos paralelos planos de 38 mm. de anchura y espaciados en 88 mm. Se aplica corriente eléctrica a las celdas en serie durante 7 3/4 horas a 55°C usando una densidad de corriente de 40 amp/dm<sup>2</sup>. El cátodo del baño que contiene el producto A tiene depositado sobre él un 58,3% más de cromo, según  
10 se determina por mediciones en puntos de espesor mínimo del depósito sobre cada cátodo, que el tipo idéntico de cátodo en el baño que no contiene el Producto A.

EJEMPLO VII .

Parte A.

15 Para ilustrar la mejora en la calidad del cromo electrodepositado obtenido usando una baño del presente invento, se realizan ensayos de chapeado usando el mismo tipo de baños empleados en el Ejemplo VI con cátodo curvados idénticos que comprenden tiras metálicas planas de chapa de níquel que tienen una sección de 50 mm. que se extienden perpendicularmente hacia el ánodo.  
20

25 Se hace pasar corriente eléctrica a través de los baños a una densidad de corriente de 16 amp/dm<sup>2</sup>. a 46°C durante 10 minutos. Los depósitos sobre ambos cátodos son sustancialmente idénticos en aspecto. Usando cátodos similares con una densidad de corriente de 32 amp/dm<sup>2</sup>. durante 10 minutos a 43°C, sólo el depósito del baño que contiene



225655

el producto A es completamente brillante y uniforme.

PARTE B.

5 Se realizan ensayos similares usando de acero desnudo de la misma forma y configuración que en la Parte A. Se hace pasar corriente eléctrica a través del baño durante 30 minutos a una densidad de corriente de 32 amps/dm<sup>2</sup> a 49°C. Solamente el baño que contiene el producto A un depósito brillante.

EJEMPLO VIII.

10 Para ilustrar la dureza mejorada del cromo electrodepositado desde baños que incorporan el invento, se midió la dureza de cátodos cromados de acuerdo con el método del Ejemplo VI. El cromo depositado desde un baño consistente en una solución de 250 grs/l de ácido crómico, y  
15 2,5 grs/l de ácido sulfúrico exhibió una dureza Rockwell C de 47 y 51 r/c. El cromo depositado desde un baño similar, que también contenía el producto A del Ejemplo I, exhibió dureza Rockwell C de 65 y 67 r/c. Por tanto, la mejora media en la dureza del depósito por la práctica de este invento es de 34,7%. Ensayos similares sobre cromo depositado desde baños que incorporan el invento, empleando  
20 el método de prueba Knoop de la dureza, producen valores de dureza que, cuando se convierten en lecturas Rockwell C, son tan altas como de 69 r/c.

25 En el cromado, como en otros tipos de operaciones de electrodepósito, es esencial la debida preparación de la superficie a revestir para obtener resultados óptimos. Por tanto, en el electrodepósito de cromo de acuer-

21



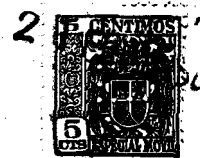
225655

5 do con este invento, se prefiere primero tratar la superficie a recubrir para quitar cualquier suciedad, grasa, película de óxido, o similares. La superficie, típicamente puede tratarse por el uso de una solución limpiadora alcalina, enjuagado con agua. inmersión en ácido, y un enjuagado con agua posterior. Los métodos de tratamiento en seco usuales incluyen el tratamiento con chorro de arena y otros tratamientos abrasivos destinados a quitar las películas superficiales.

10 Por la descripción que antecede, se comprenderá ahora que el presente invento crea un nuevo electrolito de cromo que comprende una solución de iones de cromo, un ácido inorgánico, y el producto de reacción reducido de ácido crómico y ácido fluorosilícico. Usando dicho electrolito, no sólo se obtiene un depósito de brillo y adherencia mejorados, sino que la dureza del depósito se aumenta sustancialmente. Además, tales propiedades mejoradas se obtienen sobre una amplia gama de temperaturas y densidades de corriente.

20 Ha de entenderse, que, aunque el invento ha sido descrito con referencia específica a realizaciones particulares del mismo, no ha de limitarse a ellas, ya que pueden hacerse cambios y modificaciones que caen todavía dentro del pleno alcance pretendido del invento según se define en las reivindicaciones anejas.

25



225655

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5

1ª.- Mejoras introducidas en la preparación de baños electrolíticos caracterizadas porque comprenden una solución de iones de cromo, aniones de un ácido inorgánico y el producto de reacción reducido de ácido crómico y ácido fluosilícico.

10

2ª.- Mejoras según se reivindica en el punto 1, caracterizadas porque comprenden una solución acuosa de iones de cromo, aniones de un ácido inorgánico y el material obtenido haciendo reaccionar sucesivamente ácido crómico y ácido fluosilícico, reduciendo el producto de la reacción y secando por pulverización a una temperatura elevada.

15

3ª.- Mejoras según se reivindica en el punto 1, caracterizadas porque comprenden en esencia una solución acuosa de ácido crómico, ácido sulfúrico, y el producto de reacción reducido de ácido crómico y ácido fluosilícico.

20

4ª.- Mejoras introducidas en la electrodeposición de cromo empleando una solución de chapeado que consiste en un compuesto de cromo disuelto y un ácido inorgánico.



225655

co que consisten en añadir a dicha solución el material obtenido por reducción del producto de reacción de ácido crómico y ácido fluosilícico.

5 52.- Mejoras introducidas en la preparación de una composición de materia para su empleo en la electrodeposición de cromo y sus aleaciones, caracterizadas porque comprenden en esencia un ácido inorgánico y el material obtenido por reducción del producto de reacción de ácido crómico y ácido fluosilícico.

10 62.- Mejoras según se reivindica en el punto 5, caracterizadas porque consisten dichas composiciones en esencia en ácido sulfúrico y el material obtenido reduciendo el producto de reacción de ácido crómico y ácido fluorsilícico.

15 72.- Mejoras según se reivindica en el punto 5, caracterizadas porque dichas composiciones consisten en una mezcla de ácido crómico y la sustancia obtenida reduciendo el producto de reacción de ácido crómico y ácido fluorsilícico.

20 82.- Mejoras introducidas en los métodos de electrodepositar cromo, que comprenden hacer pasar una corriente eléctrica desde un ánodo a un cátodo a través de una solución acuosa que contiene ácido crómico, ácido sulfúrico y el producto de reacción reducido de ácido crómico y ácido fluosilícico.

25 92.- Mejoras introducidas en la electrodeposición de cromo, que incluyen el empleo como electrolito de



21

225655

una solución acuosa de ácido crómico y un ácido inorgánico  
caracterizadas por la adición a dicha solución del produc-  
to de reacción reducido de ácido crómico y ácido fluosilí-  
cico.

5

10<sup>a</sup>. - Mejoras introducidas en la preparación  
de baños electrolíticos para el depósito de cromo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede, y para los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escri-  
tas por una sola cara.

Madrid, 27 FEB. 1956

P.A.

Abeto de Escritura  
*Abeto*