

303 350



21.283

memoria descriptiva

CLASE DE
REGISTRO

PATENTE DE INVENCION,

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

Don Wilhelm ROGGENDORF,
nac. alemana,

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

KEHL / RHEIN -Alemania- Alte Zollstrasse, 3,

OBJETO

Procedimiento para el depósito galvánico de cromados,
a partir de baños de tetracromatos brillantes, resis-
tentes a la corrosión, libres de grietas y poros y/o
micro-agrietados, respectivamente dobles.-

PRIORIDADES

(- Sol.pte.alem. No.R 35983 Vlb/48a del día 26 Agosto 1963.
Sol.pte.Suiza No. 355/64 del día 23 Junio 1964.



303350

1

1 El invento se refiere a un procedimiento para depositar galvánicamente cromados, respectivamente dobles cromados, desde baños de tetracromato brillante, resistentes a la corrosión, libres de grietas y de poros y/o micro-agrietados, preferentemente en base del tetracromato de sodio.

5 En el caso del doble cromado, una capa de cromo debe aplicarse de manera libre de grietas y poros, y otra de manera micro-agrietada.

10 Ya es conocido precipitar, desde electrolitos de ácido crómico, capas libres de grietas o micro-agrietadas, respectivamente dobles capas de cromo. Hasta ahora, para la aplicación de tales revestimientos de cromo brillante, muy resistentes a la corrosión, solamente han demostrado ser técnicamente utilizables los baños cromadores catalizados con sulfato y los electrolitos mixtos de sulfato y silico-
15 fluoruro, que se hacen funcionar a temperaturas de baño superiores a 40° C.

También es conocido que para el depósito de precipitados de cromo, libres de grietas, a partir de baños de cromo catalizados con sulfato, la cantidad de las grietas, que seccionan el trayecto de medición de una pulgada = 2,5
20 cm depende, por una parte, de la relación del ácido crómico respecto al catalizador existente en el electrolito y por otra parte de la temperatura del baño de 45° C con relación normal de ácido crómico a sulfato de 100 a 1 si se aumenta
25 a 50°, 55° ó 60° C. Por otra parte, sin embargo, también se presenta una disminución del número de grietas por unidad de longitud cuando, con temperatura de baño constante, se aumen-



1954

303350

2

1 ta la proporción normal de ácido crómico a sulfato desde
100 a 1 hasta 120 - 150 a 1.

Se conoce además el depósito de capas de cromo
libres de grietas a partir de baños de cromo catalizados
con sulfato o electrolitos mixtos de sulfato y silico-
5 fluoruro, a los que se agrega óxido de magnesio, a tempe-
raturas superiores a 40° C.

También se conoce ya anteriormente el agregar a
los electrolitos de ácido crómico, catalizados con sulfato,
aluminatos complejos de fluor, titanatos de fluor o circo-
natos de fluor. A partir de tales baños cromadores, que
10 funcionan a temperatura de baño de 38° a 55° C, sin embar-
go, no pueden precipitarse revestimientos de cromo libres
de grietas o micro-agrietados. Las capas de cromo aplicadas
desde los baños conocidos antes citados se asemejan a los
15 revestimientos de cromo depositados desde baños de cromo
normales conteniendo sulfatos y muestran como éstos un entra-
mado grueso de grietas.

Un inconveniente esencial del cromado libre de
grietas a partir de los baños conocidos mencionados ante -
20 riormente, consiste en que preferentemente, en los electroli-
tos de ácido crómico catalizados con sulfato, en una reduc-
ción de las grietas producidas se manifiesta una formación
de poros más fuerte, que por lo menos suprime de nuevo par-
cialmente las ventajas de la menor formación de grietas res-
25 pecto al mejoramiento de la resistencia a la corrosión.

También se ha comprobado que las capas de cromo
libres de grietas precipitadas desde los antes mencionados



303350

3

1 baños conocidos, se encuentran bajo fuertes tensiones in -
ternas y en el caso de sollicitaciones mecánicas de los ob-
jetos cromados, por ejemplo, en el montaje por presión o
tracción etc., o en el uso por fuertes fluctuaciones de
5 temperatura o golpes de piedras, etc., pierden el estado
libre de grietas y seguidamente muestran de nuevo un grueso
entramado de grietas.

Los baños cromadores conteniendo silico-fluor o
electrolitos mixtos de sulfato o silico-fluoruro, como es
conocido, tienden a envejecer. En estado envejecido, a par-
10 tir de estos baños de cromo solamente pueden precipitarse
revestimientos de cromo brillantes con entramado grueso de
grietas.

Los electrolitos conocidos de ácido crómico para
el depósito de precipitados de cromo micro-agrietados tie-
15 nen solamente un alcance estrechamente limitado de densidad
de corriente, dentro del cual pueden aplicarse revestimien-
tos de cromo micro-agrietados. A consecuencia de la conoci-
da mala dispersión de profundidad de los baños de cromado,
preferentemente de los electrolitos catalizados con sulfa-
20 to, el depósito de revestimientos de cromo brillante micro-
agrietados en las depresiones de objetos fuertemente perfila-
dos se dificulta mucho o es imposible.

En comparación con lo que precede, el procedimien-
to según el invento consiste en que el depósito de las ca-
25 pas libres de grietas y/o micro-agrietadas y de doble cromado
se efectúa a partir de baños de tetracromato brillante.



1 Se ha demostrado que los precipitados de cromo,
que se depositan según el invento a partir de un baño de
tetracromato brillante a las temperaturas conocidas en sí
de los baños desde temperatura ambiente hasta 40° C, dan
por resultado una estructura más duradera, libre de grie -
5 tas y poros o micro-agrietada, que está grandemente libre
de tensiones internas. En esto y en el amplio alcance de
precipitación de brillo, en la capacidad de recubrimiento
extraordinariamente buena, en la excelente capacidad de dis-
persión de brillo y en el gran aprovechamiento de corriente
10 hasta 22% del valor teórico, así como en la conocida posi-
bilidad de poder precipitar a temperaturas de baño más ba-
jas que en los baños hasta ahora conocidos, capas libres de
grietas y/o micro-agrietadas y capas de doble cromo, residen
las ventajas especiales del procedimiento.

15 El depósito de capas de cromo a partir de baños
de tetra-cromato no es nuevo en sí. Los revestimientos de
cromo a partir de tales baños conocidos de tetra-cromato,
sin embargo, no están libres de grietas y poros o micro-
agrietados. En general también son mates. Si bien es posible
20 depositar por adición también revestimientos brillantes a
partir de baños de tetracromato, que trabajan en frío que
además son relativamente pobres en poros y por ello pueden
señalarse como "densos", sin embargo, no pueden suministrar
estructuras libres de grietas o micro-agrietadas.

25 Sorprendentemente se ha demostrado que los baños
de tetra-cromato de brillo, que se hacen funcionar a las



1 temperaturas de baño conocidas en sí desde temperatura am-
biente hasta 40° C, son extremadamente estables y no se
descomponen. Además la conocida caída del aprovechamiento
de corriente a temperaturas aumentadas respecto al valor
tórico, es considerablemente menor que en los baños de
5 tetracromato hasta ahora utilizados.

Aunque pueden emplearse concentraciones del total
de ácido crómico desde 150 a más de 600 g por litro de elec-
trolito, los baños de tetracromato brillante, sin embargo,
muestran preferentemente concentraciones de 200 a 600 g/l
10 de ácido crómico total por litro de electrolito. La propor-
ción de ácido crómico total al ácido crómico libre debe im-
portar desde 1 a 3 hasta 1 a 5.

Se pueden conseguir proporciones especialmente
favorables para el depósito de un revestimiento de cromo
15 libre de grietas y de poros dentro del marco del invento,
porque se agrega, a un baño de tetracromato brillante, fluo-
ruros y compuestos del titanio o del circonio, preferente -
mente sus fluoruros complejos y se elige la temperatura
del baño, de manera conocida, preferentemente desde 18 a
20 32° C.

Para el depósito de un revestimiento de cromo
micro-agrietado es ventajoso añadir a un baño de tetracro-
mato brillante, fluoruros y compuestos del titanio o cir-
conio, preferentemente sus fluoruros complejos, así como
25 compuestos de selenio y efectuar la precipitación a una
temperatura de baño de 30 a < 40° C. A consecuencia de la
insuperable capacidad de dispersión de brillo de los baños
de tetracromato brillante según el invento, las capas de



30

1 cromo micro-agrietadas se aplican sin medidas especiales, como por ejemplo la utilización de corriente de recubrimiento o de anodos internos, también en las depresiones de piezas de labor fuertemente perfiladas.

5 De igual manera que los antes mencionados fluoruros complejos del titanio y circonio, pueden utilizarse también en cada caso cantidades equivalentes de otros fluoruros, por ejemplo, de los álcalis, del magnesio, del silicio, etc., y otros compuestos del titanio y circonio, por ejemplo, hidróxidos u oxalatos complejos del titanio o circonio o titanatos de álcali, respectivamente circonatos de álcali.

10 El procedimiento según el invento se explicará más detalladamente en lo que sigue a base de ejemplos de ejecución, sin estar limitado a ellos.

15 Las cantidades adicionales indicadas en los ejemplos de ejecución están vigentes en cada caso para la totalidad de los alcances de concentración del ácido crómico total:

20 Los fluoruros indicados en los ejemplos citados posteriormente pueden utilizarse en cada caso individualmente o combinados entre sí.

Ejemplos de ejecución:

25 Ejemplo 1: 230 a 270 g/l ácido crómico total (CrO_3)
80 " 90 g/l ácido crómico libre
0,2 " 0,8 g/l ácido sulfúrico
1,5 " 3 g/l fluoruro de titanio (TiF_6)
6 3 " 8 g/l fluoruro de circonio (ZrF_6)



1 Una pieza de labor níquelada al brillo que ha -
bía sido cromada en un baño de cromo brillante de la com -
posición arriba citada a una temperatura de baño de 18 a
32° C con una densidad de corriente de 14 A/dm² 10 min.,
5 obtuvo un revestimiento de cromo con brillo de espejo li-
bre de grietas y poros.

Ejemplo 2:

280	a	320	g/l	ácido crómico total
90	"	110	"	ácido crómico libre
1,5	"	1,9	"	ácido sulfúrico
10 0,1	"	0,5	"	fluoruro de titanio 6
0,2	"	1,2	"	fluoruro de circonio
0,007	"	0,02	"	dióxido de selenio (SeO ₂).

15 Una pieza de labor, que había sido níquelada con
una doble capa de níquel y seguidamente cromada en un baño
de cromo brillante de la composición precedente a una tem-
peratura de baño de 30- <40° C con una densidad de corrien-
te de 16 A/dm² 10 min., obtuvo un revestimiento de cromo bri-
llante micro-agrietado con más de 1000 micro-grietas por
unidad de longitud de una pulgada = 2,5 cm.

20 Ejemplo 3:

Composición de un electrolito mixto de cromo bri-
llante en base del tetracromato de sodio por litro de elec-
trolito:

25 420	-	600	g	ácido crómico total (CrO ₃)
100	-	120	"	ácido crómico libre
0,4	-	1,2	"	ácido sulfúrico
0,2	-	6	"	fluoruro de silicio (SiF ₆)



1964

3370

8

- 1 0,5 - 10 g Titanato de potasio (C_2TiO_3) ó
 3 - 13 " circonato potásico (C_2ZrO_3).

5 Una pieza de labor, que se cromó en un baño de tetracromato mixto de la composición arriba citada bajo las mismas condiciones de trabajo que en el ejemplo 1, obtiene un revestimiento de cromo libre de grietas y poros con excelente alto brillo.

Ejemplo 4:

10 Composición de un baño mixto de cromo brillante en base del tetracromato sódico por litro de electrolito:

- 400 - 500 ácido crómico total (CrO_3)
 100 - 120 ácido crómico libre
 1,8 - 2,5 ácido sulfúrico
 0,2 - 6 fluoruro de silicio (SiF_6)
15 0,1 - 0,6 titanato potásico (C_2Ti_3) ó
 0,1 - 1,0 circonato potásico (C_2ZrO_3),
 0,007 - 0,02 óxido de selenio (SeO_2).

20 Un objeto que se cromó en un baño mixto de tetracromato de la composición precedente, en las mismas condiciones de trabajo que en el ejemplo 2, obtiene un revestimiento de cromo brillante micro-agrietado con más de 1000 grietas, que seccionan el trayecto de medición de 2,5 cm.

25 Los electrolitos mixtos de tetracromato mencionados precedentemente según los ejemplos 3 y 4 son adecuados de un modo excelente para el doble cromado, porque éstos son todavía más insensibles a interrupciones de corriente, que los baños de tetracromato brillante según los ejemplos 1 y 2.



303370

9

1

N o t a

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:

5

1.- Procedimiento para el depósito galvánico de cromados a partir de baños de tetracromatos brillantes, resistentes a la corrosión, libres de grietas y poros y/o micro-agrietados, respectivamente dobles sobre superficies metálicas, caracterizado porque la precipitación se efectúa a partir de baños de tetracromato brillante.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la aplicación se efectúa desde un baño de cromo brillante en base del tetracromato de sodio $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, que por litro de electrolito muestra un contenido de 0,1 a 13 gramos de un fluoruro.

15

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque al baño de cromo brillante para el cromado libre de grietas contiene de 0,07 a 0,4% de ácido sulfúrico y 0,4 a 2,22% de fluoruro y 0,17 a 0,45% de titanio y/o de 0,49 a 1,78% de circonio referido al ácido crómico total.

20

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el baño de cromo brillante para el cromado micro-agrietado muestra de 0,47 a 0,69% de ácido sulfúrico y 0,03 a 0,13% de fluor y 0,01 a 0,05% de titanio ó 0,04 a 0,19% de circonio referido al ácido crómico total y 0,005 a 0,15 gramos de selenio por litro de electrolito.

25

303350



10

1 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el baño de cromo brillante muestra por litro de electrolito 0,1 - 6 gramos de fluoruro sódico (NaF).

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el baño de cromo brillante muestra por litro de electrolito 0,1 - 3 gramos de fluoruro de titanio (TiF_6).

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el baño de cromo brillante muestra por litro de electrolito 0,2 - 8 gramos de fluoruro de circonio (ZrF_6).

15 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el baño de cromo brillante muestra por litro de electrolito 0,2 - 6 gramos de fluoruro de silicio (SiF_6), y 0,1 - 10 gramos de titanato de potasio (K_2TiO_3) ó 0,1 - 13 gramos de circonato de potasio (K_2ZrO_3).

20 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 2, 5 a 8, caracterizado porque los fluoruros mencionados se utilizan, tanto individualmente, como también combinados entre sí.

25 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizado porque el baño de cromo brillante muestra por litro de electrolito, además de un fluoruro, 0,007 a 0,02 gramos de óxido de selenio (SeO_2).

 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, a 9, caracterizado porque la precipitación a partir del

303350



11

1 baño de cromo brillante se efectúa a temperaturas de baño desde 18 a 32° C.

5 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 5 a 8, caracterizado porque la precipitación desde el baño de cromo brillante se efectúa a temperaturas de baño de 23° a 25° C.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5 a 10, caracterizado porque la precipitación desde el baño de cromo brillante se efectúa a temperaturas de baño de 30° a 40° C.

10 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la aplicación del revestimiento de cromo se efectúa sobre objetos níquelados.

15 15.- Procedimiento para el depósito galvánico de cromados a partir de baños de tetracromatos brillantes, resistentes a la corrosión, libres de grietas y poros y/o micro-agrietados, respectivamente dobles.

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

20 La cual consta de 11 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 AGO. 1964

CARLOS ROEB

E.E.

25

Bat.-