



28

370608

SECCION TECNICA
INNOVACION S.R.L.
C. 23
Clase B

PATENTE DE INVENCIÓN

por "Procedimiento para la separación galvánica de revestimientos metálicos resistentes a la oxidación".

5 Con prioridad de fecha 29 de Abril de 1969 respecto a la solicitud de Patente suiza nº 6552/69:

a favor de Hon, Prof. Dipl. Dr. Tech. Willibald MACHU, de nacionalidad austríaca, domiciliado en Viena IV, Wohllengasse 16.

MEMORIA DESCRIPTIVA

10 La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la separación galvánica de revestimientos metálicos resistentes a la oxidación sobre superficies metálicas. Por revestimiento metálico resistente a la oxidación, se entiende en el sentido de la presente invención, un revestimiento compuesto
15 esencialmente de hierro, comprendiendo además cromo y níquel, como mínimo.

La invención básica en este campo tecnológico está descrita en la patente alemana nº 1.191.653, que da a conocer soluciones acuosas con un valor pH de 1,5 a 3,5 comprensivas de
20 como mínimo 0,2 Mol por litro de una sal de cada uno de los me-



tales cromo, hierro y níquel, y de 1 a 4 moles por litro de urea, cual invención describe a partir de tales soluciones, la separación galvánica de revestimientos de acero inoxidable sobre superficies metálicas.

5 La resistencia a la corrosión de tales revestimientos pudo mejorarse considerablemente mediante los aditivos descritos en la patente alemana nº 1.242.968 de 0,3 g por litro como mínimo de una hidrazina soluble, calculado como N_2H_2 .

10 Las hidrazinas preferidas son la hidrazina normal, incluyendo sus formas hidratadas; alquilhidrazina y dialquilhidrazina, como p.ej. metil- y dimetilhidrazina; arilhidrazina y diarilhidrazina, como p.ej. fenilhidrazina y 1,2-difenilhidrazina; hidrazinas mixtas, como p. ej. 1-metil-2-tolilhidrazina; y sales de hidrazinas, como p. ej. cloruro, sulfato y oxalato
15 de hidrazina.

 Puede usarse cualquier derivado soluble de hidrazina siempre que los grupos presentes en él no impidan la deposición galvánica. Independientemente del tipo particular de hidrazina o mezcla de hidrazinas que se emplea, es siempre necesario que
20 estén presentes por lo menos 0,3 g/l (siempre calculado como N_2H_2). Pueden usarse también concentraciones mayores, aunque con los precios actuales los gastos así ocasionados no pueden ser compensados en general con el aumento de la resistencia a la
corrosión obtenido.

25 Se encontró aquí que la forma de precipitación de los revestimientos metálicos obtenidos depende de la ondulación residual de la corriente alterna rectificada. Se obtienen revestimientos de mejor calidad, uniformidad, claridad y brillo cuanto mas baja es la ondulación residual de la corriente continua em-



pleada. Es preferible que este residuo alcance aproximadamente sólo un 5%.

Por ondulación residual de una corriente continua se entiende la relación entre el valor efectivo de la tensión alterna interferida y el valor medio de la tensión continua. Mientras que p. ej. para una corriente alterna monofásica rectificada, usando un rectificador sencillo, la ondulación residual alcanza el 120%, llega sólo al 50% con un rectificador doble de punto medio, o con uno de puente. Para una corriente alterna trifásica con conexión en estrella del rectificador, la ondulación residual alcanza 18% y para una conexión trifásica en puente sólo un 5%.

Corriente continua con ondulación residual lo más baja posible puede obtenerse empleando un rectificador con ondulación residual suficientemente baja, o conectando en el circuito un elemento filtrante consistente en una bobina y un condensador.

La influencia de la ondulación residual de la corriente continua sobre la forma de fijación del revestimiento metálico que consta de tres componentes debería atribuirse a que la regularidad de las condiciones de tensión y corriente es favorable para el transporte iónico y para el proceso de fijación de los iones metálicos en el cátodo. Se halló también que los revestimientos metálicos de hierro, níquel y cromo pueden mejorar aún más, especialmente en cuanto a aspecto y brillo, agregando al baño aminoácidos, como p. ej. ácido aminoacético (glicocola), ácido amino-propiónico, sarcosina, betaína o similares en cantidades mínimas de 0,1 g/l. Los revestimientos metálicos se hacen más claros y brillantes con estos aditivos, lo que es muy deseable en especial para fines decorativos. La concentración de las sales de cromo, níquel y hierro puede llegar al punto de saturación res



pectivo, si bien tales concentraciones apenas se usan en la práctica industrial. Las sales metálicas preferidas son los sulfatos y cloruros de estos metales, incluyendo las sales hidratadas.

5 El valor de pH de las soluciones se mantiene entre 1,0 y 3,5 por adición de ácidos o bases libres. Como la mayoría, por no decir la totalidad, de las hidrazinas solubles son básicas, es necesario a menudo un ajuste del pH a un valor más bajo, antes que aumentarlo. El intervalo preferido está entre 2,1 y 2,3.

10 En casos dados pueden agregarse aditivos, como p. ej. ácido bórico, preferentemente en concentraciones entre 0,2 y 0,6 moles por litro, cuya presencia hace más homogéneos y lisos los revestimientos formados. Pueden agregarse también ácido cítrico, trietanolamina o ácido etileno-diamino-tetraacético, que tienden
15 a hacer más claro el revestimiento. También el ácido tartárico y los iones de diversos metales, como p. ej. cobre, cobalto, wolframio, titanio, molibdeno y vanadio pueden usarse como aditivos.

La separación se realiza con una temperatura del baño entre 30 y 80°C y una densidad de corriente de 7 a 30 A/dm². La
20 temperatura empleada influye en las proporciones relativas en las que se separan los tres metales cromo, níquel y hierro en el revestimiento formado. En general, las temperaturas más bajas tienden a aumentar la proporción de cromo a costa del níquel. La densidad de corriente influye igualmente en estas proporciones rela-
25 tivas. La densidad preferible se sitúa entre 10 y 20 A/dm². El metal cuya superficies debe galvanizarse puede ser cobre, hierro, níquel o cinc o una aleación de estos metales básicos. El metal preferido es acero. Se consigue siempre una considerable mejora de la resistencia a la corrosión independientemente del metal o



28

aleación galvanizados.

Para mayor aclaración del invento se citan los siguientes ejemplos:

Disolviendo los siguientes componentes a la concentración indicada en agua a 90 - 100°C, manteniendo la solución a noventa - cien grados, y dejándola enfriar, se obtuvo una solución generadora. Esta contenía los siguientes componentes:

<u>Componente:</u>	<u>g/l</u>
KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	200
10 NiSO ₄ ·6H ₂ O	112
FeSO ₄ ·7H ₂ O	49
H ₃ BO ₃	25
Urea	180
ácido cítrico	15

15 Tras dejar enfriar esta solución se agregaron 10 g/l de sulfato de hidrazina.

Se limpiaron primero con un disolvente y después anódica y catódicamente 12 placas de acero. Se trataron después en un baño de la solución antes descrita durante 5 minutos con una 20 densidad de corriente de 12 A/dm².

Tras el galvanizado se pasivaron las placas en una solución acuosa de 5 g/litro de dicromato sódico y 10 g/litro de ácido crómico a 80-90°C durante tres minutos. Las placas se lavaron con agua y se secaron con aire comprimido. Cuatro de las placas 25 se trataron con corriente continua con una ondulación residual del 50% y otras cuatro con una corriente continua con una ondulación residual de sólo un 5%. En las cuatro placas restantes se agregaron al baño 2 g/l de ácido aminoacético (glicocola). La ondulación residual de la corriente fué también con estas placas



de sólo un 5%.

Las cuatro primeras placas tenían un aspecto gris y semibrillante. Presentaban también una excelente resistencia a la corrosión. Sin embargo no tenían la claridad deseable para fines decorativos, semejante a un acero inoxidable normal. El

5 segundo grupo de cuatro placas, en las que se formó el revestimiento con una ondulación residual de sólo un 5%, eran mucho mas claras y brillantes y apropiadas también para fines decorativos. En el tercer grupo de placas se consiguió una claridad

10 y mejora de brillo todavía mayores, en un baño conteniendo ácido aminoacético y usando corriente continua con una ondulación residual del 5%.

La buena resistencia a la corrosión de los revestimientos metálicos obtenidos en baños conteniendo ácido aminoacético y con una ondulación residual de la corriente de sólo un

15 5%, se puso de manifiesto porque incluso tras un tratamiento de 1 hora y media en ácido clorhídrico concentrado se observó sólo un ligero ataque de los revestimientos en los bordes y esquinas de las placas tratadas. En el centro de las placas se mantuvo

20 el revestimiento e incluso su brillo.

En la ejecución práctica de la presente patente de invención, podrán variar todos aquellos detalles de cualquier índole que no afecten, cambiándola o modificándola, a su propia esencialidad.

25

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de la presente patente de



invención:

- 1.- Procedimiento para la separación galvánica de revestimientos metálicos resistentes a la corrosión usando un electrolito con un pH de 1,0 a 3,5 y con un contenido mínimo de 0,2 moles/litro de una sal de cromo trivalente, de hierro divalente y de níquel, de 1 a 4 moles/litro de urea, de ácido bórico y de hidrazina o de un compuesto de hidrazina, caracterizado por el uso de corriente continua con ondulación residual mínima.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la ondulación residual de la corriente continua alcanza sólo un 5% aproximadamente.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la baja ondulación residual de la corriente continua se obtiene intercalando un miembro filtrante, compuesto por una bobina y un condensador.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por agregar al baño como mínimo 0,1 g/l de un aminoácido.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por agregar al baño como mínimo 0,1 g/l de ácido aminoacético, ácido amino-propiónico, sarcosina o betaína.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por agregar al baño ácido cítrico.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por agregar al baño trietanolamina.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por agregar al baño ácido etilendiaminotetraacético.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por agregar al baño ácido etilendiaminotetraacético.



28

terizado por tener lugar a una temperatura de 30-80°C, con preferencia de 30 a 40°C y con una densidad de corriente de 7 a 30 A/dm², con preferencia de 10 a 20 A/dm².

10^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION GALVANICA DE
5 REVESTIMIENTOS METALICOS RESISTENTES A LA OXIDACION.

Consta la presente memoria de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 28 de Abril de 1970

Hon. Prof. Dipl. Dr. Tech

Willibald MACHU

p/a^{ra}