

384278

384278

PATENTE DE INVENCION  
=====

SECCION TECNICA	Case No 2590/2591
COMERCIO S. R. L. P. C.	
CLASE <u>623</u>	
SUBCLASE <u>F</u>	



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTRODEPOSICION A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS  
DE UN REVESTIMIENTO METALICO COMPUESTO PROTECTOR CONTRA LA CORROSION.

-----

*Solicitante:* THE UOYLITE CORPORATION, entidad norteamericana, residente en  
1651 East Grand Boulevard, Detroit, Michigan, EE.UU. de A.

-----

Esta invención se relaciona con revestimien-  
tos compuestos de electrodeposición de cromo altamente poroso,  
es decir, cromo microporoso, sobre la superficie de placas de  
cobalto, de níquel, o de aleaciones cobalto-níquel. Más parti-  
5. cularmente, la invención se relaciona con un método para la ob-



tención de una excelente protección contra la corrosión de metales base de acero, fundiciones de zinc inyectado, aluminio, magnesio y latón, con un revestimiento decorativo, fino, de cromo y una cantidad mínima de níquel metálico.

5. Se ha descubierto ahora que si una lámina de níquel brillante o semibrillante, una lámina de cobalto brillante o semibrillante, o una lámina de aleación níquel-cobalto brillante o semibrillante, que contiene partículas como las descritas en la patente USA 3.152.971-2-3; 3.268.307; 3.268.423-4, etc,
10. se deposita sobre la superficie de una lámina de cobalto o de aleación cobalto-níquel que tiene un porcentaje de cobalto igual o superior al de la lámina situada por encima de aquella que contiene las partículas no metálicas, insolubles en el baño, multitudinariamente codepositadas, puede obtenerse una excelente protección contra la corrosión en los ensayos de corrosión acelerada de CASS y Corrodokote, para los metales base de acero, fundiciones de zinc inyectado, aluminio, magnesio, latón y plásticos metalizados. Esto es especialmente cierto si debajo de la lámina de cobalto o aleación de elevado contenido en cobalto, se
15. utiliza una subcapa de esencialmente una lámina de cobre, latón, bronce o níquel, siendo la subcapa preferida la de cobre y la de níquel brillante que contiene azufre constituyendo la capa de preferencia secundaria. Desde luego, también puede utilizarse níquel bajo la subcapa de cobre o latón, o cobre o latón bajo el
20. níquel, etc. El espesor de las subcapas de cobre, latón o níquel etc, puede variar desde 0,00050 a 0,0254 mm e incluso más.
- 25.

Es preferible que la lámina base de cobalto o la lámina base de aleación cobalto-níquel, de elevado contenido en cobalto, en la cual el cobalto constituye más del 55 - 60 %, se electrodeposite a un espesor de 0,00508 a 0,0254 mm, si bien

30.

384278

6 OCT



- la gama util se encuentra entre 0,00254 y por lo menos 0,0508 mm. Igualmente, es preferible que el cobre o níquel situado por debajo (brillante o semibrillante) tenga un espesor comprendido entre 0,0025 y 0,0254 mm aproximadamente. La lámina superior de
5. cobalto, níquel o aleación cobalto-níquel que contiene las partículas no metálicas codepositadas, puede tener un espesor de 0,000508 a 0,0076 mm aproximadamente, con preferencia de 0,0005 a 0,0058 mm aproximadamente. El contenido en cobalto de la aleación cobalto-níquel puede variar desde por debajo del 50 % hasta
10. prácticamente el 100 % de cobalto, en función de los factores económicos y del empleo de la lámina. La siguiente descripción y ejemplos ilustrarán la amplia gama de cobalto. La lámina final de cromo puede tener un espesor de  $1,2 \times 10^{-4}$  a  $7,6 \times 10^{-4}$  mm aproximadamente y será microporosa en virtud de su deposición sobre la
15. lámina que contiene las finas partículas no metálicas codepositadas.

- Con fines decorativos, así como en los empleos de protección contra la corrosión, se prefiere que la lámina superior que contiene las partículas codepositadas sea brillante o
20. semibrillante y contenga aproximadamente 0,08 % de azufre al estado de sulfuro a azufre libre. Las partículas codepositadas preferidas son sulfato de bario (0,1 a  $\frac{3}{4}$  micras de tamaño) o cloruro de polivinilideno (SARAN) para los acabados menos lustrosos, y silicato de aluminio fino, silicato de circonio, óxido de circonio,
25. sílice amorfa usada sola o como mezclas para acabados mucho más lustrosos que incluyen a los acabados brillantes. Para conseguir una brillantez muy elevada, se electrodepositan láminas delgadas con las partículas codepositadas sobre la parte superior de láminas de cobalto o aleación cobalto-níquel, de elevado contenido en cobalto, lustrosas, brillantes o semibrillantes
- 30.

384278

384278



tes. El uso de subcapas lustrosas, brillantes, de cobre o níquel o capas áltamente lustrosas, semibrillantes, ayuda también a conseguir cualquier grado deseado de brillantez o sumisa brillantez antes de la deposición de la lámina final, delgada, de cromo.

- 5. Si se omite la lámina con las multitudinosas partículas no metálicas codepositadas y se aplica la lámina usual fina, de cromo, directamente a la lámina de cobalto o a la lámina de aleación cobalto-níquel, de elevado contenido en cobalto, superior al 55 % de cobalto, la cual se aplica sobre la superficie de la lámina de cobre o níquel, se obtienen entonces, en el ensayo de CASS y Corrdkote, extensas picaduras superficiales debidas a la corrosión, en un tiempo de ensayo de 16 horas, cuando, por ejemplo, existe, sobre la superficie de 0,0127 mm de cobre o níquel brillante o semibrillante, un espesor de 0,00508 mm de cobalto o una aleación de 70 % de cobalto y 30 % de níquel. Las picaduras superficiales se detienen o corren lentamente sobre el cobre o níquel y avanzan lateralmente con una exposición adicional a la corrosión. En los ensayos a la intemperie, tanto en ambientes marinos como en atmósferas industriales, se presenta el mismo resultado incluso con aleación de cobalto-níquel electrodepositada con cromo que tenía un 55 - 58 % de cobalto aproximadamente y electrodepositada como una fina lámina sobre 0,0254 mm de níquel brillante. Estas grandes picaduras superficiales (diámetros de 1,59 a 3,18 mm) se vuelven verdosas y oscuras en ambientes a la intemperie y son muy antiestéticas.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Por consiguiente, se ha descubierto ahora un método, como más arriba se ha descrito, para eliminar las grandes picaduras superficiales, cuando una lámina de cobalto o de aleación cobalto-níquel de elevado contenido en cobalto (más del 55 % aproximadamente de cobalto) se electrodeposita directamente

30.

384278



con la lámina usual, fina, de cromo y se expone a la intemperie en ambientes industriales o salinos. Este método no utiliza níquel o, en su caso, solo una cantidad mínima de níquel metálico, obteniéndose aún una excelente protección contra la corrosión.

5. Esto es un factor muy importante en aquellos tiempos en los que el níquel es escaso. En esos tiempos, la lámina superior de níquel, que contiene las partículas no metálicas codepositadas, puede tener un espesor de 0,00254 mm y menos, y la lámina de cobalto subyacente puede ser del 100 % o próximo al 100 % y tener un espesor de solo 0,00508 mm e incluso menos sobre la superficie de una lámina de cobre de 0,00762 a 0,0254 mm.
- 10.

- El cromo que se aplica a la lámina final de níquel o de aleación níquel-cobalto, puede ser la lámina de cromo convencional obtenida a partir de baños de ácido crómico que contienen el catalizador de sulfato, o puede utilizarse sulfato-silicofluoruro mezclados u otro fluoruro mezclado que contenga al catalizador o un catalizador de ácido orgánico. Dicha lámina puede ser del tipo libre de fisuras o micro-fisurada. Puede electrodepositarse a partir de baños de cromo trivalente así como de baños de cromo hexavalente y su espesor puede variar desde  $1,2 \times 10^{-4}$  a 0,0025 mm aproximadamente, con preferencia de  $1,2 \times 10^{-4}$  a  $1,2 \times 10^{-3}$  mm aproximadamente. Cuando la lámina de cromo es del tipo micro-fisurada así como cuando se utilizan catalizadores de sulfato y silicofluoruro mezclados o cuando se utiliza selenio en los baños acídicos de cromo hexavalente o cuando se emplean baños de electrodeposición de cromo trivalente, la lámina superior de níquel o aleación níquel-cobalto de bajo contenido en cobalto, puede estar libre o casi libre de finas partículas no metálicas codepositadas (por no tener las partículas dispersadas en el baño) y puede obtenerse un resultado mejorado protector de la co-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

9-6-73

384278



rosión, aunque no tan bueno como cuando las finas partículas no metálicas codepositadas son densamente codepositadas sobre la lámina superior de níquel, cobalto o aleación níquel-cobalto. Si la lámina de cromo no es densamente porosa, es decir, cuando se utiliza la lámina usual de cromo sobre la lámina de níquel, cobalto o aleación de níquel-cobalto que no tiene partículas no metálicas finas, densamente codepositadas, se obtiene entonces unos pobres resultados de protección contra la corrosión.

- Cuando la capa superior de níquel es toda ella de níquel prácticamente y la siguiente subcapa es toda ella de cobalto prácticamente o de elevado contenido en cobalto, por ejemplo, 70, 80 o 90 % de cobalto, la adición de la solución de cobalto en el baño de níquel, que contiene las finas partículas dispersadas, provocará entonces que el baño de electrodeposición de níquel se electrodeposite fuera de la lámina de aleación níquel-cobalto. Sin embargo, puesto que la capa superior de níquel se deposita con preferencia a partir de baños que utilizan ánodos de níquel, el contenido en cobalto de la lámina superior puede ser controlado para mantenerlo dentro de una gama deseada. Puede utilizarse un enjuagado entre los dos baños, pero esto desperdicia metal y, por consiguiente, no es necesario.

- El espesor de la lámina subyacente de cobalto o lámina de aleación cobalto-níquel, de elevado contenido en cobalto, y para una exposición severa a la intemperie, no tiene por que ser mayor a 0,0508 mm de espesor, y el espesor de las capas subyacentes de cobre, latón o níquel no necesitan tener un espesor superior a 0,0508 mm y realmente un espesor de 0,0254 mm aproximadamente para las láminas de cobalto y cobre son los espesores más elevados necesarios para cada uno de los excelentes resultados de protección contra la corrosión.



También, cada capa que contiene cobalto puede contener pequeños porcentajes de hierro, zinc, cadmio, presentes en una cantidad del orden de 1 a 3 % sin presentar unos efectos de corrosión peligrosos, y pueden tener inclusiones de azufre, inclusiones carbonáceas, nitrogenadas, fosforosas, de óxidos, de hidróxidos, de selenuros, de telurios, en porcentajes tan elevados como del 0,1 % como mínimo sin que se presenten unos efectos de corrosión peligrosos, y de hecho, se obtienen unos resultados beneficiosos cuando se presentan especialmente en la capa superior que contiene cobalto, es decir, la capa más gruesa por debajo de la capa que contiene las partículas no metálicas densamente codepositadas.

Otro método para la obtención de una lámina de cromo porosa consiste en electrodepositar la placa usual de cromo con un espesor de  $1,2 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-4}$  mm, a partir de baños acídicos de cromo hexavalente sobre la superficie de una lámina de níquel, fina, altamente sometida a tensión o una lámina de aleación níquel-cobalto, altamente sometida a tensión, de un contenido en cobalto relativamente bajo. Cuando la lámina de cobalto o de aleación cobalto-níquel, de elevado contenido en cobalto, se encuentra por debajo del níquel altamente sometido a tensión o micro-fisurado, esta lámina superior puede tener un contenido en azufre tan elevado como del 0,1 % como mínimo y todavía se obtienen unos excelentes resultados de protección contra la corrosión con las láminas compuestas de esta invención. Así, mediante el empleo de tipos de elevado contenido en cloruros de baños de níquel en donde el contenido en cloruros, como cloruro de níquel, es superior a 150 g/l aproximadamente y usando bajas concentraciones de compuestos de la clase I (ácidos benceno y naftaleno sulfónicos, sulfonamidas, sulfonimidias, etc) o ninguno



- o incluso usando bajas concentraciones de compuesto orgánicos de sulfuros de valencia negativa, tales como tiureas, etc, y usando compuestos de la clase II (alcoholes insaturados, glicoles, aminos) así como ácidos insaturados (ácido fumárico, ácido acrílico, ácido propiónico, etc) aminas saturadas y nitrocompuestos, se obtiene un níquel altamente sometido a tensión y microfisurado que causa el microfisurado del cromo cuando este níquel altamente sometido a tensión y microfisurado se electrodeposita con incluso la lámina convencional de cromo, especialmente si se utiliza un enjuagado con agua caliente o calor suave despues de la electrodeposición del cromo. Igualmente, los baños alcalinos de electrodeposición de níquel producen unos depósitos de níquel altamente sometidos a tensión y microfisurados los cuales, cuando se electrodeposita cromo producen una lámina de cromo microfisurada.
5. Todos estos depósitos de níquel altamente sometidos a tensión pueden tener partículas no metálicas codepositadas presentes en la lámina o pueden estar libres de partículas codepositadas, obteniéndose una lámina compuesta de excelente protección a la corrosión de acuerdo con la invención.
10. Los siguientes ejemplos ilustran baños de electrodeposición que pueden emplearse para electrodepositar la lámina compuesta firmemente unida de esta invención sobre metales base comerciales de acero y fundición de zinc inyectado que son electrodepositados a causa de que los mismos son aceptibles a la corrosión atmosférica. Otros materiales base tales como latón, cobre, bronce, monel, pueden electrodepositarse como se indica en los ejemplos siguientes, empleando un asiento de cianuro de cobre o de latón o un asiento de níquel o ningún asiento y comenzando con la lámina de cobalto o aleación de cobalto-níquel de elevado contenido en cobalto (etapa de electrodeposición E si-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- guiente), omitiendo la lámina de cobre más gruesa (etapa de electrodeposición 2). En el caso de emplearse aluminio como metal base, el cromo se electrodeposita entonces en una solución de electrodeposición, acídica, de cromo hexavalente, a temperatura ambiente, con preferencia con corriente interrumpida (5 - 7 segundos de marcha, 1 - 2 segundos de parada) durante 3 - 6 minutos aproximadamente y a continuación, después de enjuagar, se transfiere directamente a un asiento de níquel o cobalto de bajo pH como se indica en la patente USA 3.047.939, y se electrodeposita durante 1 a 5 minutos y a continuación se transfiere (con o sin enjuagado) al baño de cobalto o de aleación de elevado contenido en cobalto (etapa de electrodeposición 3). Si a la superficie de aluminio se aplica primeramente un revestimiento por inmersión en zincato u otra inmersión, entonces, después del revestimiento de inmersión, se emplea con preferencia un asiento de cianuro de cobre o de latón, a temperatura ambiente, y se aplica el revestimiento compuesto, como se indica en los ejemplos siguientes. El magnesio necesita unos pretratamientos similares a los indicados para la electrodeposición sobre aluminio. Naturalmente, los plásticos no conductores requieren una etapa de pre-electrodeposición metalizante de la superficie antes de aplicar el revestimiento compuesto de electrodeposición. Los siguientes ejemplos son representativos de los revestimientos compuestos de electrodeposición de elevada protección contra la corrosión, de acuerdo con la presente invención. Mediante el empleo de paneles de acero normalizados de 152,4 x 1016 mm para los ensayos de corrosión acelerada de CASS y Corrodkote, el revestimiento compuesto de electrodeposición de esta invención, como se ilustra en los ejemplos, pasará perfectamente 5 ciclos de Corrodkote o 100 horas del ensayo de CASS sin mostrar ningún herrumbre o picadura.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

384278



- superficial que pudiera constituir un detrimento en su apariencia. Esto también se cumple cuando paneles normalizados de fundición de zinc 152,4x101,6 mm se electrodepositan de forma análoga y se ensayan contra la corrosión, sin que se presente ninguna corrosión o picadura superficial que pudiera constituir un detrimento de la apariencia del material.
- 5.

EJEMPLO 1

Etapa de electrodeposición 1

- Una vez limpiados y sumergidos en ácido los
10. paneles de acero o de fundiciones de zinc, estos se introducen en un baño alcalino de cianuro de cobre con una intensidad de corriente de 2,1 amp/dm<sup>2</sup>, durante 1 - 5 minutos, y a continuación se enjuagan.

Etapa de electrodeposición 2

15. Se electrodeposita un espesor de 0,0127 mm aproximadamente de cobre en un baño de electrodeposición ácido, de sulfato de cobre, brillante, tal como por ejemplo en el siguiente baño.

		<u>Concentración gramos/litro</u>
20.	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	150 - 250
	$H_2SO_4$	30 - 75
	Polipropilenglicol (P.M. promedio 350-750)	0,05 - 0,2

384278



Concentración  
gramos/litro

Acido fenil-disulfuro sulfónico	0,001 - 0,005
Janus Green B	0,001 - 0,01
Temperatura	24 - 29°C
5. Densidad de corriente catódica media	4,2 - 5,3 amps/dm <sup>2</sup>
Agitación con aire	

Etapas de electrodeposición 3

Después de enjuagar, la pieza de trabajo electrodepositada con cobre se electrodeposita ahora en el siguiente baño de electrodeposición ácido, brillante, de cobalto con 0,0127 mm de cobalto.

	Concentración gramos/litro
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	100
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40 - 80 (60 preferida)
15. o-benzoilsulfimida	3
Acido allilsulfónico	0,5 - 2
Acido 2-butinoxi-1,4-dietano-disulfónico	0,1 - 0,2
Temperatura	49 - 52°C
pH - 2,8 - 3,5	Varilla de cátodo, agitación mecánica o con aire
20. Densidad de corriente catódica media	4,2 - 5,3 amps/dm <sup>2</sup>

384278



Etapa de electrodeposición 4

Después de enjuagar la pieza de trabajo electrodepositada con cobalto, se electrodeposita ahora en el siguiente baño de níquel brillante durante 2 minutos para proporcionar

- 5. una lámina de níquel brillante de 0,001524 mm que contiene partículas no conductores, muy finas, densamente codepositadas, en este caso partículas de sílice amorfas, ultrafinas.

		<u>Concentración</u> <u>gramos/litro</u>
	Sílice amorfa ultra-fina (tamaño de partícula 0,02 $\mu$ aproximadamente y tamaño me- dio de partícula de aglome- rados 1,5 a 5 $\mu$ )	30 - 50
10.	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	200 - 250
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30 - 100
	$H_3BO_3$	40 - 50
	o-benzoilsulfimida	1 - 3
	Acido allilsulfónico	0,5 - 2
15.	Acido 2-butinoxi, 4-dietano- disulfónico	0,1 - 0,2
	EDTA	0 - 6
	pH - 3,5 - 5,5	Agitación con aire
	Temperatura	52 - 65°C
	Densidad de corriente catódica	4,2 - 5,3 amps/dm <sup>2</sup>

384278



Etapas de electrodeposición 5

Después de enjuagar, la pieza de trabajo se transfiere a un baño de electrodeposición, ácido de cromo hexavalente, como por ejemplo, el baño convencional indicado a continuación, y se electrodeposita entonces con 0,00254 mm de cromo que será microporoso en virtud de electrodepositarse sobre la superficie de la lámina de níquel que contiene multitudinosa partículas, no conductores, finas, codepositadas.

	<u>Concentración</u> <u>gramos/litro</u>
10. $\text{CrO}_3$	250
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,5 - 2,5
Temperatura	46 - 57°C
Densidad de corriente catódica	21,4 - 32,1 amps/dm <sup>2</sup>

EJEMPLO 2

15. En el ejemplo 1, en lugar del baño de cobalto en la etapa de electrodeposición 3, puede añadirse a este baño 10 - 20 g/l de sulfato o cloruro de níquel para electrodepositar una lámina de aleación cobalto-níquel que contiene más del 70 % de cobalto en peso. Igualmente, en la etapa de electrodeposición 4, pueden añadirse 20 g/l de sulfato o cloruro de cobalto al baño de níquel obteniéndose una lámina de aleación níquel-cobalto con un 20 % en peso, de cobalto, aproximadamente, y no más del 40 % de cobalto aproximadamente. El porcentaje de cobalto que se electrodeposita depende de la temperatura, pH, relación de co-

384278



balto a níquel en el baño y del grado de agitación del baño. En lugar de la sílice ultrafina como partículas dispersadas en el baño de níquel, pueden utilizarse óxido de zirconio muy fino (0,03 a 0,1 micras) o silicato de zirconio (0,05 a 0,1 micras) o

5. silicato de aluminio (0,05 a 0,15 micras) en concentraciones de 0,5 a 2 g/l solos o junto con los hidrogeles de sílice micronizados o sílices precipitadas y cuando se utilizan conjuntamente, incluso una concentración de 20 g/l aproximadamente de los polvos de sílice amorfa proporcionarán una gran codeposición.

10.

EJEMPLO 3  
=====

15.

20.

25.

En el ejemplo 1, los baños pueden ser todos baños de cobalto y se obtienen resultados mejorados de protección contra la corrosión en comparación con el caso en el que las etapas de electrodeposición 3 y 4 son iguales a la etapa 3, que es aquella en la que no están presentes las partículas. Con preferencia, cuando ambos baños son de cobalto, el espesor de cobalto en la etapa 3 es de 0,0203 a 0,0254 mm, y el contenido en azufre es más elevado que en la lámina de cobalto anterior. Por ejemplo, esto puede realizarse empleando pequeñas concentraciones de compuestos orgánicos solubles en el baño que contengan el grupo sulfinato como se indica en la etapa de electrodeposición 3. En lugar de la sílice ultrafina, como partículas dispersadas en los baños de cobalto o aleaciones de elevado contenido en cobalto, pueden utilizarse materiales tales como los descritos en el ejemplo 2.

Debe comprenderse que entre cada etapa de electrodeposición, excepto la transferencia a baños similares como los de la etapa de electrodeposición 3 o la etapa 4, se

384278



utilizan enjuagados, y en algunos casos, después de enjuagar los asientos de cobre o latón de los baños alcalinos, se utilizan con frecuencia unas inmersiones acídicas. Igualmente, puede utilizarse un asiento de níquel bajo la lámina de cobre en lugar de los asientos de cianuro de cobre o latón.

5.

También, en lugar de la lámina de cobre (etapa de electrodeposición 2) a partir de un baño ácido, puede utilizarse una lámina de un baño de cianuro alcalino o pirofosfato alcalino o una lámina de latón de similar espesor. También, puede utilizarse una lámina de níquel, brillante o semibrillante o una lámina de cromo debajo de la lámina de cobalto en lugar de la lámina de cobre. La lámina de cromo puede ser tan fina como

10.

0,00025 mm pero con preferencia tiene un espesor de  $7,6 \times 10^{-4}$  a 0,002 mm como una capa o lámina subyacente. La lámina preferida situada por debajo de la lámina de cobalto o aleación níquel-cobalto de elevado contenido en cobalto, es la lámina de cobre.

15.

Deberá recalarse que el mejor método para la obtención de la lámina de cromo, fina, altamente porosa, del modo más uniforme y consistente (0,0002 a 0,0005 mm de cromo) consiste en la deposición sobre la lámina de níquel (o la lámina de aleación níquel-cobalto de bajo contenido en cobalto) que contiene los polvos no metálicos, muy finos, codepositados densamente como ya se ha descrito, y con este método y con la lámina compuesta ilustrada en los ejemplos 1 y 2, se obtiene la protección óptima del metal base con los espesores de metal especificados. Después de luego, la lámina más gruesa de cobalto o cobre deberá ser incluso una mejora adicional, pero no es necesario, para las exposiciones a la intemperie, utilizar más de 0,0508 mm de cobalto o cobre, y 0,0254 mm aproximadamente de cada uno de ellos deberán normalmente ser el espesor requerido más elevado para una

20.

Deberá recalarse que el mejor método para la obtención de la lámina de cromo, fina, altamente porosa, del modo más uniforme y consistente (0,0002 a 0,0005 mm de cromo) consiste en la deposición sobre la lámina de níquel (o la lámina de aleación níquel-cobalto de bajo contenido en cobalto) que contiene los polvos no metálicos, muy finos, codepositados densamente como ya se ha descrito, y con este método y con la lámina compuesta ilustrada en los ejemplos 1 y 2, se obtiene la protección óptima del metal base con los espesores de metal especificados. Después de luego, la lámina más gruesa de cobalto o cobre deberá ser incluso una mejora adicional, pero no es necesario, para las exposiciones a la intemperie, utilizar más de 0,0508 mm de cobalto o cobre, y 0,0254 mm aproximadamente de cada uno de ellos deberán normalmente ser el espesor requerido más elevado para una

25.

Deberá recalarse que el mejor método para la obtención de la lámina de cromo, fina, altamente porosa, del modo más uniforme y consistente (0,0002 a 0,0005 mm de cromo) consiste en la deposición sobre la lámina de níquel (o la lámina de aleación níquel-cobalto de bajo contenido en cobalto) que contiene los polvos no metálicos, muy finos, codepositados densamente como ya se ha descrito, y con este método y con la lámina compuesta ilustrada en los ejemplos 1 y 2, se obtiene la protección óptima del metal base con los espesores de metal especificados. Después de luego, la lámina más gruesa de cobalto o cobre deberá ser incluso una mejora adicional, pero no es necesario, para las exposiciones a la intemperie, utilizar más de 0,0508 mm de cobalto o cobre, y 0,0254 mm aproximadamente de cada uno de ellos deberán normalmente ser el espesor requerido más elevado para una

30.

Deberá recalarse que el mejor método para la obtención de la lámina de cromo, fina, altamente porosa, del modo más uniforme y consistente (0,0002 a 0,0005 mm de cromo) consiste en la deposición sobre la lámina de níquel (o la lámina de aleación níquel-cobalto de bajo contenido en cobalto) que contiene los polvos no metálicos, muy finos, codepositados densamente como ya se ha descrito, y con este método y con la lámina compuesta ilustrada en los ejemplos 1 y 2, se obtiene la protección óptima del metal base con los espesores de metal especificados. Después de luego, la lámina más gruesa de cobalto o cobre deberá ser incluso una mejora adicional, pero no es necesario, para las exposiciones a la intemperie, utilizar más de 0,0508 mm de cobalto o cobre, y 0,0254 mm aproximadamente de cada uno de ellos deberán normalmente ser el espesor requerido más elevado para una



384278

vera exposición a la intemperie. .

- En algunos casos, puede ser conveniente que la lámina superior de aleación cobalto-niquel que contiene las finas partículas no metálicas, densamente codepositadas, contengan también níquel. Se obtiene una electrodeposición util cuando el contenido en níquel es del 45 % aproximadamente, si bien pueden obtenerse también unos resultados excelentes en el caso de que la lámina contenga solamente 40, 30 o 20 % de níquel, y la capa inferior 90 o 100 % de cobalto. Cuando ambas capas están juntas o tienen un 100 % de cobalto, es preferible, como ya se ha mencionado, que la capa de cobalto subyacente contenga un contenido en sulfuro superior a la capa superior. Esto puede realizarse mediante el empleo en el baño de cobalto de pequeñas concentraciones de sulfinatos orgánicos, solubles en el baño, bisulfito sódico, tiosulfato sódico y con compuestos orgánicos que contengan azufre con una valencia negativa. En lugar de inclusiones de azufre al estado de sulfuro en porcentajes superiores para causar que la capa subyacente de cobalto o de cobalto-niquel, de elevado contenido en cobalto, sea más corroible con respecto a la capa superior de cobalto o lámina de aleación níquel-cobalto, puede también emplearse pequeñas concentraciones de selenito sódico, o de compuestos de telurio, arsénico, antimonio, compuestos fosforosos, peróxidos, etc, solos o en mezclas para formar inclusiones del orden de 0,05 a 0,3 % aproximadamente de sulfuros, selenuros, telurios, etc. En general, el método preferido es con sulfuros debido al fácil control.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

En los baños citados anteriormente, y en general, en los baños de sulfato, cloruro y sulfamato, acídicos, la relación de cobalto a níquel en el baño constituye el factor más importante para determinar el contenido en cobalto de la lá-

384278 6 00



- mina cuando se utilizan los valores de pH, temperatura y agitación con aire indicados anteriormente. El contenido en cobalto es siempre más elevado en la lámina que en baño. De hecho, cuando la concentración de cobalto y níquel son iguales en el baño, la
5. lámina contendrá más del 70 % de cobalto, obteniéndose el porcentaje de cobalto más elevado en las áreas de densidad de corriente inferior y el más pequeño en las áreas de elevada densidad de corriente por factores de 5 a 10 % aproximadamente. Debe comprenderse que en lugar de sales de sulfato o cloruro, pueden utilizarse en los baños sales de sulfamato, fluoborato y bromuro. En
10. los baños de fluoborato, las relaciones de cobalto en el baño a la de en la lámina pueden ser diferentes que en los baños de sulfato o cloruro, debido al efecto tampón del anión de fluoborato.

- Los baños de cobalto brillante pueden ser muy
15. diluidos siendo posible aún la electrodeposición a una elevada densidad de corriente. Por ejemplo, en la etapa de electrodeposición 3, la concentración del cloruro de cobalto puede ser de 75 g/l y, con agitación con aire, es posible electrodepositar a densidades de corriente medias tan elevadas como 8 amp/dm<sup>2</sup>.
20. Igualmente, pueden utilizarse en los baños de cobalto otros abrillantadores de níquel de la clase II conocidos, en lugar de, o con el ácido 2-butinoxil-1,4-dietano-disulfónico, por ejemplo, los grupos sulfónico en estos compuestos pueden ser los grupos hidroxilo, y los abrillantadores conocidos tales como cuaternarios de piridinas, quinolinas e isoquinilinas pueden utilizarse
25. en pequeñas concentraciones con los abrillantadores de la clase I mostrados en los ejemplos. Cuando el baño en la etapa de electrodeposición 4 consiste también en un baño de electrodeposición de cobalto por entero, este puede tener la misma composición de
30. electrolito en el baño que el baño de la etapa de electrodeposi-

384278



- ción 3 o puede ser de diferente composición de baño con respecto al cloruro de cobalto o sulfato de cobalto o ambos, o con respecto a los abrillantadores o concentración de abrillantadores. Debe hacerse la salvedad de que con EDTA, u otros agentes secuestrantes similares, presentes en concentraciones de 1 a 30 g/l, el porcentaje de partículas que se codepositan en la etapa 4 se incrementa muy notablemente y se obtienen unos excelentes resultados de protección contra la corrosión cuando ambas etapas 3 y 4 son de electrodeposición de cobalto totalmente. Por ejemplo si
5. en la etapa 4 se electrodepositan 0,0015 mm de cobalto con el total reemplazamiento del sulfato de níquel por sulfato de cobalto, y si por otra parte la composición total del baño es idéntica y las etapas de electrodeposición 1, 2, 3 y 5 son las mismas que en el ejemplo 1, se obtienen unos excelentes resultados de
10. protección contra la corrosión en los ensayos de CASS y Corrodok-te, incluso con 0,00508 mm, e incluso con 0,00254 mm de cobalto electrodepositados en la etapa 3, en lugar de 0,0127 mm. Esto se cumple incluso cuando el contenido en azufre de las láminas de cobalto son idénticos. En otras palabras, aun cuando se obtiene
15. una mejor protección contra la corrosión en ambientes corrosivos a la intemperie muy severos cuando la capa inferior de cobalto posee un contenido en azufre, al estado de sulfuro, elevado, y también un espesor de 0,02032 a 0,0254 mm, se obtienen sin embargo unos resultados excelentes de protección contra la corro-
20. sión electrodepositando totalmente cobalto en las etapas 3 y 4 incluso con el mismo contenido en sulfuro e incluso con un espesor total de cobalto de 0,0127 mm.
- 25.

El baño de electrodeposición de cromo de la etapa 5 puede tener concentraciones de ácido crómico elevadas, por ejemplo, 325 g/l y correspondientemente concentraciones de

30.

384278



sulfato elevadas para mantener las relaciones de ácido crómico a sulfato alrededor de 130 : 1 hasta 100 : 1. Igualmente, pueden estar presente pequeñas concentraciones de iones silicofluoruros, por ejemplo, 0,2 g/l, y entonces las relaciones de ácido crómico a sulfato pueden ser de 150 : 1, obteniéndose una excelente capa de revestimiento de cromo.

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 dos solicitudes de patente presentadas en Norteamérica con los Nos. Ser. 864.156 de 6 de octubre y Ser. 865.520 de 10 de octubre, ambas de 1969, acogiéndose 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: PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTRODEPOSICION A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS DE UN REVESTIMIENTO METALICO COMPUESTO PROTECTOR CONTRA LA CORROSION, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la electrodeposición a partir de soluciones acuosas de un revestimiento metálico compuesto protector contra la corrosión, incluyendo como capas esenciales tres capas adyacentemente unidas de electrodepositos, caracterizado porque comprende electrodepositar sobre una superficie metálica sólida una capa adherente consistente esencialmente en un metal seleccionado del grupo consistente en lámina de co-

*104*



- balto y lámina de aleación cobalto-niquel con un contenido en cobalto superior al 55 % aproximadamente y con un espesor de 0,0025 mm a 0,0508 mm aproximadamente; y una sobre-capa de un metal elegido del grupo consistente en cobalto, níquel y aleación de
5. níquel-cobalto que tiene un espesor de 0,000508 a 0,00762 mm aproximadamente; y una sobrecapa de lámina de cromo densamente porosa que tiene un espesor de  $1,2 \times 10^{-4}$  a  $1,2 \times 10^{-3}$  mm aproximadamente.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho cromo es densamente poroso en virtud del micro-fisurado como resultado de su composición de baño.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho cromo es densamente poroso en virtud de la micro-porosidad resultante de su deposición sobre el metal seleccionado del grupo consistente en cobalto, níquel y aleación níquel-cobalto que contiene como mínimo 50 % de níquel aproximadamente, conteniendo dicho metal partículas finas, no metálicas, densamente codepositadas.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa inferior consistente en un metal seleccionado del grupo consistente en cobalto y aleación de cobalto-níquel, que contiene más del 55 % de cobalto aproximadamente, se electrodeposita sobre una subcapa de metal seleccionado del grupo consistente, esencialmente, en cobre, latón, bronce y níquel de un espesor de 0,0005 a 0,0254 mm aproximadamente.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho cromo es densamente poroso en virtud del micro-fisurado como resultado de la electrodeposición de cromo sobre la parte superior de un metal áltamente sometido a tensión y micro-fisurado elegido del grupo consistente en cobalto, níquel y níquel-cobalto que tiene un espesor de 0,00050 a 0,0076
- 30.

*Refi.*

384278



mm aproximadamente.

- 6.- Procedimiento para la electrodeposición a partir de soluciones acuosas de un revestimiento metálico compuesto protector contra la corrosión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 6 OCT. 1970

THE UOYLITE CORPORATION

GOMEZ ACEBO Y MODEJ  
S. S. Firmado: F. Hernández Ruiz

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name of the signatory. The signature is highly cursive and loops around the typed text.

A small, handwritten mark or signature located in the bottom left corner of the page. It appears to be a stylized letter or symbol.

POOR  
QUALITY