

355873



PATENTE DE INVENCION

Sel-Rex 103.

C 23 B 5/24, 5/32

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO DE ELECTRODEPOSICION DE RODIO BRILLANTE BAJO  
PEQUEÑAS TENSIONES INTERNAS".-

-----

*Solicitante:* SEL-REX CORPORATION, entidad norteamericana, residente  
en 75, River Road, NUTLEY, New Jersey, EE.UU. de A.

-----

Este invento se refiere a la electrodeposición  
de rodio. Más especialmente, este invento se refiere a  
la deposición de rodio brillante bajo pequeñas tensiones.

Las propiedades del rodio que lo hacen útil  
5. para el comercio de joyería, los fabricantes de aparatos



- científicos y la industria electrónica, incluyen, entre otras, una dureza excelente, una excepcional resistencia a la corrosión por los productos químicos, una elevada y estable reflectividad en las ondas luminosas de la gama visible, y una baja conductividad eléctrica, combinada con una estabilidad de la resistencia al contacto. La industria de joyería juzga el rodio preferible al platino a causa de su color más blanco y por durar un período muy superior. En la industria electrónica, el rodio puede ser preferible al platino para determinados fines, a causa de su dureza, su reflectividad y su punto de fusión algo mayor.
- 5.
- 10.

- Desgraciadamente, los depósitos del orden de 0,25 a 50  $\mu$  poseen una tendencia pronunciada a agrietarse, desprenderse o deformarse. Esta tendencia especialmente apreciable en depósitos brillantes, es el resultado de tensiones internas que aumentan en proporción al espesor de la lámina electrodepositada.
- 15.

- En la actualidad existen tres baños comercialmente empleados para el electrodepósito del rodio, denominados comúnmente de fosfato de rodio, de sulfato de rodio y baños especiales patentados para el depósito de este metal a bajas tensiones. Cada uno de ellos ha tenido aceptación en una industria determinada para los resultados finales específicos, y no pueden usarse uno por otro.
- 20.
- 25.

- Por ejemplo, un electrólito de fosfato de rodio se usa casi exclusivamente para el revestimiento de bisutería fina, a fin de proporcionar una capa blanca, brillante, que impide las manchas y corrientemente tiene de 25,4. 10<sup>-6</sup> a 50,8.10<sup>-6</sup> mm de espesor. Este depósito se somete
- 30.



a esfuerzos muy elevados y no puede utilizarse sucesivamente en depósitos de mayor espesor, sin agrietarse, desprenderse o deformarse.

5. Un baño de sulfato de rodio se utiliza generalmente en la industria electrónica en distintas aplicaciones eléctricas, dado que el rodio es muy duro y es un excelente protector contra la corrosión. El consumidor en esta industria, deposita generalmente entre  $508.10^{-6}$  y  $2540.10^{-6}$  mm. Los depósitos obtenidos de este electrólito, son de un blanco lechoso a un aspecto brumoso y se someten a esfuerzos tan elevados que durante el empleo pueden presentar el agrietado o el fallo de los componentes.

15. Los esfuerzos para conseguir el revestimiento con rodio a bajas tensiones, se describen por Karl Schumpelt en sus patentes norteamericanas 2.895.889 y 2.895.890, y por Frank Herbert Reid en sus patentes norteamericanas 2.866.740 y 2.992.099. En grados distintos, esos dos inventores han conseguido éxitos dignos de tener en cuenta. Desgraciadamente los electrodepósitos obtenidos mediante los electrólitos por aquellos descritos, son de aspecto en general apagado. A causa del terminado apagado de la superficie, las piezas obtenidas y revestidas se someten también a manchas muy visibles al manejarse. Estas manchas, que teóricamente pueden atribuirse a productos orgánicos de polimerización, son muy tenaces y no pueden eliminarse excepto por un tratamiento posterior electroquímico o mecánico. Este tratamiento no siempre elimina completamente las manchas. Así, a su vez, puede obstaculizar el empleo final del objeto revestido, por deteriorar las cualidades eléctricas de los depósitos de rodio y/o su aspecto.
- 20.
- 25.
- 30.



Así pués, un objeto de este invento es proporcionar una composición de electrodeposición, susceptible de electrodepositar rodio metálico brillante sometido a bajas tensiones.

5. Otro objeto de este invento es proporcionar un proceso para el depósito de rodio brillante bajo pequeñas tensiones internas y, además, proporcionar una aleación brillante de rodio sometida a tensiones internas reducidas.

10. Se ha descubierto que los electrodepósitos a espesores comercialmente utilizados de rodio brillante bajo pequeñas tensiones internas, sin tendencias a agrietarse, y desprenderse o deformarse, pueden obtenerse a partir de un electrólito que contenga rodio, ácido sulfámico y una pequeña cantidad de un ión cobre, soluble.

15. El ácido sulfámico es un origen preferido de anión sulfamato y mejora la brillantez del depósito cuando se hallan presentes pequeñas cantidades de iones cobre. La combinación de ácido sulfámico y una sal de cobre es sinérgica y el efecto de una sin la otra no proporcionará el resultado final deseado, o sea la brillantez y, las bajas tensiones internas, simultáneas.

20. El baño de electrodeposición, de acuerdo con este invento, tiene la composición aproximada siguiente:

25.	Rodio metálico (añadido al estado de sulfato de rodio)	0,5 - 20 g/l.
	Acido sulfámico	5 - 100 "
	Iones cobre (añadidos en forma de sal soluble)	0,01 - 500 g/l
	Agua hasta el volúmen de 1 litro.	

30. Los límites de operación del baño pueden variar



desde alrededor de la temperatura ambiente hasta 82,2°C y desde 0,55 a 6,6 A/dm<sup>2</sup>, aproximadamente, con agitación mecánica de la solución, que es el método preferido para el relleno de la película catódica.

5. Debe tenerse presente que existen muchos ingredientes susceptibles de añadirse al electrólito mencionado, sin efecto significativo sobre las propiedades del depósito obtenido del electrólito. Por ejemplo, el sulfato de rodio comercialmente asequible, contiene con frecuencia algún exceso de ácido sulfúrico. Es posible aumentar el contenido en ácido sulfúrico libre en el electrólito, añadiendo más ácido sulfúrico todavía. En este último caso no habrá efecto apreciable sobre las propiedades del depósito obtenido del baño con hasta el 5% en volumen de ácido sulfúrico libre, presente en el electrólito. Análogamente, pueden añadirse a dicho electrólito, otros ingredientes relativamente inertes.

10. El rodio y el cobre pueden añadirse en forma de sales solubles, tales como sulfamato de rodio, sulfato de rodio, sulfamato de cobre, sulfato de cobre, nitrato de cobre, etc..

15. El cobre presente en el depósito electrolítico, es generalmente una pequeña cantidad pero puede variar hasta el 5% del rodio metálico presente en el depósito.

20. Los ejemplos siguientes se destinan a aclarar, sin limitarlas, las formulaciones y parámetros que se utilizan al aplicar este invento a la práctica.

- EJEMPLO 1 - Una lámina pulida de latón de 25,4 x 88,9 mm se acopló como cátodo en un baño de electrodeposición que tenía 2 g/l de metal rodio (en estado de sulfato),



- 0,3 g/l de metal cobre (al estado de sulfato), 20 g/l de ácido sulfámico, a una temperatura de 37,8°C, y una densidad de corriente catódica de 1,11 A/dm<sup>2</sup> y la lámina se revistió durante 15 minutos. El grado de electrodeposición fué de 11 mg/amperio/minuto. El depósito pesaba 0,085 g, equivalente a 0,001524 mm de espesor.
5. El depósito era brillante y estaba sometido a bajas tensiones como se demostraba al colocarlo en un desecador, con humos de HNO<sub>3</sub> durante 2 horas; no pudieron distinguirse grietas ni ataque químico en el sustrato de latón, indicando un depósito libre de grietas.
10. EJEMPLO 2 - Se preparó un segundo baño con una concentración final que contenía 5g/l de rodio metálico (al estado de sulfato), 20 g/l de ácido sulfámico, 0,06 g de cobre metálico (como sulfato) a 48,9°C, 2,22 A/dm<sup>2</sup>, y en el que se revistió una lámina de latón análoga a la del ejemplo 1, durante 8 minutos; el grado de electrodeposición fué de 15 mg/amperio/minuto; el depósito pesó 0,119 g, equivalentes a 0,0021336 mm de espesor.
15. El depósito era brillante y estaba sometido a bajas tensiones como pudo comprobarse cuando los bordes de la lámina se esmerilaron con papel de carburo de silicio tipo 248a de tamaño de grano, para dejar expuesto el latón, y la lámina se sumergió a continuación en ácido nítrico al 50% en volúmen, para disolver el sustrato metálico y recuperar la película de rodio completamente intacta.
20. EJEMPLO 3 - Otra lámina pulida se utilizó en un baño que contenía 5 g/l de rodio metálico (al estado de sulfato), 50 g/l de ácido sulfámico, y 0,06 g/l de cobre metálico (al estado de sulfato). La temperatura se con-
- 25.
- 30.



servó a 48.9°C y se electrodepositó con 3,33 A/dm<sup>2</sup> durante 10 minutos. El grado de electrodeposición fué de 7 mg/amperio/minuto, y el depósito pesó 0,104 g equivalentes a 0,0018796 mm. El depósito era brillante, y sometido a bajas tensiones como en los ejemplos anteriores.

Este invento puede aplicarse sobre cualquier base metálica no susceptible de atacarse por el electrolito ácido, o bién, cualquier metal puede revestirse con una capa delgada de otro metal no atacado por el electrolito.

Las características y principios importantes del invento que se ha descrito en relación con los ejemplos específicos, sugerirán a los peritos en la materia muchas modificaciones del mismo. Se hace constar que las reivindicaciones adjuntas no están limitadas con ninguna característica específica o detalle de las mismas.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 10 de julio de 1967, nº 651.998; acogéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:



18 JUL 1968

Procedimiento de electrodeposición de rodio brillante bajo pequeñas tensiones internas; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento de electrodeposición de rodio brillante bajo pequeñas tensiones internas, sobre un sustrato de materiales, caracterizado porque comprende electrolizar un baño ácido acuoso preparado por mezcla de 0,5 a 20 g/l aproximadamente de rodio metálico, añadido en estado de sulfato de rodio, de 5 a 100 g/l aproximadamente de ácido sulfámico, de 0,01 a 0,5 g/l aproximadamente de cobre metálico, añadido al estado de sal soluble y de agua suficiente para completar el volumen de 1 litro.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño se electroliza a una temperatura variable desde la ambiente hasta 82,2°C aproximadamente, con una densidad de corriente de 0,55 a 6,6 A/dm<sup>2</sup> aproximadamente.

- 3.- Procedimiento de electrodeposición de rodio brillante bajo pequeñas tensiones internas; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

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

Madrid,

SEL-REX CORPORATION

18 JUL 1968

J. GOMEZ GARCIA Y MODESTO