

CL. C.23
SUBCLASE B

384095

P.- 45.822

M&T Case 793-Spain
U.S. Ser. Nº 864.170

384095

Memoria descriptiva

30



384095

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 DEPOSITAR ELECTROLITICAMENTE
UN REVESTIMIENTO DE CROMO SOBRE UN METAL DE BASE"

(Clase Internacional C23b)

30 OCT.



Esta Invención se refiere a nuevas composiciones y a nuevos procedimientos para llevar a cabo - el depósito electrolítico de cromo, partiendo de un - baño de cromado acuoso, ácido.

5

10

15

20

25

30

Es sabido que puede depositarse como sobre - diversos metales de base partiendo de soluciones de - baño acuosas. Durante el cromado utilizando tales composiciones de baño, se ha encontrado que el empleo de ciertos catalizadores tales como los iones silicofluoruro y los iones sulfato, proporcionan depósitos electrolíticos de cromo mejorados, en zonas denominadas - de densidad de corriente baja. El efecto de tales sistemas catalíticos, sin embargo, se ha descubierto que varía con la concentración del ácido crómico y con - la proporción de los catalizadores respecto al contenido total de ácido crómico. Dado que la concentración del baño de cromado varía continuamente durante la - operación, debido a la separación de cromo en forma - de metal depositado, y debido a la adición de impurezas procedentes de los electrodos, así como también - productos de descomposición, ha sido difícil controlar y mantener las concentraciones apropiadas de catalizador y ácido crómico a lo largo de todo el período - de duración de un baño típico, acuoso, ácido, de cromado electrolítico.

Se ha descubierto actualmente, que la adición iones ceroso en combinación con iones catalíticos fluoruro y sulfato, en un baño acuoso, ácido, que contiene ácido crómico, dá como resultado una composición para depositar electrolíticamente cromo, que es

384095

30 OCT



estable durante el período de vida del baño y mantiene la actividad del baño durante su vida útil, regulando las concentraciones de los iones catalíticos a medida que la concentración de ácido crómico disminuye, y -
 5 en presencia de las impurezas y de los productos de descomposición, típicos, que tienen lugar durante la operación de cromado.

Constituye un objeto de esta Invención proporcionar composiciones y procedimientos mejorados -
 10 para llevar a cabo la deposición electrolítica. Otro de los objetos de la invención es proporcionar composiciones de baño cromado, estabilizadas, que tienen buen poder de recubrimiento y una vida útil ampliada. Otro objeto de la Invención será evidente para los -
 15 expertos en la técnica, al estudiar la descripción detallada de la Invención, que figura a continuación.

Según algunos de sus aspectos, esta Invención se refiere a nuevas composiciones y a un procedimiento para depositar electrolíticamente, un revestimiento de cromo sobre un metal de base, que comprende hacer pasar corriente desde un ánodo a un cátodo, parte del cual, al menos, contiene una capa de metal conductor, a través de una solución de cromado ácida, sustancialmente libre de ácido nítrico y otros catalizadores oxidantes, que contiene:
 20
 25

(1) al menos un compuesto de cromo que proporciona iones cromo hexavalentes para depositar -- electrolíticamente cromo; y

(2) iones ceroso en combinación con iones fluoruro y iones sulfato como catalizadores;

28.10.70

384095

30 00



durante un tiempo suficiente para depositar un revestimiento electrolítico de cromo que tiene un espesor de 1×10^{-4} , por lo menos.

Las composiciones de baño, para depositar electrolíticamente cromo, de esta Invención pueden contener alrededor de 100-600 g/l de ácido crómico (expresado como CrO_3) y preferiblemente alrededor de 200-350 g/l de ácido crómico. Los iones fluoruro pueden añadirse al baño de cromado electrolítico en forma de compuestos tales como silicofluoruro de sodio (Na_2SiF_6), ácido fluosilícico (H_2SiF_6), silicofluoruro de estroncio (SrSiF_6), silicofluoruro de amonio (NH_4)₂SiF₆, silicofluoruro de magnesio (MgSiF_6), silicofluoruro de calcio (CaSiF_6), etc. Otros compuestos de fluoruro que pueden utilizarse en el baño según la Invención, incluyen fluoruro sódico, fluoruro potásico, fluoruro cálcico, ácido fluorhídrico, fluoruro cérico, fluoruro ceroso, etc. Otros iones fluoruro (incluyendo iones fluoruro complejos) que pueden emplearse, incluyen, por ejemplo, fluoaluminatos, fluoboratos, fluotitanatos y fluozirconatos.

Los iones sulfato pueden añadirse al baño de cromado electrolítico en forma de compuestos sulfato adecuados, tales como sulfato de estroncio (SrSO_4); ácido sulfúrico (H_2SO_4); sulfato de litio (Li_2SO_4); sulfato amónico (NH_4)₂SO₄; sulfato cálcico (CaSO_4); etc.

El procedimiento para depositar electrolíticamente cromo, puede utilizar temperaturas de 30 a 70°C, con un baño de ácido crómico que contiene de



30 m

100 a 600 g/l de ácido crómico (al estado de CrO_3). La proporción de ácido crómico a ión sulfato (CrO_3 : $\text{SO}_4^{=}$) debe mantenerse en 100-550:1, típicamente en 150-300:1, y preferiblemente alrededor de 200:1.

5 Los iones ceroso pueden añadirse al baño en forma de sales tales como carbonato de cerio, fluoruro de cerio, sulfato de cerio, etc. Cuando se emplea fluoruro de cerio (CeF_3), en combinación con catalizadores de fluoruro, catalizadores que contienen --
10 fluoruro y/o catalizadores de sulfato, la composición de baño de cromado (que contiene de 100 a 600 g/l de CrO_3) puede saturarse como CeF_3 . Tal saturación se --
proporciona para obtener una auto-regulación del contenido de catalizador del baño. Típicamente, desde 1
- 15 g/l, aproximadamente, hasta 4 g/l o más de CeF_3 (u --
otras sales cerosas incluyendo sales de fluoruro complejas) pueden ser añadidos a una solución de cromado que contenga de 100 a 600 g/l de CrO_3 , para formar una solución de ácido crómico que contiene un exceso
20 de fluoruro de cerio (CeF_3) sin disolver.

Pueden utilizarse concentraciones de iones ceroso en exceso, procedentes de otras sales de cerio, para suprimir y controlar adicionalmente la concen--
tración de iones fluoruro.

25 Bastante inesperadamente y de gran ventaja, es el hecho de que, a diferencia de otros materiales de control de catalizador, escasamente solubles, propuestos, la solubilidad del fluoruro ceroso es virtualmente independiente de la temperatura de la solución en el intervalo de máximo interés, durante el --
30



30 nr

5 revestimiento, comparada con la de otros compuestos -
fluorados escasamente solubles, que se ha encontrado
que tienen un coeficiente de solubilidad, respecto -
a la temperatura, apreciable. En la práctica esto --
10 quiere decir que cuando se pretende utilizar estos -
materiales como reguladores de catalizador, una mayor
proporción del material se disuelve a las temperatu-
ras de trabajo superiores y una cantidad apreciable
de material precipita cuando se deja enfriar la solu-
15 ción, por ejemplo debido a un proceso discontinuo o -
una interrupción de rutina durante la noche o durante
un fin de semana.

Al iniciar la operación de depósito, cuando
tal solución se vuelve a calentar primeramente, la -
15 concentración apropiada de catalizador no puede ser -
obtenida durante algún tiempo, de manera que no puede
comenzarse inmediatamente la operación de revesti--
miento. La notable constancia de solubilidad del fluo-
ruro ceroso, tal y como se emplea en esta Invención,
20 hace posible el iniciar el revestimiento tan pronto -
como la solución alcanza la temperatura de trabajo.

Estas mismas consideraciones conducen a -
otras ventajas prácticas significativas. Por ejemplo,
25 otros de los baños denominados anteriormente auto-re-
gulados, pueden necesitar una agitación grande para -
ayudar a la disolución del material catalítico duran-
te el recalentamiento. Los nuevos baños empleados se-
gún la Invención, pueden evitar la necesidad de una -
gran agitación, para este propósito, dado que la can-
30 tidad apropiada del catalizador requerido ya está -
disuelta.

28.10.70

384095



Aún cuando pueden utilizarse concentraciones de ácido crómico inferiores a 100-600 g/l, el intervalo preferido es de 100-600 g/l y el intervalo más preferido es de 200-400 g/l.

5 En general, a medida que aumenta la concentración de ácido crómico, aumenta la solubilidad de equilibrio del ión fluoruro. De este hecho resultan, por lo menos, dos efectos beneficiosos;

10 1.- Si solamente son de esperar pequeños cambios en el empleo normal, la proporción ácido crómico:fluoruro, permanece relativamente constante, lo que conduce a la uniformidad de la operación; y

15 2.- Pueden obtenerse regulaciones efectivas en las relaciones ácido crómico:fluoruro, mediante cambios en la concentración de ácido crómico, sin modificaciones correspondientes de concentración de fluoruro.

20 La concentración del ión fluoruro puede suprimirse, además, mediante la utilización de un exceso de iones ceroso, suministrados, por ejemplo, por carbonato ceroso u óxido ceroso soluble.

25 Se ha encontrado, además, que al objeto de obtener los resultados beneficiosos de esta Invención, el baño que contiene iones ceroso debe estar esencialmente libre de cantidades sustanciales de catalizadores oxidantes (tales como ácido nítrico, ácido perclórico, etc.) para evitar la oxidación excesiva de los iones ceroso a iones cérico durante la electrólisis.

30

300



Ya que la solubilidad del fluoruro cérico es sustan--
cialmente mayor que la solubilidad del fluoruro ca--
roso, la presencia de iones cérico en la composicio--
nes de baño de la Invención, es indeseable.

5

Esto puede ponerse de manifiesto mediante -
el ejemplo siguiente. Se prepararon dos vasos que -
contenían ácido crómico, 250 g/l y un exceso de fluo--
ruro ceroso. Uno fué el control, el otro se hizo 2N
en ácido nítrico. Se calentaron las soluciones a 55°C.

10

y se electrolizaron utilizando ánodos de plomo, a 3,6
amperios, durante 5 horas. Al cabo de este tiempo -
la solución de control mostraba el ligero oscureci--
miento que era de esperar, debido a la formación de
cromo trivalente, por electrolísis. La solución expe--

15

perimental que contenía el ácido nítrico, estaba vir--
tualmente negra, lo que indicaba que se había formado
mucha cantidad de cromo trivalente y de cerio tetra--
valente. La oxidación fué confirmada analizando las -
soluciones por su contenido en fluoruro. La solución

20

de control contenía 0,36 g/l de fluoruro. Esta era -
la cantidad esperada de la solubilidad de equilibrio
del fluoruro ceroso. La solución experimental conte--
nía considerablemente más fluoruro, 0,68 g/l, como -
podía esperarse dado que una parte sustancial de -

25

los iones ceroso se habían convertido en iones céri--
co.

30

Según esta Invención, las composiciones de -
baño de cromado ácidas, acuosas, pueden emplearse --
a temperaturas de unos 30-70°C, para preparar artícu--
los revestidos de cromo, haciendo pasar corriente desde



30 OCT 1970

5 un ánodo hasta un cátodo de metal de base, a través -
de dicha solución de cromado ácida, acuosa, a una --
temperatura de 30-70°C durante un período de tiempo --
suficiente para depositar un revestimiento electrolí-
tico de cromo que tiene un espesor de 1×10^{-4} mm. -
por lo menos. Las densidades de corriente que pueden
emplearse pueden ser de 1,0-90 amperios por decíme--
tro cuadrado (adc) y, preferentemente, de unos 3-50 --
adc. Las composiciones de baño de la Invención, pue-
10 den utilizarse con ánodos de plomo y/o ánodos de alea-
ciones de plomo.

Las composiciones de baño preparadas según
la Invención, se caracterizan por su excelente esta--
bilidad en un uso extenso, en operaciones de baño de
15 cromado. En particular, los baños se caracterizan por
su excelente estabilidad y uniformidad de las propor-
ciones fluoruro:sulfato, en presencia de ácido crómi-
co, que está saturado con fluoruro ceroso. Se ha en--
contrado que las proporciones permanecen claramente -
20 uniformes a lo largo de concentraciones amplias de --
ácido crómico.

Se suministran los ejemplos siguientes, so-
lamente con propósitos de ilustración y no han de in-
terpretarse como limitación de la Invención, de ningun-
25 na manera.

Las propiedades inesperadamente ventajosas,
obtenidas utilizando el ión ceroso en combinación --
con fluoruros (incluyendo fluoruros complejos) pueden
ser puestas de manifiesto mediante referencia a los -
30 ejemplos resumidos en la Tabla I. En cada experimento -

28.10.70

384095

30 OCT.



5 se formó una sal de fluoruro, escasamente soluble, y se utilizó bastante cantidad del compuesto en el baño, para proporcionar un exceso de compuesto sin disolver. Así pues, en cada solución permanecía sin disolver un precipitado que contenía fluoruro, y actuaba como depósito de reserva para controlar la concentración del ión catalítico.

10 En cada una de las composiciones de baño - descritas en la Tabla I, se obtuvieron excelentes -- depósitos de cromo.

TABLA I

CANTIDAD TOTAL DE MATERIAL EN G/L, UTILIZADA PARA PREPARAR LA SOLUCION DE REVESTIMIENTO

Ingrediente	Números de ejemplo								
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Acido crómico	250	250	250	250	375	375	250	375	175
Catalizador de cerio (ceroso)									
Carbonato ceroso (pentahidrato)	15,9	13,4	17,0	19,4		9,86	9,86	12,0	3,64
Fluoruro ceroso					3,70	3,70			
Fluoborato sódico	18,9								
Fluozirconato - sódico		18,4							
Fluotitanato potásico			23,9						
Fluosilicato sódico				18,9					
Fluocaluminato - sódico							7,71		1,43
Fluoruro sódico									

(continuación)

30 00



	Números de ejemplo								
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Bifluoruro sódico								4,1	
Catalizador de sulfato									
Acido sulfúrico (ml/l)		0,47							
Sulfato de estroncio								7,0	
Sulfato sódico	1,63		1,63	0,93	2,89	2,89	2,93		1,97
Resultados analíticos									
(a) Fluoruro (Total)	4,0	5,2	4,3	6,0	0,5	0,35	2,5	0,35	0,25
(b) sulfato	1,10	0,83	1,10	0,63	1,95	1,95	1,97	1,95	1,33
(c) anión total que contiene fluoruro, añadido (moles/litro)	0,172	0,073	0,093	0,100	0,057	0,059	0,036	0,133	0,007
(d) anión soluble que contiene fluoruro, encontrado (moles/litro)	0,052	0,048	0,038	0,053	0,026	0,019	0,022	0,019	0,003

25 Como se indica en los Ejemplos (5) y (6) de la Tabla I, puede utilizarse un exceso de iones cerroso para reducir o suprimir la concentración del ión fluoruro, según se desee.

30 La Tabla I ilustra, también, que el empleo del fluoruro complejo proporciona un mayor contenido total de fluoruro que el fluoruro simple. Hay que hacer notar que la actividad catalítica no es directamente proporcional al fluoruro total, debido a que los -

300



fluoruros complejos pueden modificar esta actividad.

La inesperada estabilidad de operación de los baños de revestimiento de la Invención, puede esclarecerse mediante el empleo de un baño acuoso que se preparó conteniendo, originalmente, 300 g/l de ácido crómico, 6,6 g/l de sulfato de estroncio, 5,8 g/l de cromato de estroncio y 3,5 de fluoruro ceroso. Se dejó equilibrar el baño a 46°C. durante tres días, con una pre-electrólisis de 4 amp-hr/litro (4 AH/L). Se continuó la electrólisis durante otros 47 días, de manera que la electrólisis total fué de 561 AH/L. Los análisis al comienzo y al final de la electrólisis se muestran en la Tabla II.

TABLA II

	<u>Ejemplo 10</u> <u>(4,1 AH/L)</u>	<u>Ejemplo 16</u> <u>(561 AH/L)</u>
CrO ₃	300	265
SO ₄ ⁼	0,97	0,88
F ⁻	0,27	0,28
Proporción, CrO ₃ /SO ₄ ⁼	309/1	301/1

La operación de revestimiento electrofítico fué satisfactoria y de calidad sustancialmente uniforme a lo largo de todo este período. Los ensayos de revestimiento fueron completados utilizando tiras de ensayo normales, en una célula Hull. El recubrimiento de cromo se midió recubriendo a 2 amperios durante 3 minutos, a 46°C. Los resultados de recubrimiento en mm.



30 007

de cromo, medidos desde el extremo de densidad de corriente alta de los paneles de ensayo, se muestran en la Tabla III.

5

TABLA III

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Días</u>	<u>AH/LITRO</u>	<u>Recubrimiento (mm.)</u>
10	0	4,1	51
11	1	16,3	52
10	5	34,1	52
12	8	97,5	51
13	13	168,0	50
14	21	325,0	50
15	47	561,0	50

15

Las Tablas II y III demuestran, claramente, que las composiciones de baño de la Invención son notable e inesperadamente estables durante largos períodos de uso y muestran que la oxidación de iones cerroso a iones cérico no tiene lugar, aparentemente, aún después de electrólisis durante períodos de tiempo largos, mientras el baño esté libre de iones nítrico u otros iones oxidantes catalíticos. Además, los resultados confirman la uniformidad de las características de la deposición electrolítica y prueban que no tiene lugar una oxidación sustancial de los iones cerroso, ya que la oxidación de iones cerroso a iones cérico ocasionaría el que más fluoruro cerroso sin disolver pasara a la disolución y diera como resultado, de esta manera, una mayor concentración de fluoruro de la que

20

25

30

28.X.70

384095

30 OCT.



se encontró en el análisis.

Aunque esta Invención ha sido ilustrada haciendo referencia a realizaciones específicas, serán evidente para los expertos en la técnica modificaciones de la misma que están comprendidas, claramente, dentro de la extensión de la Invención.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 6 de Octubre de 1.969, bajo el número 864.170, 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:

1ª.- Un procedimiento para depositar electro-líticamente un revestimiento de cromo sobre un metal de base caracterizado porque comprende hacer pasar corriente desde un ánodo a un cátodo, del cual al menos -

28.10.70

384095



una porción contiene una capa de metal conductor, a través de una solución de cromado ácida acuosa sustancialmente libre de ácido nítrico o de otro catalizador oxidante, que contiene: (1) al menos un compuesto de cromo que proporciona iones cromo hexavalente para depositar electrolíticamente cromo; y (2) iones cerosos en combinación con iones fluoruro o iones complejos que contienen fluoruro e iones sulfato como catalizadores; durante un tiempo suficiente para depositar un revestimiento electrolítico de cromo que tiene un espesor de al menos 1×10^{-4} mm.

2ª.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente un revestimiento de cromo sobre un metal de base según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución de cromado ácida acuosa contiene aproximadamente 100-600 g/l de ácido crómico.

3ª.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente un revestimiento de cromo sobre un metal de base según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el procedimiento de deposición electrolítica se lleva a cabo a 30-70°C.

4ª.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente un revestimiento de cromo sobre un metal de base según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución de cromado ácida acuosa contiene aproximadamente 100-600 g/l de ácido crómico y está saturada con una sal cerosa a 30-70°C.

5ª.- Un procedimiento para depositar electrolíticamente un revestimiento de cromo sobre un metal de base según la reivindicación 1ª, caracterizado por-

28.10.70



1 JUN. 1971

que la solución de cromado ácida acuosa contiene aproximadamente 100-600 g/l de ácido crómico y está saturada con CeF_3 a 30-70°C.

5 6ª.- Un procedimiento para depositar electro-
líticamente un revestimiento de cromo sobre un metal -
de base según la reivindicación 1ª, caracterizado por-
que la solución de cromado ácida acuosa contiene apro-
ximadamente 200-350 g/l de ácido crómico y 1-4 g/l de -
 CeF_3 .

10 7ª.- Un procedimiento para depositar electro-
líticamente un revestimiento de cromo sobre un metal -
de base según la reivindicación 1ª, caracterizado por-
que la solución de cromado ácida acuosa contiene apro-
ximadamente 200-400 g/l de ácido crómico, aproximada-
mente 1-4 g/l de sal cerosa, y en que la proporción de
15 ácido crómico a ión sulfato es de 100-550:1.

8ª.- Un procedimiento para depositar electro-
líticamente un revestimiento de cromo sobre un metal -
de base.

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

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escri-
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 1 JUN. 1971

P.A.

Alberto Elizaburu
Por Poderes

25
30 26.5.71/RTA.-

384095