

325394

325394



1967

MEMORIA DESCRIPTIVA

=====

Correspondiente a la solicitud de registro de Patente de In-
vención que, por veinte años, se solicita para España y sus
Colonias, a favor de la firma "SISTEMAS AF, S.A.", de nacio-
nalidad española, residente en Madrid, calle Antonio López,
243.-----

p o r

"PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE NIQUEL"

=====

La Patente de Invención a que se refiere la presente Memc
ria, está destinada a garantizar la explotación y la propie-
dad exclusivas, en España y sus Colonias, de unos perfeccio-
namientos en los baños electrolíticos de níquel.

5 Los perfeccionamientos que vamos a presentar tienen por -
finalidad la eliminación de las operaciones de pulido inter-
medio entre níquelado y cromado, que es uno de los capítulos
más importantes en el precio de costo del recubrimiento, me-



10 diante la inclusión de unos aditivos abrillantantes que se -
incorporan al baño que, ahora, producirá piezas con un acaba-
do "semi-brillante".

15 La forma de alcanzar estos resultados es lograr un aumen-
to en cuanto a nivelación de superficie se refiere (disminu-
ción de las rayas de esmerilado), y una protección anticorro-
siva mediante la deposición de un extracto de níquel anterior
al denominado brillante y que difiera de él esencialmente en
la ausencia de "azufre" como elemento constitutivo a la par -
que posea un máximo poder de nivelación. La ausencia de azu-
fre antes citada convierte en "catódica" a la capa de níquel
20 "semi-brillante" frente a la de níquel "brillante"; es decir
la corrosión que se inicie en un punto de la capa de níquel
brillante, continuará lateralmente sin afectar a la inferior
mientras exista en las proximidades y, con ello, se consigue
una mayor eficacia en la protección del metal base.

25 Los aditivos para níquel semi-brillante a que nos referi-
mos, se agregan a un electrolito tipo Watts, previamente de-
purado, cuya composición sea la siguiente:

- Acido bórico 40 gramos por litro.
- Sulfato de níquel 310 gramos por litro.
- 30 Cloruro de níquel 50 gramos por litro.

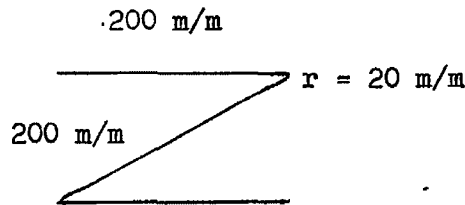
Estos productos, se disuelven por el orden indicado en --
agua tibia y, una vez disueltos, se procede a la depuración
del modo siguiente:

35 Se comprueba el valor de pH, llevándolo a 5,0 - 5,2 con
carbonato de níquel o sulfúrico, adicionado a continuación -
1 gramo/ litro de permanganato potásico y 2 gramos/litro de
carbón activo. Se eleva la temperatura a 60°C y se mantiene
en agitación constante con aire totalmente exento de grasa -
(no es conveniente el procedente de compresores por la difi-
40 cultad que entraña tal eliminación, aconsejandose en cambio



los denominados "sorpresores" o máquinas cuyos elementos impulsadores de aire no tengan contacto con lubricantes) durante 4-6 horas, al cabo de las cuales se procede a una filtración a través de un filtro cuya porosidad sea del orden de 5 micras. Tal filtración se efectuará a la expresada temperatura de 60°C, debiendo pasar el líquido filtrado perfectamente transparente, y sin que, por comprobación analítica, pueda encontrarse trazas de manganeso.

El líquido filtrado se llevará a pH 2.2-2.5 y en caliente (60°C) y con agitación por aire vigorosa se electroizará empleando ánodos de níquel tipo DURVANIC, enfundados en bolsas de polipropileno o tejido acrílico, utilizando como cátodo una plancha de hierro de una superficie en dm² equivalente al volumen de electrolito expresado en Dl.; el perfil de la plancha será parecido al de la fig. e irá suspendido verti-



calmente. La densidad de corriente aplicada será de 0,3 amperios/dm² y el tiempo de 6 horas, suficiente en la generalidad de los casos, será incrementado si se observa que la superficie de una nueva pieza níquelada aparece áspera.

Una vez realizada la depuración precedente se está en condiciones de adicionar los expresados abrillantantes, cuya fabricación se realiza como sigue:

Se mezclan 240 gramos de cumarina, 250 gramos de formiato de níquel, 50 gramos de cloruro de níquel y 460 gramos de sulfato de níquel, triturando todo el conjunto en molino de bolas hasta que tamizado por malla nº 80 deje residuo inferior al 1%. Esta mezcla recibe el nombre de compuesto A-4.



Independientemente se disuelven 60 gramos de formiato de níquel y 80 gramos de cloruro de níquel en cantidad suficiente de agua destilada hasta alcanzar 915 c.c., a los que se -
 75 adicionan 85 c.c. de formaldehído (solución al 35% aprox. en peso). Esta mezcla recibe el nombre de compuesto A-3.

Del compuesto A-4 se adicionan 0,7 gr./litro y del compuesto A-3 1 cc/litro al electrolito ya purificado, estando en -
 condiciones de electrolizar níquel semi-brillante previo ---
 ajuste del pH a 3,8-4,2 electrométrico.

80 Densidad de corriente catódica 2-7 amperios/dm² (óptima4)
 " " " anódica 1-2,5 "
 Temperatura 50-55°C (no exceder de 60°C)
 Agitación aire 250 litros/min por metro de barra catódica
 Rendimiento catódico 97%
 85 " anódico 100%

DOSIFICACION.-

La forma más práctica de controlar la adición de referi--
 dos abrillantamientos es por el consumo de amperios x hora,
 y en todo caso mediante comprobación en célula Hull. El pro-
 90 ducto A-4 se consume muy aproximadamente a razón de 1kg. ca-
 da 11.000 amperios x hora, variando ligeramente de ésta ci--
 fra según la forma de las piezas tratadas. El producto A-3 -
 se consume parcialmente por evaporación y por electrolisis
 y también por combinación con los residuos no electrolizables
 95 del A-4, por lo que se aconseja adicionar diariamente 250 --
 c.c./ día de trabajo y en particular cuando se observe que -
 las piezas niqueladas tienen aspecto gris oscuro.

Puede, y es muy conveniente, realizarse una purificación
 automática continua, tanto catódica como mediante filtración
 100 sobre carbón activo adicionado al filtro en cantidad aproxi-
 mada de 50 mg. por litro de baño, siendo suficiente la repo-
 sición de una nueva cantidad de éste producto cuando se cam



bien o limpien los elementos filtrantes. La depuración catódica se realizará simultáneamente al trabajo, empleando en cuba contigua, cuya capacidad será aproximadamente $\frac{1}{5}$ de la del trabajo, chapa de hierro con perfil similar al ya expresado y cuya superficie en dm^2 . equivalga a volumen total de electrolitos en H1 y electrolizado con una densidad de corriente comprendida entre 0,25 y 0,30 amp/ dm^2 .

Con éste sistema mixto de depuración se consigue, a expensas de una muy pequeña pérdida de abrillantantes, mantener el electrolito en perfectas condiciones de trabajo. En todo caso tales pérdidas no llegan a presentar las habidas por extracción de piezas en condiciones normales.

ANALISIS (Para todos los que siguen al pH no deberá ser inferior a 3'5).

1º Acido bórico

a) Tomar 1 c.c. de electrolito a temperatura ambiente y llevarlo a un erlenmeyer de 250 c.c.

b) Adicionar 20 c.c. de mezcla para ácido bórico (ver más adelante).

c) Valor con NaOH 0,1N hasta aparición de color púrpura que persista al menos 5 segundos.

1 c.c. de NaOH 0,1N = 6,18 gr./l de H_3BO_3

NOTA.- La mezcla para ácido bórico se prepara disolviendo 60 grs. de citrato sódico en 350 c.c. de agua, adicionando 600 c.c. de glicerina y 3 grs. de fenoltaleina disueltos en la menor cantidad posible de alcohol y llevando todo a un litro de agua.

20 c.c. de ésta mezcla deberá colocarse con una gota de NaOH 0,1N, neutralizando la solución con NaOH si ello fuese necesario.

2º Cloruro de níquel

a) Tomar 1 c.c. de electrolito, llevar a un erlenmeyer de



145 de 250 y adicionar 50 c.c. de agua destilada y 5 gotas de K_2CrO_4 10%.

b) Valorar con $AgNO_3$ 0,1N hasta que el precipitado de $AgCl$ primeramente formado tome color rojizo.

1c.c. $AgNO_3$ 0,1N = 11,88 grs/l $NiCl_6 \cdot 6H_2O$

150 1c.c. $AgNO_3$ 0,1N = 2,935 grs/l de Níquel del Cloruro (A gr/l, ver valoración del sulfato de níquel)

3º) Sulfato de níquel

a) Tomar un c.c. de electrolito y llevarlo a 100 c.c. exactamente en matraz aforado tomando 5 c.c. de ésta nueva solución, e introducirlos en erlenmeyer de 250 cc., adicionando 75c.c. de agua destilada.

155

b) Adicionar 1,5 c.c. de amoníaco de al menos 22ºB^e, y agitar.

c) Adicionar 10 c.c. de solución 0,01 M de TITRIplex III MERCK (sal disódica del ácido etilen-diamin-tetraacético) estandarizada frente a cinc metal y agitar.

160

d) Adicionar una tableta tampón indicadora Merck (negro de oriocromo) y agitar hasta la disolución (el líquido tomará color verde intenso).

165 e) Valorar con solución 0,01 M de sal de cinc (ver más adelante) hasta aparición de color rojo vinoso franco (sean B los c.c. gastados).

(10-B) 11,74 = K'grs/l de Ni total

(K - A) 4,786 = gr/l de sulfato de níquel

170 donde A representa el níquel correspondiente al cloruro (ver valoración de éste)

STANDARIZACION DE LA SOLUCION 0,01 M DE EDTA.

a) Pesar exactamente 3,7225 gr. de EDTA y llevarlo a 1 litro con agua destilada. Guardar en frasco de politeno.

180 b) Pesar exactamente 6,538 gr. de cinc electrolítico, previamente desengrasado con acetona y seco y atacarlo en erlen



185 meyer de 250 c.c. con 50 c.c. de HCl 1:1, cuidando de tapar el matraz con vidrio de reloj y calentar suavemente hasta la disolución total. Recuperar los vapores condensados en el vidrio de reloj.

c) Trasladar totalmente el líquido del erlenmeyer a un matraz aforado de 1.000 c.c. lavando varias veces con agua destilada. Así tendremos solución 0,1M de cinc.

190 d) Tomar 100 c.c. de una solución 0,1 M de cinc y llevarlo a 1.000 c.c. en matraz aforado, con lo que obtenemos solución 0,01 M de cinc.

e) Tomar 10 c.c. de solución 0,01 M de cinc, adicionar 75 c.c. de agua, 1,5 c.c. de amoniaco 22º Bº y 1 tableta tampón indicadora Merck. Valorar con tritriplex III hasta aparición de color verde intenso (sean H los c.c. gastados)

195

El cálculo del factor de la solución de TITRIPLEX viene dado por:

$$F = \frac{10}{H}$$

4º) ABRILLANTADORES

200 Como quiera que el análisis químico de éstos productos orgánicos es difícil y no siempre seguro, el único sistema eficaz de análisis es el "espectrofotométrico". De todas maneras, ya hemos indicado anteriormente que la dosificación puede llevarse fácilmente a cabo atendiendo al consumo por amperios x hora, así como también mediante patrones obtenidos en célula Hull.

205

En el conjunto de perfeccionamientos que hemos detallado puede ser variado todo aquello que no suponga una alteración de la esencialidad del objeto puesto de manifiesto en la pasada descripción, la cual deberá ser tomada en su más amplio sentido y no como una limitación de posibilidades de realización.

210

325394



N O T A

215 EN RESUMEN: La Patente de Invención que, por veinte años, se solicita para España y sus Colonias, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

220 1a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE NIQUEL", consistentes en unos aditivos para níquel "semi-brillante" que se agregan a un electrolito tipo Watts cuyos elementos componentes son Acido bórico - 40gramos por litro, Sulfato de níquel - 310 gramos por litro y Cloruro de níquel 50 gramos por litro, los cuales productos se disuelven por el orden indicado en agua tibia, después de lo cual se procede a la depuración comprobando el valor de pH y llevándolo a 5,0 - 5,2 con carbonato de níquel o sulfúrico, adicionando 225 seguidamente 1 gramo/litro de permanganato potásico y 2 gramos/litro de carbón activo, a continuación de lo cual, se eleva la temperatura a 60°C y se mantiene en agitación constante, con aire totalmente exento de grasa, durante 4-6 horas, al cabo de las cuales se procede a un filtrado a través 230 de un filtro cuya porosidad sea del orden de 5 micras, cuyo filtrado se efectuará a la expresada temperatura de 60°C debiendo quedar el líquido producido perfectamente transparente y sin que, en comprobación analítica, puedan encontrarse trazas de manganeso. 235

240 2a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE NIQUEL", de acuerdo con la 1a reivindicación, según los cuales, el líquido filtrado se lleva a pH 2,2-2,5 y, en caliente (60°C) y con vigorosa agitación de aire, se electrolizará empleando ánodos de níquel tipo DURVANIC, enfundados en bolsas de polipropileno o tejido acrílico, utilizando como cátodo una placa de hierro con una superficie en dcm^2 equivalente al volumen de electrolito expresado en Dl, a cuya plancha de hierro se somete a un doblado en zig-zag que la hace seme



245 jar a una "N" acostada que presenta sus dos ángulos debida-
 mente redondados, después de lo cual se suspende verticalmen-
 te dentro del electrolito y se aplica una corriente electri-
 ca continua de una densidad de 0,3 amperios/dcm² durante un
 tiempo de 6 horas que debe ser incrementado si se observa --
 250 que la superficie niquelada aparece aspera en una nueva pie-
 za.

3a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE
 NIQUEL", según las reivindicaciones anteriores, caracteriza-
 das porque el primer aditivo abrillantante está compuesto por .
 255 la mezcla de 240 gramos de cumarina, 250 gramos de formiato
 de níquel, 50 gramos de cloruro de níquel y 460 gramos de -
 sulfato de níquel, cuya mezcla se tritura en molino de bolas
 hasta que tamizada con malla del nº 80, deje residuo inferior
 al 1%.

260 4a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE
 NIQUEL", según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizados
 porque el segundo aditivo abrillantante está compuesto por -
 60 gramos de formiato de níquel y 80 gramos de cloruro de -
 níquel, disueltos en cantidad suficiente de agua destilada -
 265 para alcanzar 915 c.c. a los que se adicionan 85 c.c. de for-
 maldehído (solución al 35% en peso).

5a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE -
 NIQUEL", de acuerdo con las anteriores reivindicaciones, con-
 sistentes en que al electrolito ya purificado, se añaden 0,7
 270 gramos/litro del primer aditivo y 1 c.c./litro del segundo
 aditivo, quedando en condiciones de electrolizar níquel semi
 brillante previo ajuste del pH a 3,8-4,2 electrométrico, con
 densidad de corriente catódica 2-7 amperios/dcm² (óptima 4),
 densidad de corriente anódica 1-2,5 amperios/dcm², temperatu-
 275 ra 50-55°C (no exceder de 60°C), agitación aire 250 litro/min



por metro de barra catódica, rendimiento catódico 97% y rendimiento anódico 100%.

280 6a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE NIQUEL", de acuerdo con las anteriores reivindicaciones, caracterizados porque la adición de los abrillantantes se controla por el consumo de amperios por hora y, y en todo caso, mediante comprobación en célula Hull, debiendose tener en cuenta que, el primer aditivo, pulverulento, se consume a razón de aproximadamente 1Kg. cada 11.000 amperios por hora, con una ligera variación de ésta cifra según sea la forma de las piezas tratadas, mientras que el segundo aditivo, líquido, se consume parcialmente por evaporación, por electrolisis y por combinación con los residuos no electrolizables del primer aditivo pulverulento, por lo que es aconsejable

285

290 adiconar 250 c.c./día de trabajo y en particular cuando se observe que las piezas niqueladas presentan un aspecto gris oscuro.

7a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE NIQUEL", de acuerdo con las anteriores reivindicaciones, caracterizados por la purificación automática continua, tanto catódica como por filtración sobre carbón activo adicionado al filtro, en cantidad aproximada de 50 mg/litro de baño, siendo suficiente la reposición de una nueva cantidad de este producto cuando se cambien o limpien los elementos filtrantes; cuya depuración catódica se realizará simultáneamente al trabajo empleado en cuba continua (cuya capacidad será aproximadamente 1/5 de la de trabajo), chapa de hierro con un perfil similar al expresado en la reivindicación 2a, cuya superficie en dm^2 equivalga al volumen total del electrolito expresado en Hl y electrolizado con una densidad de corriente comprendida entre 0,25 y 0,30 amp/ dm^2 , siendo un sistema mixto de depuración que, con una pérdida muy pequeña de

295

300

305

325394



Los aditivos abrillantantes que nunca alcanza las habidas --
por extracción de piezas en condiciones normales, mantiene --
310 el electrolito en perfectas condiciones de trabajo.

8a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE --
NIQUEL", según las anteriores reivindicaciones, caracteriza--
dos porque, el análisis de los componentes del electrolito --
tipo Watts básico que se cita en la reivindicación 1ª, se --
315 lleva a cabo dentro de la condición general de que el pH no
será inferior a 3,5 y de acuerdo con el siguiente proceso --
particular en cada uno de los citados elementos componentes:
Acido bórico; a) tomar 1 c.c. de electrolito a temperatura
ambiente y llevarlo a un erlenmeyer de 250 c.c.; b) adicio--
320 nar 20 c.c. de mezcla para ácido bórico, que se obtiene di--
solviendo 60 grs. de glicerina y 3 grs. de fenoltaleina di--
sueltos en la menor cantidad posible de alcohol y llevando --
todo a 1 litro con agua, de cuya cantidad 20 c.c. de ésta --
mezcla deberá colorearse con una gota de NaOH 0,1N, neutrali--
325 zando la solución con NaOH si ello fuera necesario; c) valor
con NaOH 0,1N hasta aparición de color púrpura que persista
al menos 5 segundos, 1 c.c. de NaOH 0,1N = 6,18 grs/l de H_3
 BO_3 .

9a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE --
330 NIQUEL", según las reivindicaciones anteriores, caracteriza--
dos porque, el análisis del cloruro de níquel empleado como
elemento componente del electrolito tipo Watts básico que se
cita en la reivindicación 1ª, se lleva a cabo de acuerdo con
el siguiente proceso particular; a) tomar 1c.c. de electroli--
335 to, llevar a un erlenmeyer de 250 y adicionar 50 c.c. de a--
gua destilada y 5 gotas de K_2CrO_4 10%; b) valorar con $AgNO_3$
0,1N hasta que el precipitado de AgCl primeramente formado
tome color rojizo; 1 c.c. de $AgNO_3$ 0,1N = 11,88 grs/l de $NiCl$
6 H_2O , 1 c.c. de $AgNO_3$ 0,1N = 2,935 grs/l de Níquel del clo-



340 ruro (a grs/l, ver valoración del sulfato de níquel).

10a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE NIQUEL", de acuerdo con las anteriores reivindicaciones, caracterizados porque, el análisis del sulfato de níquel empleado como elemento componentes del electrolito tipo Watts básico que se cita en la reivindicación 1a, se lleva a cabo según el siguiente proceso particular: a) tomar 1 c.c. de electrolito y llevarlo a 100 c.c. exactamente en matraz aforado tomando 5 c.c. de ésta nueva solución e introduciendolos en erlenmeyer de 250 c.c. adicionando 75 c.c. de agua destilada

345 b) adicionar 1,5 c.c. de amoníaco de al menos 22°B^e, y agitar; c) adicionar 10 c.c. de solución 0,01 M de TITRIplex III MERCK (sal disódica del ácido etilen-diamin-tetraacético) estandarizada frente a cinc metal y agitar; d) adicionar 1 tableta tampón indicadora Merck (negro de eriocromo) y agitar

355 hasta la disolución (el líquido tomará color verde intenso); e) valorar con solución 0,01 M de sal de cinc hasta aparición de color rojo vinoso franco (sean B los c.c.gastados); (10 - B) 11,74 = K grs/l de Ni total; (K -A) 4,786 = grs/l de sulfato de níquel, donde A representa el níquel correspondiente al cloruro (ver valoración de éste).

360

11a.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE NIQUEL", de acuerdo con las anteriores reivindicaciones, caracterizados porque, la estandarización de la solución 0,01 M de EDTA (citada en el apartado e) de la reivindicación 10a se lleva a cabo según el siguiente proceso particular: a) pasar exactamente 3,7225 grs. de EDTA y llevarlo a 1 litro con agua destilada guardándolo en frasco de politeno; b) pesar exactamente 6,538 grs. de cinc electrolítico, previamente desengrasado con acetona, secado y abacarlo en erlenmeyer

365 de 250 c.c. con 50 c.c. de HCl 1:1, cuidando de tapar el matraz con vidrio de reloj y calentar suavemente hasta la diso

370



375

lución total, recuperando los vapores condensados en el vi-
drio de reloj; c) trasladar totalmente el líquido del erlen-
meyer a un matraz aforado de 1.000 c.c. lavando varias veces
con agua destilada (así tendremos la solución 0,1 M de cinc);
d) tomar 100 c.c. de la solución 0,1 M de cinc y llevarlo a
1.000 c.c. en matraz aforado, con lo que obtendremos la solu-
ción 0,01 M de cinc; e) tomar 10 c.c. de solución 0,01 M de
cinc, adicionar 75 c.c. de amoniaco 22º B^e y una tableta tam-
pón indicadora Merck, valorar con titriplex III hasta apari-
ción de color verde intenso (sean H los c.c. gastados); el -
cálculo de la solución de TITRIplex viene dado por $F = 10/H$.

380

385

12ª.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE
NIQUEL", de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, ca-
racterizados porque, el análisis químico de los productos or-
gánicos contenidos en los abrillantadores se consigue con el
auxilio de la "espectrofotometría" o bien dosificando su pro-
porción atendiendo al consumo por amperios por hora y, en to-
do caso, mediante comprobación en célula Hull, ya que el pri-
mer aditivo abrillantante, pulverulento, se consume muy apró-
ximadamente a razón de 1 Kg, por cada 11.000 amperios por ho-
ra, mientras que el segundo aditivo abrillantante, líquido,
se consume parcialmente por evaporación, por electrolisis y
por combinación con las residuos no electrolizables del pri-
mer aditivo, por lo que es aconsejable adicionar 250 c.c. --
por día de trabajo y, particularmente, cuando se observe que
las piezas niqueladas presentan aspecto gris oscuro.

390

395

400

13ª.- Por último se reivindica el objeto sobre el que ha
de recaer la Patente de Invención que, por veinte años, se so-
licita para España y sus Colonias,-----

p o r

"PERFECCIONAMIENTOS EN LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE NIQUEL"

325394



405 Todo conforme queda expresado en la presente Memoria des-
criptiva que consta de catorce páginas escritas a máquina --
por una sólo cara.

Madrid, 13 FEB 1967

P. A.
ANTONIO ARICHA
P. P.

firmado JUAN GUERRERO