

384040

28 73



P.- 45.841

M&T Case 799-Spain

**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 23</u>
SUBCLASE <u>B</u>

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 METODO DE DEPOSITAR ELECTROLITICAMENTE UN REVESTIMIENTO DE CROMO BRILLANTE PROTECTOR Y UN RODILLO DE CONTACTO APROPIADO PARA SER UTILIZADO EN TAL METODO"  
(Clase Internacional C2 3b)

384040



Esta invención se refiere a nuevas composiciones, artículos, y a un nuevo procedimiento para chapar electro-  
líticamente capas protectoras brillantes de chapado de -  
cromo sobre metal en tiras. Más particularmente, esta in-  
5 vención está dirigida hacia la deposición electrolítica  
de una capa protectora y brillante de cromo sobre una ti-  
ra de metal continuo que se mueve a gran velocidad.

El cromado de metal en tiras tal como el deno-  
minado "material para botes" ("can stock") puede llevar-  
10 se a cabo continuamente haciendo pasar una tira de metal  
que se mueve continuamente a través de una pluralidad de  
baños en los que el metal puede ser limpiado, pre-trata-  
do, lavado, y cromado. En estas etapas (particularmente  
en la última), la tira de metal puede comportarse como -  
15 cátodo por contacto con una fuente de corriente eléctrica  
apropiada.

Típicamente esto puede efectuarse haciendo pa-  
sar la tira en contacto con un rodillo de contacto gira-  
torio, p. ej., por encima del mismo, el cual puede estar  
20 formado de acero, p. ej., acero inoxidable. Los intentos  
realizados para llevar a cabo esta operación no han teni-  
do éxito. La tira móvil arrastra consigo líquidos tales  
como solución de ácido crómico entre las etapas sucesivas  
de cromado. Esta solución, que típicamente contiene, en-  
25 tre otras sustancias. ácido crómico, sulfatos, fluoruros,  
etc., es altamente corrosiva y oxidante. La solución pue-  
de reaccionar con los rodillos de contacto metálicos, p.  
ej., de acero, formando una película de cromato en la su-  
perficie de los mismos o desprendiendo por ataque porcio-  
30 nes del rodillo. En algunos casos pueden aparecer depósi-



tos metálicos de cromo en el rodillo de contacto propia-  
mente dicho. Como resultado de estos y otros factores, la  
aptitud del rodillo para la conducción de la corriente -  
eléctrica puede disminuir hasta tal punto que puedan pro-  
ducirse la formación de un arco eléctrico o el salto de  
5 chispas, o que conexiones eléctricas directas indeseables  
puedan dar por resultado un alto flujo de corriente en -  
áreas aisladas del rodillo de contacto.

Aunque esto puede dar por resultado un consumo  
10 aumentado de energía eléctrica, es principalmente desven-  
tajoso por el hecho de que genera imperfecciones en la su-  
perficie de la tira móvil. Específicamente, la formación  
de arco o el salto de la chispa desde el rodillo a la ti-  
ra produce en ésta última una serie de perforaciones, dis-  
15 continuidades, imperfecciones, manchas, y áreas de resis-  
tencia disminuida a la corrosión. Además, pueden aparecer  
en el rodillo de contacto áreas quemadas. Por tanto, la  
tira resultante es insatisfactoria debido al deficiente  
aspecto de la misma a simple vista, así como debido a la  
20 menor resistencia de tal tira a la corrosión. Una reduc-  
ción en cualquiera de estas dos propiedades puede ser su-  
ficiente para hacer que la tira metálica chapada sea insa-  
tisfactoria desde el punto de vista comercial.

Es un objeto de esta invención proporcionar un  
25 método de cromado de una tira continua que se mueve a al-  
ta velocidad. Es un objeto más de esta invención permitir  
el paso de una corriente eléctrica hasta una tira que se  
mueve continuamente desde un rodillo de contacto catódico  
con formación mínima de arco o producción mínima de chis-  
30 pas. Otros objetos serán evidentes para los expertos en

384040



la técnica como resultado de la inspección siguiente detallada de la invención.

De acuerdo con algunos de sus aspectos, esta invención se refiere a un método para depositar electro-  
5 líticamente un revestimiento brillante y protector de cromo que comprende mantener un baño de cromado que contiene ácido crómico y sulfato; mantener un ánodo en dicho baño; hacer pasar a través de dicho baño una tira móvil continua de metal de calibre delgado; hacer pasar dicha  
10 tira móvil de metal en contacto con un rodillo de contacto catódico que tiene una superficie de contacto al menos una porción de la cual contiene un metal que tiene un contenido de carbono de al menos aproximadamente 0,7% en peso, con lo cual dicha tira de metal es mantenida como cá-  
15 todo; hacer pasar una corriente eléctrica a través de dicho ánodo, dicho baño, y dicho cátodo para depositar electrolíticamente de este modo un revestimiento brillante y protector sobre dicha tira de metal de calibre delgado.

La tira metálica empleada en la práctica de esta invención puede ser, p. ej., de hierro, incluyendo sus  
20 aleaciones tales como acero inoxidable, etc. En la práctica de la invención, el metal puede ser una tira o una bobina de longitud muy grande, típicamente de 30.000 metros o más. El metal puede tener comúnmente un espesor de  
25 0,10-2,5 mm, por ejemplo de 0,2 mm, y una anchura de 0,5-2,0 metros, p. ej., 1,0 metros. Esta tira metálica puede también estar previamente chapada, p. ej., con cobre, níquel, etc.

Es una característica particular del nuevo procedimiento de esta invención el hecho de que es posible  
30



cromar metal sin pre-tratamiento o acondicionamiento alguno. Por ejemplo, si se recibe una bobina o tira de acero exenta de contaminantes superficiales (tales como aceite o grasa o áreas con intensa herrumbre) puede someterse a la deposición electrolítica en las mismas condiciones en que se recibe. No obstante, si la tira metálica continua está cubierta por una película de grasa o aceite, puede ser deseable pretratar anódicamente (o catódicamente) la tira metálica en un electrodecapante alcalino. Este electrodecapante alcalino puede contener 30-225 g/l de ingrediente activo. El baño electrodecapante alcalino puede contener sales inorgánicas, esto es, pueden estar presentes hidróxidos silicatos, boratos, fosfatos, etc., con inclusión de alcohol-sulfatos de sodio. El baño puede operarse a 60°C - 100°C, por ejemplo a 80°C, con densidad de corriente anódica de 3-10 amp/dm<sup>2</sup> por ejemplo 5 amp/dm<sup>2</sup>. Este procedimiento puede utilizarse, por consiguiente, para eliminar aceite y grasas.

Cuando la tira lleva una proporción sustancial de áreas con intensa herrumbre, puede pretatarse por inmersión en ácido. El ácido utilizado puede comprender de 1% a 20%, por ejemplo 10% de un ácido mineral adecuado, típicamente ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

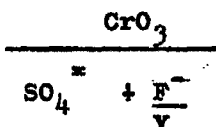
El baño de cromado que puede emplearse en la práctica de esta invención puede ser una solución acuosa que contiene de 10 g/l a 500 g/l, típicamente 150 g/l - 300 g/l, por ejemplo 225 g/l de ácido crómico CrO<sub>3</sub>. El baño puede contener también catalizadores, como se define aquí, siendo típicamente la proporción de ácido crómico a catalizadores de 10:1 a 150:1, por ejemplo 80:1. La pro

384040



porción, tal como se utiliza el término en esta solicitud de patente, se refiere a la proporción de

5



10

15

20

25

30

donde cada una de las cantidades está especificada en g/l. El símbolo  $\text{F}^{\text{v}}$  puede referirse a los catalizadores que contienen fluoruro, los cuales pueden ser, p. ej., fluoruro propiamente dicho o silicofluoruro  $\text{SiF}_6^{\text{m}}$ , u otros iones que contienen fluoruro como se indica más adelante. El símbolo  $\text{v}$  representa un número entero que puede ser 2 para complejos de fluoruro, p. ej.,  $\text{SiF}_6^{\text{m}}$ , y 0,25 para el ión fluoruro propiamente dicho. Típicamente, la concentración de catalizador en el baño puede ser 0,7-50,0 g/l, preferiblemente 1,5-6,0 g/l. El catalizador puede incluir sulfato  $\text{SO}_4^{\text{m}}$ , típicamente proporcionado en forma de ácido sulfúrico, sulfato de estroncio, etc. El ion sulfato puede constituir típicamente 5%-85%, preferiblemente 10%-50%, por ejemplo 30% de la concentración total de catalizador. Es una característica particular de esta invención el hecho de que el baño de cromado contiene fluoruro, suministrado típicamente como ion fluoruro  $\text{F}^{\text{v}}$  o como un fluoruro complejo. Típicamente, los fluoruros complejos pueden incluir fluoroaluminatos, fluorozirconatos, fluorotitanatos, fluoroboratos, etc. El ion fluoruro preferido puede ser silicofluoruro  $\text{SiF}_6^{\text{m}}$ , suministrado preferiblemente como silicofluoruro potásico. El catalizador preferido puede comprender fluoruro en la proporción de 15%-95%, típicamen



te 50%-90%, por ejemplo 70% del catalizador total.

En la práctica de esta invención, la temperatura de cromado puede ser 27°C-90°C, típicamente 50°C-70°C, por ejemplo 60°C.

5 Un baño ilustrativo típico que puede utilizarse en la práctica de esta invención puede incluir la siguiente composición, en la cual, a no ser que se especifique otra cosa, todas las concentraciones se expresan en gramos por litro (g/l):

10

TABLA I

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
CrO <sub>3</sub>	150	300	275
15 SO <sub>4</sub> <sup>==</sup> *	0,75	3,0	1,4
SiF <sub>6</sub> <sup>==</sup> **	1,5	6,0	3,4

\* Añadido típicamente como sulfato sódico

\*\* Añadido típicamente como silicofluoruro sódico

20 El baño ilustrativo típico de la Tabla I utilizado en la práctica de esta invención puede formarse disolviendo los componentes sólidos indicados en medio acuoso para formar un baño que contenga, p. ej., 150 g/l a 300 g/l de CrO<sub>3</sub> y cantidades correspondientes de los otros componentes.

25 En la práctica del procedimiento de esta invención, una tira continua de metal de calibre delgado, típicamente el denominado "material para botes", una tira de acero que tiene un espesor de 0,1 a 0,3 mm y una anchura de 0,5-2,0 metros puede hacerse pasar a través de una serie de baños de chapado. Comúnmente, la tira puede hacerse

30

384040



pasar a través de 3-25 baños, típicamente 5.

Cuando se hace pasar la tira móvil por los baños de cromado, puede hacerse pasar en contacto con un rodillo de contacto catódico, preferiblemente por debajo de éste, el cual tiene una superficie de contacto al menos una porción de la cual contiene un metal que tiene un contenido de carbono de al menos aproximadamente 0,7%. El rodillo de contacto puede ser un rodillo macizo, es decir, uno que tenga una composición esencialmente uniforme a través de toda su masa. Alternativamente, puede ser un rodillo que tenga un cuerpo principal de un material soporte conductor de la electricidad, p.ej., metal, cobre, etc., y una superficie que tiene un contenido de carbono de al menos aproximadamente 1,0%. Preferiblemente el contenido de carbono puede ser menor de 3,5%. Puede ser típicamente mayor de 0,7%, y puede ser típicamente menor de 2,5%. Comúnmente, puede contener 2-3% de carbono.

En una realización preferida de la invención, el rodillo de contacto catódico puede fabricarse completamente a partir de una composición que tiene un contenido de carbono de al menos 0,7%. Preferiblemente, el rodillo puede formarse a partir de composiciones de hierro que tienen un contenido de carbono de al menos aproximadamente 2%. Las composiciones preferidas pueden incluir hierro colado, esto es, hierro que tiene más de aproximadamente 1,7% de carbono y preferiblemente aproximadamente 2-6% de carbono. Composiciones típicas de tal hierro colado pueden ser las que se indican en la Tabla II a continuación.

384040



TABLA II

<u>Ejemplo</u>	<u>Hierro Colado</u>	<u>Contenido de Carbono</u>
1	Regular	3,2%
5	2 Aleación	3,1%
3	Dúctil	2,5%
4	Maleable	4,00%
5	Pobre en Fosfato	4,40%
6	Ni-Resist Tipo 1	3,0%
10	7 Ni-Resist Tipo 2	3,0%
8	Tipo D-2.	3,00%
9	Tipo D-3	2,60%

El hierro colado preferido es hierro colado dúctil, el cual  
 15 puede tener típicamente la siguiente composición (en % en  
 peso): C, 2,5; Si, 2,00; Mn, 0,34; S, 0,002; P, 0,002.

El rodillo puede fabricarse a partir de acero de  
 alto contenido en carbono, típicamente al menos 0,7% de -  
 carbono; tales aceros pueden tener menos de 1,5% de carbo-  
 20 no. Un acero típico de alto contenido en carbono puede ser  
 acero SAE 1090, que tiene 0,85% de carbono. Otra aleación  
 típica de acero con alto contenido en carbono puede ser -  
 acero colado, que tiene 1,10%-1,25% de carbono. El rodillo  
 puede formarse a partir de carburos, con inclusión de car-  
 25 buro de wolframio, carburos metálicos refractarios, etc.

En un aspecto preferido de la invención, este ro-  
 dillo puede fabricarse a partir de una pluralidad de peque-  
 ñas partículas (típicamente de 1-6 micras de diámetro) del  
 carburo combinadas en el seno de una matriz conductora de  
 30 cobalto. Una composición típica puede formarse mezclando

384040



75% a 95% de carburo de wolframio que tiene un tamaño de partícula de 1 a 6 micras. Estas partículas pueden mezclarse con una matriz conductora formada por 5-25% de cobalto. Puede encontrarse que la masa así formada, en la forma de un rodillo, es conductora y satisface de otras maneras los objetos de esta invención.

En otra realización de esta invención, el contacto catódico se puede fabricar a partir de un rodillo metálico conductor formando en la superficie de éste un área de contacto que tiene un contenido de carbono de al menos aproximadamente 1,5%. Una tal realización puede incluir un rodillo soporte de acero que tiene una superficie externa cilíndrica de, p.ej., hierro colado o carburo de wolframio aplicada al rodillo soporte de acero.

Alternativamente, el rodillo puede incluir, p.ej., un conjunto de soporte metálico que tiene una barra conductora que lleva una capa de carburo de wolframio que se ha pulverizado a la llama sobre aquélla por medio de un chorro de plasma. Una realización preferida puede ser un rodillo de contacto macizo de hierro colado que tiene 3,2% de carbono. A medida que la tira que se mueve a gran velocidad pasa sobre este rodillo, se ha encontrado que es fácilmente posible mantener una corriente inicial sin aumento alguno apreciable de la resistencia de contacto a lo largo de un prolongado período de tiempo (por ejemplo, de aproximadamente 8 horas).

Operaciones experimentales reales, utilizando rodillos de contacto preparados de acuerdo con la invención, dieron por resultado la preparación del denominado "material para botes" mejorado durante períodos largos de tiempo.

384040



po sin problemas importantes de formación de arco y producción de chispas durante la operación.

Aunque esta invención se ha ilustrado con referencia a realizaciones específicas, modificaciones de la misma que caen claramente dentro del objeto de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 24 de Octubre de 1.969 bajo el número 869.343, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un método de depositar electrolíticamente un revestimiento de cromo brillante protector caracterizado porque comprende mantener un baño de cromado que contiene ácido crómico y sulfato; mantener un ánodo en dicho baño; hacer pasar a través de dicho baño una tira móvil continua de metal de calibre delgado; hacer pasar dicha tira

384040



móvil de metal en contacto con un rodillo de contacto catódico que tiene una superficie de contacto al menos una porción de la cual contiene metal que tiene un contenido de carbono de al menos aproximadamente 0,7% en peso con  
5 lo cual dicha tira de metal es mantenida como cátodo; hacer pasar una corriente eléctrica a través de dicho ánodo, de dicho baño y de dicho cátodo para depositar electrolíticamente de este modo un revestimiento brillante protector sobre dicha tira de metal de calibre delgado.

10 2<sup>a</sup>.- Un método de depositar electrolíticamente un revestimiento de cromo brillante protector según la reivindicación 1 en que el rodillo de contacto catódico contiene una pluralidad de partículas de carburo de wolframio combinadas con una matriz conductora de cobalto.

15 3<sup>a</sup>.- Un método de depositar electrolíticamente un revestimiento de cromo brillante protector según la reivindicación 1 en que el rodillo de contacto catódico contiene una capa de carburo de wolframio pulverizada a la llama.

20 4<sup>a</sup>.- Un método de depositar electrolíticamente un revestimiento de cromo brillante protector según la reivindicación 1 en que el rodillo de contacto catódico está compuesto por hierro colado sólido que tiene aproximadamente 3,2% en peso de carbono.

25 5<sup>a</sup>.- Un método de depositar electrolíticamente un revestimiento de cromo brillante protector según la reivindicación 1 en que el rodillo de contacto catódico está compuesto por hierro colado que contiene aproximadamente 2-6% en peso de carbono.

30 6<sup>a</sup>.- Un método de depositar electrolíticamente un revestimiento de cromo brillante protector que comprende mantener un baño de cromado que contiene 150-300 g/l -



de ácido crómico, 0,75-3,0 g/l de ion sulfato, y 1,5-6,0 g/l de ion fluosilicato; mantener un ánodo en dicho baño; hacer pasar a través de dicho baño una tira móvil continua de metal de calibre delgado; hacer pasar dicha tira móvil de metal en contacto con un rodillo de contacto catódico que tiene una superficie de contacto que lleva una capa de carburo de wolframio con lo que dicha tira de metal es mantenida como cátodo; hacer pasar una corriente eléctrica a través de dicho ánodo, de dicho baño y de dicho cátodo para depositar electrolíticamente de este modo un revestimiento de cromo brillante protector sobre dicha tira de metal de calibre delgado.

7\*.- Un rodillo de contacto apropiado para ser utilizado como cátodo en un baño de cromado electrolítico que tiene una superficie de la cual al menos una porción contiene metal que tiene un contenido de carbono de al menos aproximadamente 0,7% en peso.

8\*.- Un rodillo de contacto según la reivindicación 7 en que el rodillo de contacto catódico contiene una pluralidad de partículas de carburo de wolframio combinadas con una matriz de cobalto conductora.

9\*.- Un rodillo de contacto según la reivindicación 7 en que el rodillo de contacto catódico contiene una capa de carburo de wolframio pulverizada a la llama.

10\*.- Un rodillo de contacto según la reivindicación 7 en que el rodillo de contacto catódico está compuesto por hierro colado sólido que tiene aproximadamente 3,2% en peso de carbono.

11\*.- Un rodillo de contacto según la reivindicación 7 en que el rodillo de contacto catódico está com-

384040

28



puesto por hierro colado que contiene aproximadamente 2  
a 6% en peso de carbono.

12<sup>a</sup>.- Un método de depositar electrolíticamen  
te un revestimiento de cromo brillante protector y un  
5 rodillo de contacto apropiado para ser utilizado en tal  
método.

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

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

Madrid, 28 MAYO 1973

P.A.

23-5-73

-14-

LFG/.