

OG. 13.730.- MPG.

328624



328624

PATENTE DE INVENCION

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LOS PROCESOS DE CROMADO"

Solicitante: WILMOT-BREEDEN LIMITED, entidad inglesa, domiciliada en Amington Road, BIRMINGHAM (Inglaterra)

Inventores: Edward Ernest BISHOP y Desmond POVEY.

328624



Esta invención concierne a los procesos y baños electrolíticos para el cromado.

Es sabido que una capa de cromo electro-depositada --
tiende a agrietarse bajo ciertas condiciones de cromado, y se
5. ha descubierto que si la capa depositada de cromo tiene una
textura o disposición de las grietas lo suficientemente fina,
la corrosión de la superficie subadyacente tiene lugar, al --
menos inicialmente, más lentamente que cuando se deposita una
capa de cromo exenta de grietas, Se cree que el motivo de és-
10. to es que el metal subadyacente, al quedar al desnudo por --
causas de pequeñas porosidades o roturas que se produzcan en
una capa de cromo originalmente exenta de grietas, y en pre-
sencia de humedad, forma una pila corrosiva cuyo cátodo es el
área relativamente mucho más grande expuesta de cromo. La ve-
15. locidad del ataque al metal subadyacente en esta pila corro-
siva depende en parte del área efectiva disponible del cromo
y es, por tanto, relativamente grande. Si, por el contrario,
la superficie total de cromo presenta grietas muy poco sepa-
radas entre sí, el área disponible de cromo para cada una de
20. las partes del metal subadyacente expuesto bajo una grieta
será mucho más reducida. Tenemos que, efectivamente, en esta
forma, la corrosión se ve deliberadamente facilitada, pero
con una velocidad de ataque muchísimo menor. Para un control
efectivo de la corrosión por medio de esta disposición, la
25. red de grietas de la capa de cromo debe ser muy fina, y del
orden de 200 a 2.000 grietas por 25,4 mm lineales. Una capa
agrietada de esta naturaleza en general, será referida aquí
como una capa micro-agrietada.

Ha sido solo en fecha relativamente reciente cuando
30. se ha hecho posible el depositar capas de cromo micro-agrie-

328624



5. tadas por medio de la electrólisis y, por otra parte, el proceso ha de ser realizado en dos etapas, en dos baños electrolíticos separados. La primera capa de cromo se deposita en un baño cromador normal que produce un acabado brillante exento de grietas, y la segunda capa de cromo se aplica en un baño especial y bajo condiciones también especiales previstas para la producción de tensiones que den lugar a la obtención de una delgada capa de cromo micro-agrietada, como resultado de lo cual, las grietas se extienden también a través de la primera
10. capa depositada hasta el metal subadyacente que puede ser, por ejemplo, una capa de níquel aplicada sobre una capa de cobre que recubre un objeto de acero.

15. Esta claro que sería deseable el poder obtener una capa de cromo micro-agrietada mediante un proceso de una sola etapa. Sin embargo, hemos encontrado que cuando se trata de obtener una capa micro-agrietada de cromo sobre una capa subadyacente de un metal distinto (por ejemplo, una capa subadyacente constituida por níquel depositado) en una sola etapa, a menos que la composición del baño y las condiciones del proceso sean elegidas cuidadosamente, no se obtienen resultados
20. satisfactorios, particularmente cuando se trata de objetos de forma irregular. Cuando se trata de un objeto cuya superficie es sustancialmente plana, la densidad de corriente es sustancialmente uniforme en toda la superficie durante el proceso galvanoplástico, con la posible excepción de los bordes del
25. objeto. Sin embargo, en el caso de un objeto que presente salientes y/o huecos en su superficie, la densidad de corriente no es uniforme y en las zonas en que ésta sea relativamente baja, la capa electrodepositada de cromo micro-agrietado no
30. producirá un recubrimiento satisfactorio a no ser, como ya se

328624



mencionó anteriormente, que la composición del baño y las condiciones del proceso sean elegidas cuidadosamente.

5. De acuerdo con esto, la presente invención se encamina a proveer un proceso, mediante el cual, puede obtenerse una capa micro-agrietada en forma segura y en una sola etapa sobre un objeto de forma irregular.

10. La invención se basa en el hecho de que en el recubrimiento galvanoplástico de un objeto de forma irregular, puede obtenerse un depósito satisfactorio de cromo micro-agrietado sobre un metal diferente y en una sola etapa si el electrolito empleado contiene sustancialmente entre 225 y 275 gramos de ácido crómico por litro, preferentemente entre 3,5 y 6 gramos de iones de silicofluoruro y ácido sulfúrico en una concentración tal que la relación en peso entre el ácido crómico y el ácido sulfúrico esté comprendida sustancialmente entre 130:1 y 250:1, efectuándose el proceso galvanoplástico en una sola etapa y durante un tiempo de cuatro minutos como mínimo con una densidad de corriente sustancialmente comprendida entre 100 y 300 amperios por 929,03 cm², estando la temperatura del baño sustancialmente comprendida entre 37,7° C y 54,43° C.

20. El proceso aportado por la invención permite obtener una capa de cromo micro-agrietado con un gasto sustancialmente menor de tiempo, espacio, energía eléctrica y materiales que el producido con el proceso de dos etapas antes mencionado.

25. De acuerdo con una de las características preferidas de la invención, el baño consiste en una solución acuosa que contiene ácido crómico, ácido sulfúrico y silicofluoruro de sodio.
- 30.

328624



Se ha encontrado que resulta conveniente la presencia en el baño de alguna cantidad de cromo trivalente.

5. Con preferencia la operación de cromado se realiza durante 6 minutos como mínimo sin que normalmente exceda este tiempo de 15 minutos.

La invención abarca también un objeto recubierto de una capa de cromo micro-agrietado que haya sido preparado mediante un proceso como el antes citado, juntamente con el baño electrolítico usado en la ejecución del proceso.

10. La invención puede ser llevada a cabo en varias formas, y a título de ejemplo se darán ahora algunas realizaciones específicas.

15. En todos los casos, el objeto a cromar se prepara primeramente en la forma normal para un tratamiento final de cromado, es decir, que se efectúa su desengrasado, lavado y cobreado, seguido del recubrimiento de una o dos capas de níquel depositado galvanoplásticamente. El objeto niquelado es colocado después en un baño de cromo de composición cuidadosamente controlada y bajo condiciones también exactamente controladas, de las que damos a continuación algunos ejemplos numéricos:

Ejemplo nº 1.

20.	<u>Solución:</u> Acido crómico	250	gramos	por	litro
	Acido Sulfúrico	1,25	"	"	"
	Ion silicofluoruro	3,76	"	"	"
25.	(Sal de sodio equivalente a	4,98	"	"	"
	Relación Acido crómico: Acido sulfúrico	200:1			
	Relación Acido crómico: Catalizador total	40:1			

Condiciones de Operación:

30. Temperatura 46,12 C.

328624



Densidad de corriente de cátodo (media) 100-300 amperios
 por 929,03 cm²
 Tiempo de cromado 6 minutos

Ejemplo nº 2

5. Solución:

Acido crómico	246	gramos	por	litro
Acido sulfúrico	1,75	"	"	"
Silicofluoruro de sodio	4,92	"	"	"
(Ion silicofluoruro				
equivalente a	3,72	"	"	"

10.

Relación Acido crómico: Acido sulfúrico 140:1
 Relación Acido crómico: Catalizador total 37:1

Condiciones de Operación:

Temperatura 46,1^o C

15.

Densidad de corriente de cátodo 150 amperios 929,03cm²
 Tiempo de cromado 6 minutos

Grosor mínimo de la capa depositada: 0,00088898 mm.

Densidad de grietas: más de 300 grietas por 25,4 mm lineales

20.

La concentración de ácido crómico puede variarse entre 225 y 275 gramos por litro (calculada como CrO₃), y dentro de este rango, el valor óptimo se considera como de 250 gramos por litro.

25.

La concentración en ácido sulfúrico se variará de -- acuerdo con la cantidad de ácido crómico presente para producir una relación entre el ácido crómico (CrO₃) y el ácido -- sulfúrico comprendida entre 130:1 y 250:1.

30.

Se observará que como la concentración de ión silicofluoruro en la solución puede variar entre 3,5 y 6 gramos por litro, la relación en peso entre el ácido crómico y el ión silicofluoruro estará comprendida entre 37,5:1 y 78,6:1.

328624



5. En el curso de la determinación de la concentración de iones en el baño y de las condiciones de operación sobre las cuales se basa la invención, se efectuaron varios tests, en los cuales, para mayor facilidad de manejo y, en particular, para facilitar las mediciones del grosor de capa, fueron empleadas piezas de ensayo planas.

10. En la Tabla 1, que se inserta a continuación pueden observarse los efectos de las variaciones de la relación -- ácido sulfúrico/ácido crómico a diferentes temperaturas. En esta tabla, así como en la Tabla 2, los tipos de agrietado obtenido bajo las diferentes condiciones quedan indicados por letras en la forma siguiente, usando piezas de test planas según se dijo antes:

- 15. F - Grietas muy finas
- W - Grietas no desarrolladas plenamente
- M - Un dibujo único y fino de red
- Y - Dibujo basto o ahorquillado
- I - Formación de islas de grietas.

20. Los tipos F y M constituyen el micro-agrietado deseado. Aparece algunas veces en las tablas la obtención del micro-agrietado deseado fuera de los rangos que se consideran necesarios en la invención para la realización del proceso, y estos casos quedan indicados mediante una x. Esto es debido al hecho, ya mencionado, de que las piezas usadas en los test, eran planas. En los casos marcados: x, no se hubiera obtenido un micro-agrietado satisfactorio si las piezas hubieran sido de forma irregular.

25.

328624



Tabla 1

	43,3° C		48,8° C		54,43° C	
	GROSOR DEL DEPOSITO	DENSIDAD DE GRIETA	GROSOR DEL DEPOSITO	DENSIDAD DE GRIETA	GROSOR DEL DEPOSITO	DENSIDAD DE GRIETA
5.	mm x 10 ⁻⁶		mm x 10 ⁻⁶		mm x 10 ⁻⁶	
	CrO ₃ :H ₂ SO ₄					
	2.500 : 1	939,78	0	888,98	0	838,18
	1.000 : 1	914,38	200 x	787,39	0	736,59
	250 : 1	838,18	1.000	736,59	1.000	634,99
10.	200 : 1	761,99	1.500	685,79	1.000	634,99
	160 : 1	787,39	1.500	660,39	1.000 F	634,99
	125 : 1	761,99	1.750 x	609,59	1.000 W	584,19
	100 : 1	660,39	800 x	584,19	1.000 W	507,99

El efecto de las variaciones en la concentración del silicofluoruro puede ser observado en la tabla siguiente:

Tabla 2

	Grambs por litro de silicofluoruro de sodio	37,7° C		43,3° C	
		Grosor del depósito	Densidad de las grietas	Grosor del depósito	Densidad de las grietas
20.		mm x 10 ⁻⁶	Tipo M Tipo I	mm x 10 ⁻⁶	Tipo M Tipo I
	1	965,18	0 0	--	0 0
	2	965,18	0 0	--	0 0
	5	863,58	2.500 I 300	787,39	1.500 700 I
	7,5	838,18	1.400 1.000	761,99	2.000 700
25.	10	812,79	1.250 x 0	761,99	1.800 x 0
	13	609,59	0 0	507,99	0 0

48,8° C

30.	Gramos por litro de silicofluoruro de sodio	Grosor del depósito	Densidad de las grietas	
			Tipo M	Tipo I
	1	--	0	0
	2	---	0	0

328624



48,8º C

	Gramos por litro de silicofluoruro de sodio	Grosor del depósito mm x 10 ⁻⁶	Densidad de las grietas	
			Tipo M	Tipo I
	5	736,59	1.000	500
5.	7,5	711,19	1.250	150
	10	609,59	1.000 x	0
	13	431,79	0	0

Para una mayor economía práctica, en la realización de los test se mantuvo un tiempo de cromado de 4 minutos obteniéndose buenos dibujos de micro-agrietado en una sola etapa. Aumentando el tiempo de cromado es más fácil la obtención de un micro-agrietado eficiente; por debajo de 6 minutos aumenta la dificultad en obtener un micro-agrietado satisfactorio. En efecto, se ha encontrado que si el tiempo de cromado es inferior a seis minutos, hay que emplear concentraciones más altas de silicofluoruro, y esto tiende a reducir el poder cubriente de la solución.

Con un tiempo de cromado de 4 minutos, que fue el empleado en los tests, resultaron satisfactorias las temperaturas relativamente bajas de 37,7º C y 43,3º C, pero para tiempos más largos de cromado, por encima de los 6 minutos, resultan necesarias temperaturas de baño de hasta 48,8º C.

N O T A

La Patente de Invención que se solicita para España, por veinte años, de acuerdo con la vigente Legislación deberá recaer sobre: "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LOS PROCESOS DE CROMADO", según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

1º.- Perfeccionamientos introducidos en los proce-

328624



5. sos de cromado, caracterizados porque la operación de cromado electrolítico se realiza en un baño cromador, en una sola etapa, y en el cual el electrolito usado contiene sustancialmente entre 225 y 275 gramos de ácido crómico por litro, sustancialmente entre 3,5 y 6 gramos de iones de silicofluoruro y ácido sulfúrico en una concentración tal que la relación en peso entre el ácido crómico y el ácido sulfúrico esté comprendida sustancialmente entre 130:1 y 250:1, efectuándose la operación de cromado electrolítico durante un tiempo de cuatro minutos al menos
10. con una densidad de corriente sustancialmente comprendida entre 100 y 300 amperios por 929,03 cm², manteniéndose mientras tanto la temperatura del baño en un valor sustancialmente comprendido entre 37,7^o C y 54,43^o C.
15. 2^a.- Perfeccionamientos introducidos en los procesos de cromado, según la reivindicación 1^a, y caracterizado porque el electrolito empleado es una solución acuosa que contiene ácido crómico, ácido sulfúrico y silicofluoruro de sodio.
20. 3^a.- Perfeccionamientos introducidos en los procesos de cromado, según las reivindicaciones 1^a y 2^a, y caracterizado porque el electrolito empleado contiene también cromo trivalente.
25. 4^a.- Perfeccionamientos introducidos en los procesos de cromado, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y caracterizado porque la operación de depositar electrolíticamente el cromo es efectuada en un tiempo de al menos 6 minutos y no excediendo de 15 minutos.
30. 5^a.- Perfeccionamientos introducidos en los procesos de cromado, según reivindicaciones anteriores y caracterizado porque el baño electrolítico usado en este proceso que permite obtener una capa micro-agrietada de cromo sobre un artícu-

328624



lo depositada electricamente, en una sola etapa, contiene sustancialmente entre 225 y 275 gramos por litro de ácido crómico, sustancialmente entre 3,5 y 5 gramos por litro de iones de silicofluoruro y ácido sulfúrico en una concentración tal que la relación en peso entre el ácido crómico y el ácido sulfúrico esté sustancialmente comprendida entre 130:1 y 250:1.

5.

6ª.- Perfeccionamientos introducidos en los procesos de cromado, según reivindicación 5ª y caracterizado porque el baño para el cromado electrolítico comprende una solución acuosa que contiene ácido crómico, ácido sulfúrico y silicofluoruro de sodio.

10.

7ª.- Perfeccionamientos introducidos en los procesos de cromado, según reivindicaciones 5 ó 6, y caracterizado porque el baño para el cromado electrolítico contiene también cromo trivalente.

15.

8ª.- "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LOS PROCESOS DE CROMADO".

20.

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 JUL 1966

WILMOT-BREEDEN LIMITED

P.P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.


Firmado: M.ª Dolores Jorquera