

346406

P. 36.635.-

M & T Case 646

Memoria descriptiva



18 DEC 1967

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de M & T CHEMICALS INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Rahway, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SUPERFICIE DE NI-QUEL" (Clase Internacional G23b)

21.12.67

- 1 -



La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de galvanoplastia. Más en particular, se refiere a un nuevo procedimiento para formar por galvanoplastia un depósito de níquel, caracterizado por su acción protectora y su capacidad para ser cromado, produciendo un producto que es muy resistente a la corrosión.

Como es bien sabido por los expertos en la técnica, se puede preparar un producto cromado depositando sobre un metal de base un primer revestimiento de níquel semi-brillante, caracterizado por su ductilidad y uniformidad o nivelación; un segundo revestimiento de níquel brillante; y un cromado final. Aunque este sistema puede permitir que se consiga un producto caracterizado por una resistencia perfeccionada a la corrosión, se ha hallado que no es satisfactorio bajo condiciones extremas. Por ejemplo, si se somete tal sistema a tres ciclos del ensayo normal CASS (designación ASTM B380-61T), se hallará que la superficie mostrará pruebas definidas de corrosión, que tiene como resultado una pérdida del brillo y atractivo de la superficie. Se consideran estos efectos como indicación de un comportamiento no satisfactorio en el curso extendido de los tres ciclos del ensayo. Para muchos usos se desea preparar un artículo cromado caracterizado por su capacidad para resistir a la corrosión atmosférica al cabo de extensos periodos de tiempo, equivalentes a tres ciclos de estos ensayos.

Un objeto de la invención es proporcionar un nuevo niquelado, caracterizado por su capacidad para recibir un cromado que tiene una resistencia perfeccionada a la corrosión. Otro objeto de la invención es proporcionar un

21.12.67

- 2 -

346406



nuevo cromado caracterizado por su gran resistencia a la corrosión, particularmente bajo condiciones de extensa duración. Otros objetos serán evidentes para los expertos en la técnica, por examen de la descripción siguiente.

5 Según ciertos de sus aspectos, el nuevo procedimiento de la invención para preparar una superficie de níquel, caracterizada por su capacidad para recibir un cromado que posee alto grado de resistencia a la corrosión, comprende de
10 positar por galvanoplastia sobre un metal de base un primer níquelado brillante que contiene azufre; sumergir dicho primer níquelado brillante que contiene azufre en un baño acuoso para galvanoplastia, que contiene aproximadamente de 120 a 187 g/litro de Ni^{++} , de 110 a 225 g/litro de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, y de 300 a 900 g/litro de $Ni(BF_4)_2$; y depositar por galvanoplastia al menos 0,6 micras de níquelado
15 exterior con grietas microscópicas, a partir de dicho baño.

 El metal de base que puede ser revestido según el procedimiento de la invención puede ser hierro, incluyendo
20 aleaciones de hierro tales como acero, o cobre, níquel, latón, bronce, cinc; o aleaciones de cualquiera de estos metales, etc. Los extraordinarios resultados de la invención pueden ser particularmente evidentes cuando el metal de base es acero. Una característica particular del nuevo
25 procedimiento de la invención es que puede permitir que se consigan productos revestidos que tienen extraordinarias e inesperadas propiedades, cuando el material sobre el que se ha de depositar el revestimiento es una pieza colada en matriz (colada a presión), a base de cinc.

30 Según ciertos de sus aspectos, la primera operación



del procedimiento de la invención puede incluir la deposición, sobre el metal de base, de un depósito de cobre, denominado en lo sucesivo "revestimiento de cobre de base o "cobreado de base". En el caso de las piezas coladas en matriz a base de cinc, esto puede ser esencial; en el caso de otros metales de base, por ejemplo acero, se puede prescindir de ello. La deposición del revestimiento de cobre de base deseado, sobre la pieza colada en matriz a base de cinc, se puede efectuar depositando el cobre, por ejemplo, partiendo de un baño de deposición de cobre con cianuro. Típicamente, tal baño puede tener la composición indicada en la tabla 1, donde todos los valores están en g/litro, salvo cuando se indique otra cosa.

Tabla 1

Componente	Mínimo	Máximo	Preferido
Cu*	45	60	52
KCN (o NaCN) libre	15	22	18

*Añadido como cianuro de cobre CuCN

La deposición del revestimiento de cobre de base se puede efectuar por galvanoplastia durante de 8 a 12 min, por ejemplo 10 min, a de 60 a 70°C, por ejemplo 65°C, y con densidad de corriente catódica de 3 a 6 amp/dm², por ejemplo 4,5 amp/dm². Preferiblemente, el baño puede ser agitado, tal como por agitación con aire o balanceo del cátodo. Durante este tiempo se puede depositar un cobre que tiene un espesor de 7,5 a 15 micras, típicamente 12 micras.

El metal de base, típicamente (a) una pieza colada en matriz a base de cinc, que lleva el revestimiento de co



bre antes indicado, o (b) un metal de base de acero, que puede llevar opcionalmente un revestimiento de cobre de base, puede seguir siendo tratado según el procedimiento de la invención. Preferiblemente, se puede depositar sobre el metal de base, incluyendo la pieza colada en matriz a base de cinc que lleva el revestimiento de cobre de base, una primera capa de niquelado semibrillante dúctil, exento de azufre. El niquelado semibrillante puede ser depositado típicamente por galvanoplastia con un baño tipo Watts, un baño de sulfamato, un baño tipo fluoborato, un baño de sulfato exento de cloruro, un baño de sulfamato exento de cloruro, etc, o por otros medios, incluyendo la descomposición de carbonilo de níquel con la resultante deposición de níquel.

En un baño Watts típico que se puede usar en la práctica de la invención, se pueden incluir los siguientes componentes en solución acuosa, estando todos los valores en g/ litro salvo en lo que respecta al pH (el cloruro de níquel usado puede ser $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; el sulfato de níquel puede ser $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cuando se mencionan el cloruro o sulfato de níquel en las tablas, se alude al hexahidratado).

Tabla 2

	<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
25	Sulfato de níquel hexahidratado	200	500	300
	Cloruro de níquel hexahidratado	30	80	45
	Acido bórico	35	55	45
	Aditivo semibrillante	0,2	3	0,75
30	pH electrométrico	3	5	4,0



En un baño típico del tipo sulfamato, que se puede usar en la práctica de la invención, se pueden incluir los siguientes componentes.

Tabla 3

	<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
5	Sulfamato de níquel	330	600	375
	Cloruro de níquel hexahidratado	15	60	45
	Acido bórico	35	55	45
	Aditivo semibrillante	0	3	0,75
10	pH electrométrico	3	5	4,0

En un baño típico del tipo fluoborato, que se puede usar en la práctica de la invención, se pueden incluir los siguientes componentes.

Tabla 4

	<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
15	Fluoborato de níquel	250	400	300
	Cloruro de níquel hexahidratado	10	60	20
	Acido bórico	15	30	20
	Aditivo semibrillante	0,2	3	0,75
20	pH electrométrico	2	4	3,0

Será evidente para los expertos en la técnica que se puede usar (aquí o en cualquier parte) fluoborato de níquel puro o fluoborato de níquel comercial, que contengan ácido bórico que pueda estabilizar el ión fluoborato.

25 En un baño típico del tipo de sulfato exento de cloruro, que se puede usar en la práctica de la invención, se pueden incluir los siguientes componentes.

21.12.67

- 6 - 346406



Tabla 5

<u>C o m p o n e n t e</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfato de níquel hexahidratado	300	500	400
Acido bórico	35	55	45
5 Aditivo semibrillante	0,2	3	0,75
pH electrométrico	3	5	4,0

En un baño típico del tipo de sulfamato exento de cloruro, que se puede usar en la práctica de la invención, se pueden incluir los siguientes componentes.

10

Tabla 6

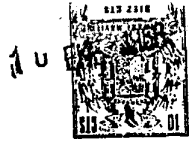
<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfamato de níquel	300	600	350
Acido bórico	35	55	45
Aditivo semibrillante	0,2	3	0,75
15 pH electrométrico	3	5	4,0

20

Será evidente que los anteriores baños pueden contener componentes en cantidades que caen fuera de los mínimos y máximos preferidos antes expuestos; sin embargo, la operación más satisfactoria y económica puede efectuarse normalmente cuando los componentes están presentes en los baños en las cantidades indicadas.

25

Entre los aditivos semibrillantes que se pueden emplear en la práctica de esta primera operación del procedimiento de la invención (usando los baños de las tablas 2 a 6) se pueden incluir típicamente, por ejemplo, la cumarina, butíndiol, hidrato de cloral, formaldehído, piperonal, butíndiol dietoxilado, hidrato de bromal, etc. El aditivo semibrillante preferido puede ser cumarina, usada en con-



centración de 0,2 a 3 g/litro, típicamente 0,75 g/litro.

5 La galvanoplastia del primer niquelado semibrillante dúctil, exento de azufre, se puede efectuar con los baños de revestimiento semibrillante de las tablas 2 a 6, usando una densidad de corriente catódica de 1 a 10 amp/dm², por ejemplo 5 amp/dm², a una temperatura de 50 a 60°C, por ejemplo 55°C, durante de 20 a 30 min, típicamente 25 min. Durante este tiempo puede ser posible depositar sobre el metal de base un depósito de níquel semibrillante que tenga típicamente un espesor de 5 a 40 micras, por ejemplo 25 micras.

10 El niquelado semibrillante puede estar esencialmente exento de azufre, es decir, puede contener menos que aproximadamente 0,004% de azufre, y típicamente de 0,002 a 0,004%, y a veces tan poco como de 0,0010 a 0,0015% de azufre. La ductilidad del revestimiento semibrillante puede ser tal que T/2R puede tener un valor aproximadamente igual a 0,5, cuando se mide por el bien conocido ensayo normalizado con micrómetro Chrysler.

20 Según la práctica de la realización preferida de la invención, se puede depositar por galvanoplastia una capa de niquelado brillante sobre el primer revestimiento de níquel. Los resultados de la invención se pueden conseguir usando la segunda capa de niquelado brillante, con o sin la capa primera o semibrillante. Sin embargo, puede hallarse que se pueden conseguir resultados extraordinarios e inesperados, en lo que respecta a una extensa vida frente a la corrosión, cuando están presentes tanto la primera capa semibrillante como la segunda capa de níquel brillante.

30 La galvanoplastia de níquel brillante se puede efectuar



5
10
tuar por deposición con baños que contienen sulfato de níquel; un cloruro, típicamente cloruro de níquel; un agente tampón, típicamente ácido bórico; y un agente humectante. Entre tales baños se pueden incluir el baño Watts y el baño con mucho cloruro. Otros baños pueden contener como fuente del níquel una combinación de fluoborato de níquel con sulfato de níquel y cloruro de níquel, o una combinación de sulfamato de níquel y cloruro de níquel. En las tablas 7 y 8 se presentan baños típicos Watts y con mucho cloruro.

Tabla 7

Baños tipo Watts

<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfato de níquel hexahidratado	200	400	300
15 Cloruro de níquel hexahidratado	30	75	60
Acido bórico	30	50	40
Temperatura	38°C	65°C	50°C
Agitación	mecánica y/o por aire o bombeo de la solución, etc.		
pH	2,5	4,5	3,5

20

Tabla 8

Baños con mucho cloruro

<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Cloruro de níquel hexahidratado	150	300	225
Sulfato de níquel hexahidratado	40	150	85
25 Acido bórico	30	50	40
Temperatura	38°C	65°C	55°C
Agitación	mecánica y/o por aire o bombeo de la solución		
pH	2,5	4,5	3,5



También pueden estar presentes en los baños de galvanoplastia de las tablas 7 y 8 abrillantadores de níquel primarios, en cantidad de 0,002 a 0,2g/litro, por ejemplo 0,2 g/litro; abrillantadores secundarios en cantidad de 1 a 30 g/litro, por ejemplo 5 g/litro; y abrillantadores secundarios auxiliares, en cantidad de 0,5 a 3 g/litro, por ejemplo 1 g/litro. Entre los abrillantadores primarios típicos se pueden incluir compuestos acetilénicos tales como butindiol, butindiol dietoxilado, fenilpropiolamida o compuestos de piridinio tales como derivados de piridina cuaternizados, por ejemplo alfa, alfa'-bis-(yoduro de piridinio)-2,6-lutidina. Entre los abrillantadores secundarios típicos se pueden incluir, por ejemplo, los compuestos sulfo-oxigenados tipificados por la sacarina, bencenomonosulfonato, etc. Entre los abrillantadores secundarios auxiliares típicos se pueden incluir el alil-sulfonato sódico, y 3-clorobuteno-1-sulfonato sódico.

La deposición del níquelado brillante se puede efectuar a temperaturas de 40 a 60°C, por ejemplo 50°C, a un pH de 2,5 a 4,5, por ejemplo 3,5, durante de 8 a 14 min, por ejemplo 10 min, para permitir que se consiga un níquelado brillante que tenga un espesor de 7 a 12 micras, por ejemplo 10 micras.

En la práctica del nuevo procedimiento de la invención, se puede depositar sobre el primer níquelado (que lleva opcionalmente, pero preferiblemente, una capa de un níquelado segundo o brillante) un níquelado exterior con grietas microscópicas, que tiene un espesor de al menos aproximadamente 0,6 micras, y típicamente de 0,6 a 3 micras, preferiblemente aproximadamente 2 micras.

346406



La deposición del niquelado exterior se puede efectuar preferiblemente sumergiendo el metal de base, que lleva dicho(s) revestimiento(s), en un baño de galvanoplastia que contiene: (a) de 120 a 187 g/litro de ión níquel Ni^{++} ; (b) de 110 a 225 g/litro de cloruro de níquel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; (c) de 300 a 900 g/litro de fluoborato de níquel $Ni(BF_4)_2$; (d) un abrillantador primario; (e) un abrillantador secundario; (f) un aditivo heterocíclico que tenga al menos 2 átomos de nitrógeno en una estructura por lo demás carbocíclica. Típicamente, tales baños pueden ser como se indica en la tabla 9.

Tabla 9

	<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
	Ni^{++}	120	187	150
15	Cloruro de níquel hexahidratado	110	225	150
	Fluoborato de níquel	300	900	450
	Abrillantador primario	0,002	0,4	0,2
	Abrillantador secundario	0,1	1	0,25
	Aditivo	0,1	0,8	0,25
20	Temperatura	20°C	65°C	55°C
	Agitación	mecánica y/o por aire o bombeo de la solución		
	pH	3	5	4

Entre los abrillantadores primarios que se pueden usar en esta operación de la invención se pueden incluir aquellos materiales (presentes en concentraciones muy bajas o relativamente bajas, típicamente de 0,002 a 0,4 g/litro, por ejemplo 0,2) que por sí mismos pueden producir o no producir acción visible de abrillantamiento.



Estos abrillantadores primarios pueden permitir que se consigan depósitos de níquel brillante cuando se usan en compuestos de abrillantadores secundarios. Los abrillantadores secundarios, que se usan ordinariamente en combinación con los abrillantadores primarios, pero en concentraciones mayores, típicamente de 0,1 a 1 g/litro, pueden producir algún efecto de abrillantamiento o refinación de grano, pero cuando se usan solos no tienen depósitos con brillo especular a las velocidades de abrillantamiento de seadas. Entre los abrillantadores primarios típicos que se pueden usar en esta operación del procedimiento de la invención se pueden incluir compuestos acetilénicos tales como butíndiol, butíndiol dietoxilado, fenilpropiolamida, alcohol propargílico, 3-butín-1-ol, 2-metil-3-butín-2-ol, o compuestos de piridinio tales como derivados de piridina cuaternizados. Entre los abrillantadores secundarios típicos que se pueden usar en esta operación del procedimiento de la invención se pueden incluir, por ejemplo, compuestos sulfooxigenados tales como sacarina, bencenomonosulfonato sódico, vinilsulfonato sódico, metabencenodisulfonato sódico, etc.

El abrillantador primario preferido puede ser un compuesto acetilénico, típicamente 2-butíndiol-1,4, y los abrillantadores secundarios preferidos pueden ser compuestos que contengan sulfo-oxígeno, preferiblemente sacarina.

Los baños de galvanoplastia con los que se puede depositar el níquelado exterior con grietas microscópicas, pueden contener un compuesto químico heterocíclico como aditivo, que tenga al menos 2 átomos de nitrógeno en una estructura de anillo por lo demás carbocíclica. Estos com-

346406



10 E

puestos heterocíclicos pueden ser monocíclicos, dicíclicos, bicíclicos, tricíclicos, etc, aunque corrientemente pueden ser monocíclicos. Pueden contener 2, 3, 4 etc., átomos de nitrógeno, en una estructura de anillo por lo demás carbocíclica. Entre las estructuras de anillo típicas que se pueden emplear se pueden incluir; el pirazol (es decir, 1,2-diazol), 2-isoimidazol (es decir, 1,3-isodiazol), 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, piridazina (es decir, 1,2-diazina), pirimidina (es decir, 1,3-diazina), pirazina (es decir, 1,4-diazina), piperazina, s-triazina (es decir, 1,3,5-triazina), as-triazina (es decir, 1,2,4-triazina), v-triazina (es decir, 1,2,3-triazina), 1,5-pirindina (es decir, 4-pirindina), isoindazol (es decir, benzopirazol), cinnolina (es decir, 1,2-benzodiazina), quinazolina (es decir, 1,3-benzodiazina), naftiridina, pirido-(3,4-b)-piridina, pirido-(3,2-b)-piridina, pirido-(4,3-b)-piridina, purina, hezametiléntetramina, compuestos de bis-piridinio, etc.

Se pueden emplear compuestos con sustituyentes inertes, que tengan las anteriores estructuras de anillo. Entre los sustituyentes inertes típicos que pueden ser llevados por cualquiera de estos anillos se pueden incluir los grupos hidrocarburo inertes, tipificados por grupos aromáticos tales como naftilo, xileno, tolilo, o grupos alifáticos tipificados por grupos alcohilo, metilo, etilo, propilo y butilo. Entre los sustituyentes preferidos se pueden incluir los alcoholes inferiores, por ejemplo aquellos que tienen menos que 5 o 6 átomos de carbono; y estos grupos alcohilo inferior pueden estar sustituidos en los átomos de carbono presentes, en los átomos de nitrógeno

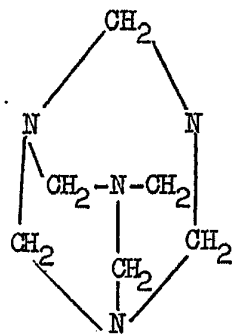


presentes (por ejemplo 2,6-dimetilpirazina), o pueden estar presentes como grupos de formación de puente, formando anillos adicionales (como puede ser el caso con haluros de 1,1'-etileno, 2,2'-dipiridinio, tales como el dibromuro o dicloruro). Los compuestos heterocíclicos aditivos pueden tener uno o más de sus átomos de nitrógeno cuaternizados, tal como por reacción del compuesto heterocíclico con ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, etc; en este último caso, los compuestos que en otros casos tienen menor utilidad, debido a su poca solubilidad, se pueden hacer sustancialmente más solubles en forma cuaternizada.

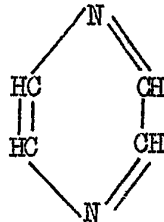
Los siguientes pueden ser compuestos típicos ilustrativos que se pueden emplear en la práctica de la invención: s-triazina, u-triazina, v-triazina, piridazina, pirimidina, indol, isobenzazol, pirindina, isoindazol, cinnolina, quinazolina, naftiridina, pirido-(3,4-b)-piridina, pirido-(3,2-b)-piridina, pirido-(4,3-b)-piridina, hexametiléntetramina, piperazina, pirazina, 2,6-dimetilpirazina, etc.

Aunque se puede hallar que se pueden conseguir resultados sustancialmente perfeccionados en la práctica de la presente invención, usando compuestos heterocíclicos aditivos que caen dentro de las anteriores categorías, se pueden conseguir resultados extraordinariamente superiores usando los siguientes compuestos ilustrativos específicos: (I) hexametiléntetramina, (II) pirazina, (III) 2,6-dimetilpirazina, (IV) dicloruro de 1,1'-etileno-2-2'-dipiridinio.

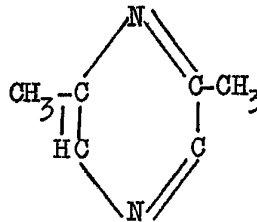
346406



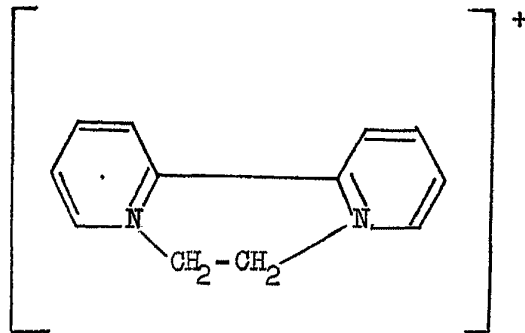
(I)



(II)



(III)



(IV)

2Cl⁻

5

Estos compuestos heterocíclicos aditivos pueden estar presentes, en los baños para producir el niquelado exterior con grietas microscópicas, en cantidades eficaces que pueden ser típicamente de 0,1 a 0,8 g/litro, típicamente aproximadamente 0,25 g/litro. Preferiblemente, el compuesto empleado se puede usar en forma de su compuesto cuaternizado (es decir, al menos uno de los átomos de nitrógeno puede estar cuaternizado), con, por ejemplo, ácido clorhídrico o un haluro de hidrocarburo, tal como cloruro de metilo.

10

El compuesto heterocíclico aditivo preferido puede ser dicloruro de 1,1'-etilén-2,2'-dipiridinio, típicamente disponible bajo la marca registrada "Ortho di Quat", vendido por California Chemical Company

346406

8 0 ENE



Los baños típicos ilustrativos que se pueden usar en esta operación del procedimiento de la invención pueden contener lo siguiente:

Tabla 10

	<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
5	Ni ⁺⁺	120	187	150
	Cloruro de níquel hexahidratado	110	225	150
	Fluoborato de níquel	300	900	450
10	Abrillantador primario, por ejemplo butíndiol	0,002	0,4	0,2
	Abrillantador secundario, por ejemplo sacarina	0,1	1	0,25
	Aditivo, por ejemplo dicloruro de 1,1'-etilén-2,2'-dipiridinio	0,1	0,8	0,25

Tabla 11

	<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
15	Ni ⁺⁺	120	187	150
	Cloruro de níquel hexahidratado	110	225	150
	Fluoborato de níquel	300	900	450
20	Abrillantador primario, por ejemplo butíndiol	0,002	0,4	0,2
	Abrillantador secundario, por ejemplo sacarina	0,1	1	0,25
	Compuesto aditivo, por ejemplo hexametiléntetramina	0,1	0,8	0,25

21.12.67

- 16 -

346406



Tabla 12

	<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
	Ni ⁺⁺	120	187	150
	Cloruro de níquel hexahidratado	110	225	150
	Fluoborato de níquel	300	900	450
5	Abrillantador primario, por ejemplo butíndiol	0,002	0,4	0,2
	Abrillantador secundario, por ejemplo sacarina	0,1	1	0,25
10	Compuesto aditivo, por ejemplo pirazina	0,1	0,8	0,25

La deposición del depósito o revestimiento de níquel con grietas microscópicas puede efectuarse a de 40 a 60°C, por ejemplo 50°C, a un pH de 2,5 a 4,5, por ejemplo 3,5, durante 2 a 4 min, por ejemplo 2 min, para permitir que se consiga un niquelado brillante que tenga un espesor de al menos aproximadamente 0,6 micras, preferiblemente de 0,6 a 3 micras, por ejemplo 1 micra.

Una característica particular del niquelado así depositado es que se caracteriza por su estructura con grietas microscópicas. Típicamente, cuando es depositado en espesores de al menos aproximadamente 0,6 micras, y preferiblemente de 0,6 a 3 micras, por ejemplo 1 micra, se halla que el depósito puede contener al menos aproximadamente 10 grietas por cm, preferiblemente aproximadamente de 100 a 600 grietas por cm, y típicamente aproximadamente 250 grietas por cm. Esta estructura de grietas microscópicas, con los espesores antes indicados, permite conseguir un niquelado entre brillante y de brillo especular, que se caracteriza por su alta resistencia a la corrosión, como tal.

346406



5 Una característica de este niquelado exterior es que puede tener brillo especular, y cuando es depositado de la forma antes indicada, puede permitir que se consiga una superficie de brillo especular muy uniforme, caracterizada particularmente por su capacidad para recibir un croma-
do, y que permite conseguir un compuesto cromado que tiene un grado inesperado de resistencia a la corrosión.

10 El cromo se puede depositar sobre el niquelado brillante, según la práctica del procedimiento de la invención, por deposición con un baño de cromar que tiene la composición indicada en la tabla 13.

Tabla 13

	<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
	CrO ₃	250	400	250
15	SO ₄	2,5	4,0	2,5

20 Se puede proporcionar el sulfato en forma de sulfato sódico o ácido sulfúrico. También puede haber otros ingredientes presentes en el baño de cromar, tipificados por aquellos que hacen que el baño sea auto-regulador, o de gran velocidad. Pueden ser típicos de tales otros componentes del baño el ión estroncio (proporcionado en forma de sulfato de estroncio o cloruro de estroncio), o SiF₆⁼, proporcionado en forma de silicofluoruro potásico.

25 El cromado según el procedimiento de la invención se puede efectuar a de 45 a 55°C, por ejemplo 50°C, durante 2 a 4 min, por ejemplo 3 min, con una densidad de corriente catódica de 12 a 20 amp/dm², por ejemplo 14 amp/dm². Típicamente, esto puede permitir que se consiga un croma-

346406



do que tiene un espesor de 0,1 a 1,0 micras, por ejemplo 0,25 micras.

5 Una característica particularmente extraordinaria del nuevo producto de la invención es que es extremadamente resistente a los efectos de atmósferas corrosivas, durante extensos periodos de tiempo. Por ejemplo, se puede hallar que si un producto cromado, preparado según el procedimiento de la invención, es sometido a condiciones severas de corrosión, tal como, por ejemplo, en el ensayo 10 CASS o en el ensayo Corrodokote, este nuevo producto puede presentar inesperadamente sustancialmente nada de corrosión visible, al cabo de tres ciclos del ensayo. Los depósitos de cromado brillante típicos pueden presentar, incluso bajo las condiciones más favorables, un grado sustancialmente visible de corrosión, tras el primer ciclo 15 den ensayo Corrodokote.

La práctica del nuevo procedimiento de la invención se puede observar por los siguientes ejemplos ilustrativos, donde, salvo que se indique otra cosa, todas las partes son partes en peso. 20

Ejemplos

En estos ejemplos, a no ser que se indique específicamente otra cosa, el revestimiento se efectuó sobre una chapa metálica de base, de acero aleado 1010, que tenía un 25 espesor de aproximadamente 1,5 mm, y dimensiones iguales a 10 x 15 cm.

En todos los casos, a no ser que se especifique otra cosa, se dió al acero un ciclo normal de limpieza, antes de seguir tratándole para eliminar los puntos de óxido,



grasa, aceite, etc. No se aplicó revestimiento de coure al acero, antes de seguir tratándole.

5 Cuando se depositó un niquelado semibrillante sobre el metal de base, acero limpio, fué depositado con un baño de niquelar que contenía 45 g/litro de cloruro de níquel hexahidratado, 300 g/litro de sulfato de níquel hexahidratado, 45 g/litro de ácido bórico y 0,2 g/litro de 1,4-butíndiol, manteniendo el pH electrométrico a aproximadamente 3,5. El revestimiento se efectuó a una densidad
10 de corriente catódica de 6 amp/dm², a 55°C, durante 35 min, produciendo un depósito de níquel semibrillante que tenía un espesor de 30 micras.

15 Cuando en estos ejemplos se alude a un depósito de níquel brillante, fué obtenido por galvanoplastia con un baño de revestimiento que contenía 60 g/litro de cloruro de níquel hexahidratado, 300 g/litro de sulfato de níquel hexahidratado, 40 g/litro de ácido bórico, y butíndiol como
20 abrillantador primario, en cantidad de 0,2 g/litro, sacarina como abrillantador secundario, en cantidad de 1 g/litro, y monosulfonato de butíndiol como abrillantador secundario auxiliar, en cantidad de 1 g/litro. El baño fué mantenido a un pH electrométrico igual a 3,5, durante los 10 min de galvanoplastia a 55°C, para permitir que se
25 consiguiese un niquelado brillante que tenía un espesor de 7,5 micras.

30 La galvanoplastia del niquelado con grietas microscópicas, en la práctica de la invención, se efectuó en estos ejemplos con un baño que contenía 150 g/litro de cloruro de níquel hexahidratado, 450 g/litro de fluoborato de níquel, 0,2 g/litro de butíndiol como abrillantador pri

346406



5 mario, 0,25 g/litro de sacarina como abrillantador secundario, junto con las cantidades designadas, indicadas más adelante, de compuesto heterocíclico aditivo. El baño fué mantenido a un pH electrométrico igual a 4, y a una temperatura de 55°C, durante el tiempo de revestimiento, que fué variado tal como se expone más adelante, para producir el espesor del revestimiento.

10 Cuando se alude a un cromado decorativo, fué obtenido por deposición con un baño que contenía 250 g/litro de ácido crómico y 25 g/litro de sulfato, proporcionado como ácido sulfúrico. La deposición durante 1,25 min. con una densidad de corriente catódica igual a 21,6 amp/dm², permitió conseguir un cromado decorativo que tenía un espesor de 0,25 micras. Aquí, como en los demás sitios, la abreviatura amp/dm² significa amperios por decímetro cuadrado.

Ejemplo 1

20 En este ejemplo de control, el panel metálico normalizado, a base de acero, fué revestido con niquelado brillante, y luego cromado.

Ejemplo 2

25 En este ejemplo, que representa la práctica de una realización preferida del procedimiento de la invención, el panel metálico de base normalizado, de acero, fué revestido con niquelado brillante; niquel con grietas microscópicas, durante 2 min. en un baño que contenía 0,25 G/litro de hexametilentetramina; y luego cromado.

346406



Ejemplo 3

En este ejemplo de control, el panel metálico de base, normalizado, de acero, fué revestido con un niquelado brillante, y luego cromado.

5

Ejemplo 4

En este ejemplo, que representa un control, el panel metálico de base, normalizado, de acero, fué revestido con un niquelado semibrillante, niquelado brillante, y cromo.

Ejemplo 5

10

En este ejemplo, que representa la práctica de una realización preferida del procedimiento de la invención, el panel metálico de base, normalizado, de acero, fué revestido con un niquelado semibrillante; níquel con grietas microscópicas, durante 2 min en un baño que contenía 0,25 g/litro de hexametiléntetramina; y luego cromado.

15

Ejemplo 6

En este ejemplo, que representa un control, el panel metálico de base, normalizado, de acero, fué revestido con un niquelado semibrillante, y cromo.

20

Ejemplo 7

En este ejemplo, que representa la práctica de una realización preferida del procedimiento de la invención, el panel metálico de base, normalizado, de acero, fué revestido con un niquelado semibrillante, níquel con grietas microscópicas, y cromo. El níquel con microgrietas fué depositado con un baño que contenía 0,25 g/litro de dicloru-

25

346406



ro de 1,1'-etilén-2,2'-dipiridinio, durante 2 min, produciendo un depósito de 1,0 micra de espesor.

5 Cada uno de los paneles metálicos de base, de acero, de estos ejemplos fué sometido al ensayo normalizado CASS, antes detallado. El ensayo se efectuó manteniendo cada panel bajo las condiciones de ensayo según se indica en la tabla 13, y después del ensayo se examinó la superficie para determinar la corrosión del metal de base. En los ejemplos 6 y 7, el ensayo usado fué el ensayo Corrodkote.

10

Tabla 13

<u>Ejemplo</u>	<u>Duración</u>	<u>Observaciones</u>
1 (control)	22 horas	100 puntos de óxido
2	107 horas	ninguno
3 (control)	22 horas	50 puntos de óxido
15 4 (control)	22 horas	2 puntos de óxido
5	264 horas	ninguno
6 (control)	60 horas	100 puntos de óxido
7	60 horas	4 puntos de óxido

20 El examen de las muestras, al final de los tres ciclos del ensayo, indicó que las muestras de control de los ejemplos 1, 3, 4 y 6 estaban muy corroídas, y que todas las otras probetas no mostraron sustancialmente nada de corrosión. Los paneles de los ejemplos 2, 5 y 7 indicaron una gran resistencia a la corrosión bajo las condiciones del ensayo, y mostraron un número mínimo de imperfecciones
25 superficiales. El panel del ejemplo 5 mostró una resistencia muy extraordinaria a la corrosión; de hecho, al término del ensayo, muy severo, tenía un brillo sustancialmen-

346406



te idéntico al de los ejemplos antes del ensayo.

5 La comparación del ejemplo 4 (que es típico del níquel duplex cromado de la técnica anterior) con los ejemplos 2, 5 y 7 (que son ilustrativos del procedimiento de la invención) demuestra claramente la superioridad del nuevo procedimiento de la invención.

10 Así, por la tabla 13, será evidente que el nuevo procedimiento de la invención permite conseguir un producto cromado que se caracteriza por su resistencia a la corrosión, inesperadamente grande. Será particularmente evidente que los paneles preparados según las realizaciones preferidas del procedimiento de la invención (ejemplo 2) son particularmente extraordinarios.

15 Aunque la invención ha sido expuesta con referencia a ejemplos ilustrativos preferidos, será evidente para los expertos en la técnica que se pueden hacer en ellos diversas modificaciones y cambios que caen dentro del ámbito de la invención.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 26 de Octubre de 1966, bajo el número 589.527, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

346406



de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel, caracterizado por su capacidad para recibir un cromado que posee alto grado de resistencia a la corrosión, que comprende depositar por galvanoplastia, sobre un metal de base, un primer niquelado brillante que contiene azufre; sumergir dicho primer niquelado brillante que contiene azufre en un baño que contiene aproximadamente de 120 a 187 g/litro de Ni^{++} , de 110 a 125 g/litro de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, y de 300 a 900 g/litro de $Ni(BF_4)_2$; y depositar por galvanoplastia al menos 0,6 micras de un niquelado exterior con grietas microscópicas, con dicho baño.

15 2º.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel, caracterizado por su capacidad para recibir un cromado que posee alto grado de resistencia a la corrosión, según la reivindicación 1, donde dicho niquelado exterior es depositado con un baño de galvanoplastia que contiene una cantidad eficaz de un compuesto heterocíclico aditivo, que tiene al menos dos átomos de nitrógeno en una estructura por lo demás carbocíclica.

20 3º.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel, caracterizado por su capacidad para recibir un cromado que posee alto grado de resistencia a la corrosión, según la reivindicación 1, donde dicho niquelado exterior es depositado con un baño de galvanoplastia que contiene una cantidad eficaz de un compuesto heterocíclico aditivo, elegido del grupo que consta de hexametilén-tetramina, piperazina, pirazina, 2,6-dimetilpirazina y



dicloruro de 1,1'-etilén-2,2'-dipiridinio.

5 4º.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel, caracterizado por su capacidad para recibir un cromado que posee alto grado de resistencia a la corrosión, según la reivindicación 1, donde dicho níquelado exterior se deposita con un baño de galvanoplastia que contiene una cantidad eficaz del compuesto heterocíclico aditivo dicloruro de 1,1'-etilén-2,2'-dipiridinio.

10 5º.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel, caracterizada por su capacidad para recibir un cromado que posee alto grado de resistencia a la corrosión, según la reivindicación 1, donde dicho primer níquelado es un níquelado semibrillante exento de azufre.

15 6º.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel, caracterizada por su capacidad para recibir un cromado que posee alto grado de resistencia a la corrosión, según la reivindicación 1, donde dicho primer níquelado es un níquelado brillante.

20 7º.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel, caracterizada por su capacidad para recibir un cromado que posee alto grado de resistencia a la corrosión, según la reivindicación 1, donde en dicho primer níquelado se incluye una capa de níquelado semibrillante exento de azufre, bajo una capa de níquelado brillante.

25 8º.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel, caracterizada por su capacidad para recibir un cromado que posee alto grado de resistencia a la corrosión, que comprende depositar por galvanoplastia, sobre un metal de base, un primer níquelado; sumergir dicho primer níquelado, como cátodo en un baño de galvanoplastia que

30

21.12.67

346406



10

5 contiene de 120 a 187 g/litro de Ni^{++} , de 110 a 225 g/litro de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, de 150 a 450 g/litro de $Ni(BF_4)_2$, abril
lantador primario, abril
lantador secundario, y una canti
dad eficaz de un compuesto heterocíclico aditivo que tie-
ne al menos dos átomos de nitrógeno en una estructura por
lo demás carbocíclica; mantener un ánodo en dicho baño;
hacer pasar una corriente entre dicho ánodo y dicho cáto-
do, depositando así sobre dicho cátodo un niquelado exte-
rior con grietas microscópicas, que tiene un espesor de
10 al menos aproximadamente 0,6 micras.

15 9º.- Un procedimiento para preparar una superficie
de níquel, caracterizada por su capacidad para recibir
un cromado que posee alto grado de resistencia a la corro-
sión, según la reivindicación 8, donde dicho compuesto
heterocíclico aditivo está presente en cantidad de 0,1 a
0,8 g/litro.

20 10º.- Un procedimiento para preparar una superfi-
cie de níquel, caracterizada por su capacidad para reci-
bir un cromado que posee alto grado de resistencia a la
corrosión, según la reivindicación 9, donde dicho compues-
to heterocíclico aditivo se elige del grupo que consta de
hexametiléntetramina, piperazina, pirazina, 2,6-dimetil-
pirazina y dicloruro de 1,1'-etilén-2,2'-dipiridinio.

25 11º.- Un procedimiento para preparar una superficie
de níquel, caracterizada por su capacidad para recibir un
cromado que posee alto grado de resistencia a la corrosión,
según la reivindicación 10, donde dicho niquelado exterior
se deposita con un baño de galvanoplastia que contiene una
cantidad eficaz del compuesto heterocíclico aditivo diclo-
30 ruro de 1,1'-etilén-2,2'-dipiridinio.

10 ENE 1968



12º.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel, caracterizada por su capacidad para recibir un cromado que posee alto grado de resistencia a la corrosión, que comprende depositar por galvanoplastia, sobre un metal de base, un primer níquelado brillante que contiene azufre; y sumergir dicho primer níquelado, como cátodo, en un baño de galvanoplastia que contiene de 120 a 187 g/litro de Ni^{++} , de 110 a 225 g/litro de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, de 150 a 450 g/litro de $Ni(BF_4)_2$, un abrillantador primario, un abrillantador secundario, y de 0,1 a 0,8 g/litro de un aditivo elegido del grupo que consta de hexametilentetramina, pirepazina, pirazina, y 2,6-dimetilpirazina; mantener un ánodo en dicho baño; hacer pasar una corriente entre dicho ánodo y dicho cátodo, depositando así sobre dicho cátodo un níquelado exterior con grietas microscópicas, que tiene un espesor de al menos aproximadamente 0,6 micras.

13º.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel.

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

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 ENE 1968

P.A.

Alberto de Eizabari
Ingeniero

346406