



338946

338946

C23B 5/06, C25D 3/08, C25B 3/08

C23B 5/46

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCIÓN

SOLICITANTE: DIAMOND ALKALI COMPANY

RESIDENCIA: 300 Union Commerce Building,

CLEVELAND, Ohio, Estados Unidos.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTRO-

DEPOSICION DE DEPOSITOS DE CROMO

NEGROS".

Prioridad: Patentes estadounidenses^o 541.075 del 8-4-66 y
595.364 " 18-11-66



338946

1 Este invento se refiere a una composición y método para
la electrodeposición de revestimientos de cromo sobre un
sustrato de metal conductor, como cátodo, y más particu-
larmente se refiere a la electrodeposición de revestimientos
5 de cromo sobre tales sustratos en forma física y química tal
que produzcan una superficie negra con un alto grado de ab-
sorción del calor y de la luz visible.

Los depósitos de cromo negros encuentran aplicación en
campos donde sus propiedades de absorción del calor y de la
10 luz son importantes, por ejemplo, en el campo militar donde
se recubren armas, equipos de comunicaciones, ornamentos per-
sonales, etc. Tales depósitos son también valiosos para fi-
nes decorativos como en muebles metálicos, piezas de automó-
vil, accesorios de fontanería, etc., donde su resistencia a
15 la corrosión junto con su apariencia los hacen superiores a
otros acabados negros tales como pintura.

Aun cuando hasta ahora han sido descubiertos varios pro-
cedimientos y composiciones de baños electrolíticos en la
técnica de producción de electrodepositos de cromo negros,
20 por diversas razones no han tenido gran aceptación comercial.
Por ejemplo, en un procedimiento se obtiene un depósito gris
oscuro en un baño de ácido crómico con un bajo contenido en
sulfato (menor de 0,07 %) al que ha sido añadida una pequeña
cantidad de ácido carboxílico, preferiblemente ácido acético.
25 Las principales desventajas de este baño provienen de las
condiciones de electrodeposición de cromo negro puesto que
deben utilizarse densidades de corriente muy altas, es decir,
10.000 a 20.000 amperios por metro cuadrado (935 a 1870 ampe-
rios por pie cuadrado) a temperaturas relativamente bajas es
30 decir, alrededor de 20°C. Por lo tanto, además del excesivo



-5

338946

1 consumo de corriente deben disponerse de medios de refrige-
ración para mantener la temperatura apropiada en este proce-
so.

5 Ha sido también descubierto que pueden obtenerse depó-
sitos electrolíticos de gris oscuro a negro con un baño de
ácido crómico del que se ha eliminado el sulfato y que con-
tiene grandes cantidades de ácido acético. Aunque se dice
que este baño opera a bajas densidades de corriente, su in-
tervalo efectivo de densidades de corriente es bastante re-
10 ducido es decir, de 40 a 90 amperios por pie cuadrado (428
a 962 amperios por metro cuadrado) y este baño también tie-
ne el inconveniente adicional de que deben disponerse ser-
pentines de vapor para mantener las temperaturas deseadas
para realizar el depósito entre 90° y 115°F (36,2° y 46,1°C)
15 y de que es necesario un ventilador extractor para eliminar
los vapores nocivos de ácido acético.

En un procedimiento más reciente se obtiene un depósito
de cromo, negro, a partir de un baño acuoso compuesto por
ácido crómico y un catalizador de fluoruro. Mientras que la
20 densidad de corriente y los intervalos de temperatura reco-
mendados son satisfactorios, la reproducción de buenos resul-
tados es todavía bastante difícil de conseguir debido a la
criticidad de la concentración del catalizador de fluoruro
y a la necesidad, de acuerdo con este sistema, de eliminar
25 del baño todos los demás iones catalíticos. Así pues, ade-
más de evitar la presencia del sulfato en el baño es también
necesario usar agua desionizada o destilada en los procesos
de preparación del baño y de enjuagado previo al baño con
objeto de no introducir iones extraños. En consecuencia es-
30 te tipo de baño es difícil de controlar y no es adecuado pa-

338946



1 ra aplicaciones comerciales en gran escala.

Un objeto del presente invento es proporcionar una composición para baño mejorada y un procedimiento fácilmente operable por el que pueden obtenerse electrodepósitos de
5 cromo, negros y uniformes.

Otro objeto del presente invento es proporcionar una composición para baño mejorada que es altamente eficaz en una amplia gama de condiciones de operación para la electrodeposición de revestimientos negros de cromo.

10 Estos y otros objetos de este invento se harán patentes en la memoria y reivindicaciones que siguen.

Ahora se ha hallado que pueden ser electrodepositados revestimientos de cromo, negros, resistentes a la corrosión y uniformes sobre un elemento eléctricamente conductor haciendo de dicho elemento el cátodo en una solución acuosa
15 constituido esencialmente por ácido crómico a una concentración comprendida entre 60 gramos por litro por lo menos y la saturación, un catalizador que contenga fluoruro en cantidad suficiente para suministrar desde aproximadamente 0,03 hasta aproximadamente 1 gramo por litro de fluoruro en solución
20 y un aditivo seleccionado entre el grupo formado por un compuesto inorgánico nitrogenado en cantidad suficiente para suministrar el equivalente de unos 0,35 a 3,5 gramos por litro de radical (NO_2), alrededor de 1 a 25 gramos por litro
25 de cromo trivalente y mezclas de éstos, estando dicha solución acuosa exenta de iones sulfato y haciendo pasar una corriente continua entre dicho cátodo y un ánodo sumergido en dicha solución a una densidad de corriente comprendida entre 30 y 1500 amperios por pie cuadrado (320 y 16.043 amperios por metro cuadrado) aproximadamente, manteniendo la
30

338946-



1 solución a una temperatura comprendida entre 60° y 140°F
(15,5° y 60,0°C), aproximadamente.

5 Aunque con anterioridad se han empleado soluciones que
contienen ácido crómico y un catalizador de fluoruro para
obtener electrodepósitos de cromo negros, se ha encontrado
ahora que se consiguen considerables ventajas mediante la
introducción de cantidades relativamente pequeñas de un adi-
tivo seleccionado entre el grupo formado por un compuesto
inorgánico nitrogenado, cromo trivalente y mezclas de éstos.
10 Con el uso de estos aditivos se obtiene fácilmente, en una
amplia gama de densidades de corriente, un electrodepósito
de cromo, negro y uniforme. El propio depósito mejora tam-
bién de aspecto ya que es de color más oscuro y acabado más
brillante que el de los obtenidos sin el uso de estos aditi-
15 vos.

En la práctica de este invento puede usarse cualquier ti-
po comercial de anhídrido crómico (CrO₃), pero como general-
mente el anhídrido crómico comercial contiene cantidades im-
portantes de sulfatos que interfieren con la formación de los
20 depósitos deseados de cromo, negros, es necesario que las
soluciones de ácido crómico descritas aquí sean tratadas an-
tes de su uso para separar estos sulfatos. Este tratamiento
puede efectuarse fácilmente añadiendo a la solución una fuen-
te de ión bario tal como carbonato bórico u óxido bórico. La
25 adición de 5 a 20 gramos por litro de carbonato bórico pro-
porcionará generalmente un exceso suficiente para asegurar
una solución electrolítica exenta de sulfato. La cantidad de
anhídrido crómico utilizada puede estar comprendida entre 60g
por litro por lo menos y la saturación, preferiblemente alrede-
30 dor de 300 a 500 gramos por litro. Se prefiere particular-



338946

1 mente en este caso una concentración de 450 gramos por litro.

5 En las composiciones para baño de este invento puede utilizarse cualquiera de los catalizadores de fluoruro conocidos en la técnica para la deposición de cromo, que proporcionan fluoruro en soluciones de ácido crómico. Son ejemplos de estos catalizadores el ácido fluorhídrico, ácido fluobórico, ácido fluosilícico y las sales de amonio y de metales alcalinos, alcalino-térreos y pesados, solubles en agua, de los mismos. Los catalizadores de fluoruro preferidos son los obtenidos haciendo reaccionar un compuesto de cromo hexavalente, tal como ácido crómico, un agente reductor orgánico, tal como sacarosa y un compuesto de fluoruro y silicio, tal como ácido fluosilícico, como se describe en la patente estadounidense nº 2.841.540. Las cantidades de catalizador de fluoruro útiles en este invento varían de acuerdo con las cantidades de fluoruro que el catalizador puede proporcionar a la solución de ácido crómico y la cantidad de fluoruro en la solución puede variar entre 0,03 y 1 gramo por litro aproximadamente, de preferencia entre 0,1 y 0,25 gramos por litro, aproximadamente.

15 Los compuestos inorgánicos nitrogenados efectivos en las soluciones del presente invento son ácido nítrico, ácido nítrico y las sales de metales alcalinos y alcalino-térreos y de amonio de los mismos, siendo preferidos actualmente el ácido nítrico y el nitrato sódico debido a su fácil disponibilidad y a su precio relativamente bajo. Para los fines del presente invento estos compuestos inorgánicos nitrogenados son eficaces en cantidades suficientes para proporcionar el equivalente a unos 0,35 a 3,5 gramos por litro de radical (NO₂),



338946

1 preferiblemente alrededor de 0,7 a 2 gramos por litro de ra-
dical (NO_2). Aunque pueden usarse cantidades superiores a
3,5 gramos por litro de (NO_2) aparentemente no producen un
efecto beneficioso adicional. Así, a título de ejemplo, si
5 en la práctica de este invento se usa nitrito sódico serán
efectivas unas cantidades comprendidas entre unos 0,52 y
unos 5,2 gramos por litro, preferiblemente de 1 a 3 gramos
por litro; si se usa nitrato sódico, serán efectivas unas
cantidades comprendidas entre unos 0,65 y unos 6,5 gramos
10 por litro, preferiblemente de 1,3 a 3,7 gramos por litro.

No es crítica la forma de proporcionar el cromo triva-
lente en las soluciones de este invento. Puede conseguirse
adecuadamente mediante la adición a la solución, antes de su
empleo, de un agente reductor tal como sacarosa o peróxido
de hidrógeno. Si se usa sacarosa como agente reductor, se
15 requiere alrededor de 1 gramo de sacarosa por cada 2,2 gra-
mos de cromo trivalente que se vayan a formar, a una concen-
tración de ácido crómico de unos 450 gramos por litro. Como
se ha indicado anteriormente en la práctica de este invento
20 son efectivas cantidades comprendidas entre aproximadamente
1 y 25 gramos de cromo trivalente por litro de solución. Se
prefieren especialmente en este caso cantidades comprendidas
entre unos 4 y unos 10 gramos por litro. Además del empleo,
descrito anteriormente, de un agente reductor para obtener
25 la concentración deseada de cromo trivalente es posible tam-
bién obtener el mismo resultado por electrolisis de la solu-
ción realizada de forma especial. Esta "pre-electrólisis"
se lleva a cabo en las condiciones normales de operación del
baño, pero usando una relación de superficie catódica a anó-
30 dica mayor de 1:1, por ejemplo de 20:1. La cantidad de cromo

338946



1 trivalente presente en el baño puede ser fácilmente determi-
nada, para fines de adición y control, por cualquiera de las
técnicas analíticas conocidas.

5 Las soluciones electrolíticas discutidas aquí para elec-
trodeposición de recubrimientos negros de cromo son más fá-
ciles de controlar que las soluciones de la técnica anterior,
ya que no es necesario usar agua desionizada o destilada en
la operación de preparación de las soluciones ni en la de en-
juagado antes de la inmersión en la solución de la pieza a
10 recubrir. Las soluciones pueden ser utilizadas con efectivi-
dad durante largos periodos de tiempo para la producción de
electrodepósitos sin efectos perjudiciales debidos a los pro-
ductos de descomposición y empleando únicamente las precau-
ciones adoptadas en el trabajo con soluciones corrientes de
15 cromado para impedir la introducción de iones extraños.

Se obtienen fácilmente depósitos de cromo negros y uni-
formes en un intervalo de densidades de corriente del orden
de 35 a 1500 amperios por pie cuadrado (374 a 16.043 ampe-
rios por metro cuadrado). La temperatura del baño puede man-
20 tenerse comprendida entre unos 60° y 140°F (15,5° y 60°C),
preferiblemente entre unos 70° y 95°F (21,1° y 35,0°C), con
lo que en la mayoría de los casos se elimina la necesidad de
dispositivos de calefacción o refrigeración.

Aunque el tiempo requerido para depositar electrolítica-
25 mente los revestimientos negros de cromo variará algo con la
composición de la solución, la temperatura y el espesor del
revestimiento deseado, generalmente se obtendrá un depósito
de cromo negro y uniforme, con buena resistencia a la corro-
sión, en 1 a 5 minutos a una densidad de corriente dentro
30 del intervalo anteriormente mencionado.

338946



1 Pueden emplearse cualquiera de los ánodos insolubles
utilizados en los baños corriente de cromado. Se prefieren
en especial ánodos de plomo o de aleación de plomo. Cuando
se usan en la práctica de este invento ánodos de plomo o de
5 aleación de plomo, la corrosión y la erosión de éstos son
equivalentes a las experimentadas con soluciones corrientes
de cromado. Las cubas empleadas para las soluciones del pre
sente invento pueden estar forradas con cualquier material
adecuado resistente a la corrosión tal como vidrio, material
10 cerámico, cloruro de polivinilo, plomo y similares.

Aunque los mejores resultados se obtienen sometiendo el
elemento eléctricamente conductor, que se va a revestir por
el procedimiento de este invento, a un niquelado previo, por
ejemplo niquelando catódicamente el citado elemento durante
15 un corto periodo de tiempo a cualquier densidad de corriente
convencional, pueden obtenerse revestimientos bastante sa-
tisfactorios cromandò directamente sobre cobre, cinc, hie-
rro, acero, acero inoxidable, depósitos corrientes de cromo
y otros soportes conductores.

20 Como es habitual en el cromado convencional pueden aña-
dirse a la solución, antes de la operación, supresores de nie-
bla. Son aceptables para este fin muchos de los productos
comerciales (que generalmente son composiciones registradas
que contienen agentes superficialmente activos).

25 Los siguientes ejemplos específicos se dan con objeto de
que las composiciones y procedimientos de este invento pue-
dan ser comprendidas más fácilmente por los expertos en la
técnica. A menos que se indique lo contrario, los siguien-
tes ejemplos son el resultado de la evaluación de las compo-
30 siciones y procedimientos de este invento en una célula de

338946



1 Hull modificada de 267 mililitros, utilizando como cátodo
paneles de latón de 2,5 por 4 pulgadas (6,35 por 10,1 cen-
tímetros) a los que se ha aplicado un revestimiento delgado
y uniforme de níquel por electrodeposición en un baño comer-
5 cial de niquelado brillante. La célula normal de Hull de
267 mililitros es una caja trapezoidal de material no con-
ductor en cuyos extremos opuestos están colocados el ánodo
y el cátodo, como se describe más particularmente en la pa-
tente estadounidense nº 2.149.344. Mediante el empleo de es-
10 te dispositivo es posible determinar fácilmente, en condicio-
nes diversas, el intervalo útil de deposición de una composi-
ción electrolítica. La densidad de corriente en cualquier
punto del cátodo se determina de acuerdo con la fórmula
 $A = C (27,7 - 48,7 \log L)$, donde A es la densidad de corrien-
15 te en el punto elegido, C es la corriente total aplicada a
la célula y L es la distancia entre el punto elegido y el
extremo de alta densidad de corriente del cátodo. En la ver-
sión modificada usada aquí se han practicado unos orificios
en los lados de la célula de Hull adyacentes al ánodo y al
20 cátodo con lo que, al sumergir la célula en un recipiente de
solución electrolítica, se consigue una circulación mejorada
del electrolito y en consecuencia un mejor control de la tem-
peratura, como se describe más particularmente en un artícu-
lo de J. Branciaroli aparecido en la pág. 257 del número de
25 Marzo de 1959 de Plating, vol. 46, nº 3 (una publicación de
la American Electroplater's Society, Inc.).

EJEMPLO 1

Se prepara una solución electrolítica acuosa que contie-
ne 450 gramos por litro de CrO_3 , 1 gramo por litro de catali-
30 zador de fluoruro (producto de reacción de un compuesto de



-5

338946

1 cromo, un agente reductor orgánico y ácido fluosilícico, con
teniendo 25 % en peso de cromo, 25 % en peso de fluoruro y
16 % en peso de silicio, como se describe más particularmen-
te en la patente estadounidense nº 2.841.540) y 7,5 gramos
5 de BaCO₃ para precipitar el sulfato. Se recubre electrolítica
mente un panel durante 3 minutos a 10 amperios y a una tempe
ratura del baño de 96°F (35,0°C).

Se obtiene un depósito electrolítico negro mate que al-
canza desde el extremo del panel de alta densidad de corrien
10 te hasta la zona de una densidad de corriente de unos 150 am
perios por pie cuadrado (1604 amperios por metro cuadrado),
lo que corresponde al 46 % de cubrimiento.

Sobre dicho baño se añaden 1,5 ml de ácido nítrico con-
centrado (peso específico: 1,42 g/ml). A continuación se re-
15 cubre electrolíticamente un segundo panel durante 3 minutos
a 10 amperios y a una temperatura de 96°F (35,0°C). El alcan-
ce del depósito negro se extiende ahora hasta unos 40 ampe
rios por pie cuadrado (428 amperios por metro cuadrado) lo
que representa el 78 % de cubrimiento. Además de aumentar
20 considerablemente la zona de cubrimiento, el depósito pro-
piamente dicho es más uniforme, más oscuro y tiene un aspec-
to más brillante que el depósito obtenido sin la adición de
ácido nítrico.

EJEMPLOS 2-9

25 Se trabaja con una serie de paneles de células de Hull
como se indica en la Tabla 1. En cada caso se trata la solu-
ción con un exceso de BaCO₃ para precipitar el sulfato, sien-
do el catalizador de fluoruro el mismo descrito en el Ejem-
plo 1. La columna "Alcance" indica el intervalo efectivo de
30 deposición obtenido, es decir que se obtiene un depósito ne-

338946



gro uniforme desde el extremo de máxima densidad de corriente hasta la zona del panel correspondiente al valor tabulado.

TABLA 1

Ej.	CrO ₃ (gr/litro)	Catalizador de fluoruro (gr/litro)	HNO ₃ ^{xxx} (ml/litro)	Temp. (°F/°C)	Alcance ^{xx} (a.p.c./a.m.c.)
2	450	1	1	90/50	30/320
3	450	1	1	95/52,8	30/320
4	450	1	1	105/53,8	60/640
5	450	1	1,5	112/62,2	40/428
6	450	1	1,5	117/65	40/428
7	450	1	1,5	120/66,7	50/531
8	450	1	1,5	125/69,4	50/531
9	450	1	3,0	123/68,3	60/640

^{xx} amperios por pie cuadrado/amperios por metro cuadrado.

^{xxx} peso específico: 1,42 g/ml.

Estos ejemplos muestran el efecto del aumento de la temperatura sobre el intervalo efectivo de deposición de las composiciones de este invento e indican, que aunque en las zonas de baja densidad de corriente se produce una pérdida de cubrimiento cuando aumenta la temperatura, esto puede corregirse aumentando la cantidad de compuesto nitrogenado. A la elevada temperatura del Ejemplo 8 aparece en el depósito una banda gris en la zona de baja densidad de corriente. Esta zona desaparece en el Ejemplo 9 en donde se añade más HNO₃ con solo una ligera pérdida de cubrimiento. Por lo tanto queda demostrado que el presente invento proporciona un electrodepósito negro uniforme en una amplia gama de densidades de corriente, incluso variando entre amplios lí-



338946

1 mites las temperaturas de la solución electrolítica.

EJEMPLO 10

5 Se recubre electrolíticamente un panel con una solución que contiene 450 gramos por litro de CrO_3 , 1 gramo por litro del catalizador de fluoruro del Ejemplo 1, 1,5 ml de HNO_3 concentrado (peso específico: 1,42 g/ml) y BaCO_3 en exceso para precipitar el sulfato presente. Este baño se mantiene a 112°F ($44,4^\circ\text{C}$) durante 3 minutos mientras se aplica una corriente continua de 30 amperios. Se obtiene un depósito de cromo, negro y uniforme en un intervalo efectivo de deposición que se extiende desde más de 1500 amperios por pie cuadrado (16.043 amperios por metro cuadrado) hasta unos 30 amperios por pie cuadrado (320 amperios por metro cuadrado).

15 EJEMPLO 11

Para ilustrar el empleo en este invento de otros compuestos inorgánicos nitrogenados distintos del HNO_3 , se prepara la siguiente solución electrolítica: 450 gramos por litro de CrO_3 , 1 gramo por litro de catalizador de fluoruro (como en el Ejemplo 1), 2,5 gramos por litro de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y BaCO_3 en exceso para precipitar el sulfato. En una célula de Hull con este baño se recubre un panel a 78°F ($25,5^\circ\text{C}$) durante 3 minutos a una corriente de 10 amperios. Aunque aparecen indicios de quemado en el extremo de más alta densidad de corriente, se obtiene un depósito negro y uniforme a una densidad de corriente de unos 70 amperios por pie cuadrado (749 amperios por metro cuadrado).

25 EJEMPLO 12

30 Con objeto de mostrar la eficacia de las composiciones de este invento con una amplia gama de concentraciones de



338946

1 CrO_3 , se utiliza la siguiente solución: 300 gramos por li-
tro de CrO_3 , 1 gramo por litro de catalizador de fluoruro
(como en el Ejemplo 1), 2,9 gramos por litro de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot$
5 $4\text{H}_2\text{O}$ y BaCO_3 en exceso para precipitar el sulfato presente.
Se recubre el panel durante 3 minutos a 72°F (22°C) y una
corriente de 10 amperios. Se obtiene un depósito negro has-
ta la zona del panel con una densidad de corriente de unos
120 amperios por pie cuadrado (1282 amperios por metro cua-
drado) con solo un ligero quemado en el borde correspondien-
10 te a la más alta densidad de corriente.

Se añaden a continuación 300 gramos por litro de CrO_3
(total 600 gramos por litro) y se recubre otro panel a 81°F
(27°C) durante 3 minutos. Se obtiene un depósito negro exce-
lente hasta la zona de 60 amperios por pie cuadrado (640 am-
15 perios por metro cuadrado) decreciendo considerablemente la
zona quemada.

EJEMPLO 13

Para demostrar la eficacia de compuestos inorgánicos ni-
trogenados distintos del ácido nítrico y sus sales, se uti-
liza la siguiente solución electrolítica: 450 gramos por li-
20 tro de CrO_3 , 1 gramo por litro de catalizador de fluoruro
(como en el Ejemplo 1) y BaCO_3 en exceso para asegurar la
completa precipitación del sulfato. Se recubre un panel du-
rante 3 minutos a 78°F ($25,5^\circ\text{C}$) y 10 amperios de corriente.
25 Se obtiene un depósito negro solamente hasta unos 200 ampe-
rios por pie cuadrado (2124 amperios por metro cuadrado)
con un considerable quemado del extremo del panel de alta
densidad de corriente. Esto corresponde a un cubrimiento de
un 40 % aproximadamente.

30 Se añade a continuación 1 gramo por litro de NaNO_2 y se

338946

-5-



1 recubre un panel en las mismas condiciones que antes. Se
obtiene un depósito negro y uniforme hasta una densidad de
corriente de unos 60 amperios por pie cuadrado (640 amperios
por metro cuadrado) sin quemado en el extremo del panel
5 de alta densidad de corriente. El área total cubierta
es ahora del orden del 70 % del panel.

EJEMPLO 14

Para demostrar en la práctica de este invento el empleo
de otros catalizadores de fluoruro, se utiliza la siguiente
10 solución acuosa: 450 gramos por litro de CrO_3 , 2 ml de
 HNO_3 concentrado (peso específico: 1,42 g/ml), 0,5 ml de
 HF (solución acuosa al 49 %) y BaCO_3 en exceso para precipitar
el sulfato presente. Se recubre un panel en una célula
de Hull durante 3 minutos a 73°F ($22,8^\circ\text{C}$) y se aplica
15 una corriente de 10 amperios. Se obtiene un depósito negro
desde el extremo del panel de alta densidad de corriente
hasta unos 70 amperios por pie cuadrado (749 amperios por
metro cuadrado).

EJEMPLO 15

20 Se prepara una solución electrolítica acuosa con 450
gramos por litro de CrO_3 , 1 gramo por litro de catalizador
de fluoruro (producto de la reacción de un compuesto de cromo,
un agente orgánico reductor y ácido fluosilícico, conteniendo
25 % en peso de cromo, 25 % en peso de fluoruro y
25 16 % en peso de silicio, como se describe más particularmente
en la patente estadounidense nº 2.841.540) y alrededor
de 8 gramos de carbonato bórico para precipitar el sulfato.
Se recubre electrolíticamente un panel durante 3 minutos a
una corriente de 10 amperios y una temperatura del baño de
30 89°F ($31,7^\circ\text{C}$). Se obtiene un depósito electrolítico negro



338946

1 desde el extremo del panel de alta densidad de corriente has-
ta una densidad de corriente de unos 200 amperios por pie
cuadrado (2124 amperios por metro cuadrado), lo que corres-
ponde a un cubrimiento del 37%.

5 Se añaden al baño anterior, con agitación para facilitar
la disolución, reacción y dispersión, 4 gramos por litro de
sacarosa en gránulos, en cantidad suficiente para dar alre-
dedor de 10,5 gramos por litro de Cr^{+3} . Se recubre electro-
líticamente un segundo panel durante 3 minutos a una corrien-
10 te de 10 amperios y una temperatura de $94^{\circ}F$ ($34,4^{\circ}C$). El al-
cance del depósito negro llega ahora hasta unos 70 amperios
por pie cuadrado (749 amperios por metro cuadrado) o 62 %
de cubrimiento. Con esto se demuestra que la adición de
 Cr^{+3} extiende considerablemente el alcance efectivo de la
15 deposición de la solución.

EJEMPLO 16

Se prepara una solución electrolítica acuosa con 450
gramos por litro de CrO_3 , 0,125 gramos por litro del catali-
zador del fluoruro descrito en el Ejemplo 1, 4 gramos por
20 litro de sacarosa y $BaCO_3$ en exceso para precipitar el sul-
fato presente. En esta solución se recubre un panel durante
3 minutos a una corriente de 10 amperios y una temperatura
de $110^{\circ}F$ ($43,3^{\circ}C$). Se obtiene un depósito negro desde el ex-
tremo del panel de alta densidad de corriente hasta una zo-
25 na con una densidad de corriente de unos 90 amperios por pie
cuadrado (960 amperios por metro cuadrado). Este ejemplo de-
muestra que las soluciones electrolíticas de este invento
son también efectivas para obtener los depósitos negros de-
seados incluso a temperaturas relativamente altas y bajas
30 concentraciones de catalizador de fluoruro.

338946



1

EJEMPLO 17

Para demostrar el empleo de las composiciones del presente invento que contienen aditivos en proporciones variables, los paneles de las células de Hull definidos anteriormente son recubiertos electrolíticamente a una corriente de 10 amperios. En la Tabla I se indican las composiciones utilizadas en los baños, las condiciones empleadas y los resultados obtenidos. Se trata cada una de las soluciones indicadas con BaCO₃ en exceso para precipitar el sulfato presente.

5

10

TABLA I

CrO ₃ g/l ³	(1) F g/l	(2) HNO ₃ ml/l	(3) Cr ⁺³ g/l	Temp. OF/°C	(4) Densidad de corriente (a.p.c./a.m.c.)	(5) Cubrimiento %
450	1	-	-	95/35,0	350/3717	20
450	1	-	2,5	97/36,9	125/1360	53
450	1	1	2,5	106/41,1	30/320	82
450	1	1	4,7	104/40,0	40/428	78
450	1	1	10,5	95/35,0	35/372	80
450	1	1	22	97/36,1	60/640	71
450	1	2	10,5	84/28,9	40/428	78
450	1	3	10,5	100/37,8	50/531	75
450	1	5	10,5	110/43,3	100/1068	59

15

20

(1) Catalizador como en el Ejemplo 1

(2) Peso específico: 1,42

25

(3) Formado por adición de sacarosa al baño

(4) Las cifras de esta columna indican que se obtiene un depósito negro aceptable desde el extremo del panel de alta densidad de corriente hasta una zona que corresponde a la densidad de corriente tabulada.

30

(5) Esta columna indica el porcentaje del área total



338946

1 del panel que es cubierta por el depósito negro.

Se observa una clara mejora usando la combinación de aditivos de este invento en comparación con una solución que tenga únicamente ácido crómico y fluoruro. Se demuestra además que las composiciones son efectivas en una amplia gama de concentraciones del aditivo.

EJEMPLO 18

Se prepara una solución con 450 gramos por litro de CrO_3 , 1 ml por litro de HBF_4 (solución acuosa al 48 %), 2 gramos por litro de sacarosa (4,7 gramos por litro de Cr^{+3}) y BaCO_3 en exceso para eliminar el sulfato por precipitación. Se recubre un panel como cátodo durante tres minutos a una corriente de 10 amperios y una temperatura de 72°C (22°C). Se obtiene un depósito electrolítico de cromo, negro, desde el extremo del panel de alta densidad de corriente hasta una zona con una densidad de corriente de unos 60 amperios por pie cuadrado (640 amperios por metro cuadrado). Esto demuestra que con catalizadores de fluoruro diferentes y a temperaturas más bajas que en los Ejemplos anteriores, aun se obtienen depósitos negros en una amplia gama de densidades de corriente.

EJEMPLO 19

Se prepara una solución acuosa con 300 gramos por litro de CrO_3 , 1 gramo por litro de catalizador de fluoruro como el descrito en el Ejemplo 1, 2 gramos por litro de sacarosa (2,7 gramos por litro de Cr^{+3}) y alrededor de 7 gramos por litro de BaCO_3 . Se recubre un panel durante tres minutos a 10 amperios y una temperatura de 75°F ($23,8^\circ\text{C}$). Aunque aparece cierto quemado en el extremo del panel de más alta densidad de corriente, se obtiene, incluso a esta baja concentración de CrO_3 , un depósito negro hasta una zona con una



338946

1 densidad de corriente de 275 amperios por pie cuadrado (2390 amperios por metro cuadrado), aproximadamente.

EJEMPLO 20

5 Sobre la solución del Ejemplo 5 se añaden 300 gramos por litro de CrO_3 y 4 gramos por litro de sacarosa para dar un total de 600 gramos por litro de CrO_3 y 14,5 gramos por litro de cromo trivalente. A continuación se recubre electrolíticamente un panel durante tres minutos a 10 amperios de corriente y una temperatura de 110°F ($43,3^\circ\text{C}$). Inspeccionando el panel recubierto, no se observa quemado en la zona de alta densidad de corriente y se observa que el alcance del cubrimiento se extiende hasta unos 150 amperios por pie cuadrado (1593 amperios por metro cuadrado). Esto demuestra la efectividad, en la práctica de este invento, de las altas concentraciones de CrO_3 y de cromo trivalente.

EJEMPLO 21

20 Sobre una solución acuosa que contiene 450 gramos por litro de CrO_3 y 1 gramo por litro del catalizador de fluoruro del Ejemplo 1 y que ha sido tratada con BaCO_3 en exceso para eliminar el sulfato, se añaden 8 ml por litro de una solución acuosa de H_2O_2 al 30 %. Esta cantidad es suficiente para formar del orden de 1,2 gramos por litro de cromo trivalente. Un panel recubierto en esta solución durante tres minutos a 10 amperios y 80°F ($26,7^\circ\text{C}$) presenta un depósito de cromo, negro, desde el extremo del panel de alta densidad de corriente hasta unos 150 amperios por pie cuadrado (1593 amperios por metro cuadrado), con aparición de un ligero quemado solamente en el extremo del panel de más alta densidad de corriente. Con esto se muestra el empleo de agentes distintos de la sacarosa para obtener la concentración deseada

25

30



- 5

1

de cromo trivalente.

338946

EJEMPLO 22

5

Se llevan a cabo una serie de experiencias para demostrar el efecto de la temperatura sobre las composiciones del presente invento. En todos los casos, los paneles son recubiertos electrolíticamente aplicando una corriente de 10 amperios y las soluciones se tratan con $BaCO_3$ en exceso para precipitar el sulfato. Las fuentes de fluoruro, nitrato y cromo trivalente son las del Ejemplo 1.

10

CrO_3 g/l ³	F g/l	HNO_3 ml/l	Cr^{+3} g/l	Temp. OF/OC	Densidad de corriente (1) (a.p.c./a.m.c.)	Cubrimiento (1) %
450	1	1	10,5	81/27,2	30/320	82
450	1	3	10,5	125/51,6	50/531	75
450	1	3	10,5	140/59,4	80/851	65

15

(1) Como en el Ejemplo 1.

Fácilmente puede observarse que, aunque los resultados obtenidos pueden todavía considerarse excelentes, se produce una pequeña pérdida en el cubrimiento al aumentar la temperatura.

20

EJEMPLO 23

25

Se prepara una solución electrolítica con 600 gramos por litro de CrO_3 , 1 gramo por litro del catalizador de fluoruro del Ejemplo 1, 5 gramos por litro de Cr^{+3} y 2,9 gramos por litro de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, añadiendo $BaCO_3$ en exceso para precipitar el sulfato. Se recubre un panel durante tres minutos a una corriente de 10 amperios y una temperatura de $90^{\circ}F$ ($32,2^{\circ}C$). Se obtiene un depósito negro, brillante y uniforme, desde el extremo del panel de alta densidad de corriente hasta una zona correspondiente a 50 amperios por pie cuadrado (531 amperios por metro cuadrado), es decir, 75 % de cu-

30



338946

1 brimiento del panel.

5 Esto demuestra la posibilidad de funcionamiento de las composiciones del presente invento a concentraciones mayores de CrO_3 y utilizando un compuesto inorgánico nitrogenado diferente del de los ejemplos anteriores.

EJEMPLO 24

10 Para ilustrar el empleo de otro compuesto inorgánico nitrogenado, se añaden 1,5 gramos por litro de NaNO_3 sobre una solución tratada previamente con 10 gramos por litro de BaCO_3 que contiene 450 gramos por litro de CrO_3 , 1 gramo por litro del compuesto de fluoruro del Ejemplo 1 y 4,7 gramos por litro de Cr^{+3} . En esta solución se recubre un panel durante tres minutos a 10 amperios y una temperatura de 98°F ($36,6^\circ\text{C}$). El depósito negro resultante se extiende desde el extremo
15 del panel de alta densidad de corriente hasta una zona correspondiente a 60 amperios por pie cuadrado (640 amperios por metro cuadrado).

EJEMPLO 25

20 Otro ejemplo del uso de varios compuestos inorgánicos nitrogenados en las composiciones de este invento lo constituye la sustitución del NaNO_3 del ejemplo anterior por 1 gramo por litro de NaNO_2 . Un panel recubierto en esta solución a 78°F ($25,5^\circ\text{C}$) durante tres minutos y a una corriente de 10 amperios presenta un depósito negro y uniforme hasta una densidad de corriente de 60 amperios por pie cuadrado (640 amperios por metro cuadrado).
25

EJEMPLO 26

30 Se recubre electrolíticamente un panel durante tres minutos, a una corriente de 25 amperios y 100°F ($37,7^\circ\text{C}$) en una solución formada por 450 gramos por litro de CrO_3 , 1 gramo



338946

1 por litro de catalizador de fluoruro (como en el Ejemplo 1),
3 ml por litro de HNO_3 (peso específico: 1,42), 10,5 gramos
por litro de Cr^{+3} y BaCO_3 en exceso para asegurar la separa-
ción del sulfato.

5 Debido a la alta corriente aplicada, es posible estimar
que el alcance efectivo de cubrimiento de la solución, evi-
denciado por la extensión del depósito, se extiende desde
50 amperios por pie cuadrado hasta un valor superior a 1300
(de 531 hasta 13.880 amperios por metro cuadrado).

10

EJEMPLO 27

Para ilustrar el empleo de compuestos fluorados distin-
tos de los del Ejemplo 1, se añaden 0,5 ml por litro de HF
(49 %) sobre una solución formada por 450 gramos por litro
de CrO_3 , 2 ml por litro de HNO_3 (peso específico: 1,42), 4,7
15 gramos por litro de Cr^{+3} y BaCO_3 en exceso para precipitar
el sulfato. Se electroliza en esta solución un panel duran-
te tres minutos a 80°F ($26,6^\circ\text{C}$) y una corriente de 10 ampe-
rios. Se obtiene un depósito negro desde el extremo del pa-
nel de alta densidad de corriente hasta la zona correspon-
diente a 90 amperios por pie cuadrado (960 amperios por me-
tro cuadrado).

20

EJEMPLO 28

Como ejemplo de otro compuesto útil de fluoruro se sus-
tituye el HF del Ejemplo 13 por 1 ml de HBF_4 (48 %). Se re-
cubre un panel en esta solución, bajo las mismas condiciones
25 pero a 72°F ($22,2^\circ\text{C}$), obteniéndose un depósito negro y uni-
forme hasta una zona correspondiente a 120 amperios por pie
cuadrado (1280 amperios por metro cuadrado).

25

EJEMPLO 29

30

Con objeto de evaluar la capacidad de las composiciones

338946

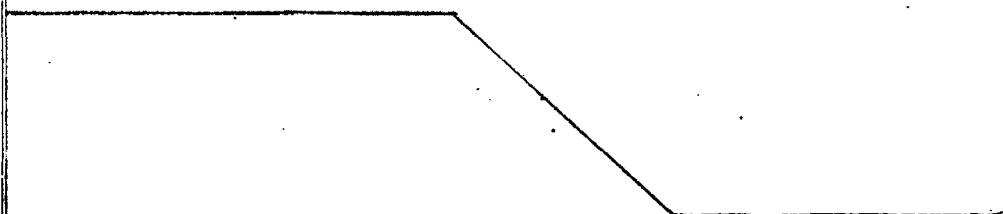


1 de este invento para producir un depósito negro de cromo so-
bre otros sustratos distintos del latón niquelado de los
ejemplos anteriores, se prepara una solución formada por 450
gramos por litro de CrO_3 , 1 gramo por litro del catalizador
5 de fluoruro del Ejemplo 1, 1 ml por litro de HNO_3 (peso es-
pecífico: 1,42), 10,5 gramos por litro de Cr^{+3} y BaCO_3 en ex-
ceso. Se preparan para recubrimiento electrolítico varios pa-
neles de diferentes metales, de un tamaño de 4 x 2,5 pulga-
das (10,16 x 6,35 cm). El panel A es un panel de latón con
10 una superficie cromada normal. El panel B es de latón y el
panel C es de acero inoxidable. Cada uno de estos paneles se
coloca como cátodo en la solución anterior y se recubre elec-
trolíticamente durante tres minutos, a una densidad de co-
rriente de 1 amperio por pulgada cuadrada (1550 amperios por
15 metro cuadrado) y a una temperatura de 85°F ($29,4^\circ\text{C}$). El de-
pósito resultante sobre cada uno de los paneles, aunque no
es tan uniforme como el obtenido sobre un sustrato de níquel,
es bastante aceptable para la mayor parte de los fines.

20 Debe entenderse que aunque la invención ha sido descrita
con referencia específica a las realizaciones particulares
de la misma, no debe ser limitada a éstas, ya que pueden in-
troducirse en ellas cambios y alteraciones que se encuentran
dentro del alcance de este invento definido en las reivindi-
caciones anejas.

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

30



338946 No. 338.946



- REIVINDICACIONES -

1
5
10
15
20
25
30

1. Un procedimiento para la electrodeposición de depósitos de cromo negros que consiste en formar el cátodo con el elemento eléctricamente conductor que se va a recubrir en una solución acuosa constituida esencialmente por una cantidad de anhídrido crómico comprendida entre unos 60 gramos por litro y la saturación, un catalizador de fluoruro en cantidad suficiente para proporcionar de unos 0,03 a 1 gramo por litro de fluoruro en solución y un aditivo seleccionado entre el grupo formado por (1) un compuesto inorgánico nitrogenado en cantidad suficiente para proporcionar el equivalente a unos 0,35-3,5 gramos por litro de radical (NO₂), (2) de 1 a 25 gramos por litro, aproximadamente, de cromo trivalente y (3) mezclas de los mismos, estando dicha solución acuosa prácticamente exenta por completo de iones sulfato; y pasar una corriente continua entre dicho cátodo y un ánodo sumergido en dicha solución a una densidad de corriente comprendida entre unos 30 y 1500 amperios por pie cuadrado (320 y 16.000 amperios por metro cuadrado), manteniendo dicha solución acuosa a una temperatura comprendida entre unos 60° y 140°F (15,5° y 60°C).

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el aditivo es un compuesto inorgánico nitrogenado seleccionado entre el grupo formado por los ácidos nítrico y nítrico y las sales de metales alcalinos y alcalino-térreos y de amonio, solubles en agua, de los mismos.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el aditivo es cromo trivalente que se forma en la solución mediante la adición de sacarosa como agente reductor.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el

338946³⁰



1 que el aditivo es una mezcla de un compuesto inorgánico ni-
trogenado y cromo trivalente.

5 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el
que el catalizador de fluoruro está seleccionado entre el -
grupo formado por ácido fluorhídrico, ácido fluobórico, áci-
do fluosilícico, sales de metales alcalinos y alcalino-té-
rreos y de amonio de los ácidos fluorhídrico, fluobórico y
fluosilícico, solubles en agua, y el producto de reacción -
de un compuesto de cromo hexavalente, un agente orgánico re-
ductor y un compuesto de fluoruro y silicio.

10 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN
PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTRODEPOSICION DE DEPOSITOS DE CRO-
MO NEGROS".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente Memoria descriptiva que consta de veinticinco páginas
mecanografiadas.

Madrid, 5 de Abril de 1.967

BERNARDO UNGRIA
p.p.

20

25

30