



384483

SECCION	
CLASIFICACION	
CLASE	623
SUBCLASE	f

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "UN METODO DE ELECTRODEPOSICION SOBRE UNA BASE METALICA DE UNA CAPA DE RECUBRIMIENTO DE NIQUELCROMO RESISTENTE A LA CORROSION", a favor de la firma italiana A.I.C. APPROVVIGIONAMENTI INDUSTRIALI CHIMICI S.p.A., residente en TURIN (Italia) - Strada Pianezza 313.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un método de electrorecubrimiento para obtener depósitos decorativos de níquel-cromo, que son de resistencia elevada a la corrosión.

5. Es conocido que con objeto de obtener una elevada resistencia a la corrosión, una capa de cromo depositada sobre una capa de níquel brillante debe presentar micro-grietas o micro-porosidades tal como para dejar parcialmente descubierta la capa inferior de níquel.
10. Los métodos previamente utilizados para formar



384483

tales micro-grietas o micro-porosidades tienen varias desventajas.

- Uno de tales métodos entraña el depósito de cromo con un grosor perceptiblemente mayor que el depositado usualmente en recubrimiento decorativo de cromo. Esto conduce a
5. un consumo incrementado de anhídrido crómico caro y a una longitud de tiempo incrementada (por un factor de más de 5) para la electrodeposición. Además, las grietas resultantes son escasas, o incluso ausentes, en partes de la pieza a
10. trabajar más alejadas del anodo del baño electrolítico, y por consiguiente la pieza a trabajar acabada tiene una resistencia no uniforme a la corrosión.

- Otro método conocido para obtener un depósito microporoso de cromo consiste en depositar, después de una primera capa de níquel brillante, una segunda capa de níquel de un baño que contiene partículas sólidas en suspensión en la forma de polvo de fino de un material inerte no conductor.
15. Estas partículas se mantienen en suspensión en el baño por medios mecánicos (usualmente por la inyección de aire en el baño) y se encastran en la capa de níquel que se está depositando; teniendo en cuenta su baja conductividad, las partículas previenen el que sea depositada uniformemente, una
20. capa subsiguiente de cromo electrodepositada sobre la pieza de trabajo, dejando con ello áreas no cubiertas. Ejemplos
25. de materiales inertes apropiados para suspensión en el baño son los siguientes: vidrio pulverizado, sílice, sulfato de bario y óxido de circonio.

384483



Entre las desventajas prácticas de este método están las siguientes: se utilizan cantidades considerables del material inerte, resultante de la presencia de depósitos fangosos en el baño con ensuciado consiguiente de las toberas de inyección de aire; el baño electrolítico requiere renovación frecuente a causa de la acumulación del material inerte después de una cierta longitud de tiempo; existe un peligro de rugosidad de las superficies de las piezas de trabajo, y se atenúa la brillantez final del depósito.

10. Estas invención proporciona un método de electrodeposición que hace posible formar depósitos de cromo microporosos sustancialmente sin las desventajas arriba mencionadas de los métodos conocidos.

15. Se ha encontrado en efecto que se confiere una resistencia muy elevada a la corrosión al depósito de níquel-cromo mediante la adición al baño de níquel, esto es, antes de que la pieza de trabajo sea tratada en el baño de cromo, de pequeñas cantidades de iones de cianuro o tiocianuro complejos. Ejemplos de tales aditivos apropiados son:

20. nitroso pentaciano de hierro (III), carbonil pentaciano de hierro (II), hexaciano de cobalto (II), tetraciano de platino (II) (III), tetraciano de platino (II) (III), hexaciano de hierro (II) (III), hexaciano de manganeso (II) (III), ciano de cobre (I) (II), hexaciano de iridio (III),

25. hexaciano de rutenio (II), nitroso pentaciano de rutenio (III), los hexacianatos de rodio (III), tetraciano y tetratiociano de paladio (II), hexatiociano de platino (IV),

384483



y tetraciano de níquel (II).

El depósito subsiguiente de cromo se forma con una estructura microporosa extremadamente fina cuando se utiliza este procedimiento.

5. La capa conteniendo níquel producida en presencia, en el baño de electrorecubrimiento, de los cianuros o tiocianuros de metal complejo, se refiere aquí como la capa de "níquel aditiva".

10. Por consiguiente, de acuerdo con la invención se prevé un método de electrorecubrimiento sobre una base metálica de una capa de recubrimiento de níquel-cromo resistente a la corrosión, en donde, antes de una etapa final de recubrimiento de plomo, se electrodeposita una capa conteniendo níquel aditivo en presencia de un cianuro o tiocianuro de metal complejo soluble en un baño de níquel.

15. Puede electrodepositarse una capa de cobre o de níquel antes de la capa de níquel aditivo, o la capa de níquel aditivo puede depositarse directamente sobre la base metálica. Entre los metales apropiados para el electrorecubrimiento por el método de la invención están las aleaciones de aluminio, cinc, cobre y magnesio.

20. El mecanismo por el cual se forman porosidades en la capa final de cromo no está claro. Sin embargo, se supone que la capa de níquel aditivo está micro bien perforada y
25. que esto conduce a la microporosidad del depósito de cromo a causa de la pobre penetración del baño de recubrimiento de plomo. Es de observar en cualquier caso que el uso de

384483



pequeñas cantidades de los aditivos especificados produce el efecto característico de microporosidad de la capa de cromo. Se ha establecido en efecto que el uso de cantidades del orden 0,1 a 10 gramos/litro de los compuestos referidos, conduce, en el recubrimiento de cromo final, a un número de poros en exceso de  $10^6/\text{cm}^2$ .

Otra ventaja del método de acuerdo con la invención es la vida insustancialmente ilimitada del baño. No muestra el fenómeno de hidratación de los complejos de cianuro y tiociano y por consiguiente de gelificación con densenso progresivo de la calidad de los baños, que conduciría a la larga a una adhesión perjudicial entre el níquel y el cromo y haría necesario cambiar el baño.

Se ha observado que la resistencia a la corrosión del cromo y el níquel electrodepositados es máxima cuando la capa fina conteniendo níquel se deposita como una capa intermedia después de una capa de níquel brillante o lisa y antes del cromado. Con un espesor de esta capa intermedia de solamente 0.1 micras es observable el efecto positivo de la capa conteniendo níquel. Con objeto de obtener los mejores resultados, es sin embargo deseable tener un grosor de 1 a 3 micras; un grosor mayor no mejora la resistencia a la corrosión, y no afecta el pulimento del depósito.

La presencia de los iones complejos en el baño de electrodeposición confiere a la deposición una resistencia excepcional a la corrosión. El gran número de poros, su finura extrema y la uniformidad de su distribución son



384483

- las causas de la elevada resistencia a la corrosión de los materiales ferrosos o de aleación ligera tratados. El número de poros por unidad de área superficial está solamente influenciada ligeramente por la densidad de flujo y, por consiguiente, de la forma de la pieza. Además, se evita el peligro de opacidad o de rugosidad actual de la electrodeposición en partes cóncavas de la pieza.
- 5.

- Una ventaja ulterior del método de acuerdo con esta invención es el método sencillo de utilizar el baño de níquel intermedio que no precisa de ninguna atención especial; asimismo, la dosificación del aditivo es extremadamente sencilla ya que es una materia fácil, en cualquier instante, determinar la concentración de aditivo por medida de la absorción óptica en la región visible del espectro por medio de un calorímetro espectrofotométrico, por ejemplo del tipo Nausch and Lomb, como se describirá a continuación. El núcleo de acuerdo con la invención se especificará ahora en detalle ulterior con referencia a unos pocos ejemplos de operación práctica y no limitativos, dados meramente por vía de ejemplo, y con referencia a dibujo anexo, que ilustra una curva de absorción para determinar la concentración del aditivo.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 1

- Un objeto realizado en zamack, aleación de cinc y aluminio, revestido con una capa de cobre de un grosor de 30 micras se situa en un baño para producir recubrimiento de níquel pulido y se agita por medio de inyección de aire. La
- 25.



384483

electrodeposición se efectua bajo las condiciones siguientes: densidad de corriente 4 A/dm<sup>2</sup>; temperatura 60°C; duración de tratamiento 20 minutos; la composición del baño es como sigue:

- 5. Ni SO<sub>4</sub> . 7 H<sub>2</sub>O .....200-300 g/l
- Ni Cl<sub>2</sub> . 6 H<sub>2</sub>O .....40 - 60 g/l
- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> .....40 - 50 g/l
- O-Benzoil-sulfonimida.....2 - 6 g/l
- 1,4-Butadiol.....150 mg/l
- 10. Potasio hexaciano de cobalto (III)..0.2 g/l

Después del cromado, con el grosor usual de 0,25 micras, la resistencia a la corrosión del objeto es mayor que la de un objeto que ha sufrido el mismo tratamiento sin la adición del potasio hexaciano de cobalto (III).

- 15. La medida de la concentración del aditivo potasio hexaciano de cobalto (III) se efectua en cualquier momento al tomar una pequeña muestra del baño, enfriándola a la temperatura ambiente y midiendo la absorción en un calorímetro espectrofotométrica de Bausch and Lomb a una longitud de onda
- 20. = 475 milimicras que corresponde a la absorción máxima en un baño de níquel. El valor de absorción se relaciona luego con la concentración utilizando una curva de calibración tal como por ejemplo, la mostrada en el dibujo, en la que la abscisa da la concentración en gramos/litro de hexaciano de
- 25. cobalto (III) y la ordenada da el valor medido en la absorción.



384483

Ejemplo 2

5. Un objeto de aleación de zamack se reviste con una capa de cobre de un grosor de 30 micras y luego se deposita níquel con un grosor de 19 micras en un baño de electrodeposición ordinario. El objeto revestido de níquel se inmerge luego, sin lavado intermedio, en un baño de níquel brillante de una composición similar a la dada en el ejemplo número 1, pero conteniendo 0,2 gramos/litro de hexaciano de cobalto (III). En este baño, el objeto se electrorecubre durante un período de 1 minuto, de forma que se obtenga una segunda capa de electrorecubrimiento de níquel de un grosor de aproximadamente 0,8 micras, siendo la temperatura de la electrodeposición de 60°C. y la densidad de corriente de 4 A/dm<sup>2</sup>.

10. Después del recubrimiento de cobre subsiguiente, la resistencia a la corrosión se ha encontrado mejorada en comparación con un objeto que ha tenido los mismos, tratamientos que los descritos en el ejemplo número 1, sin la deposición de capa de níquel aditivo.

15. Ejemplo 3

20. Un objeto de hierro recubierto de cobre cubierto con una capa de cobre de un grosor de 8 micras se recubre en un baño de níquel brillante con una capa de níquel de un grosor de 15 micras; sin lavado intermedio, se inmerge luego el objeto en un segundo baño de la composición siguiente.

25.



384483

- |     |   |          |
|-----|---|----------|
|     | $\text{Ni SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$   | 300 g/l  |
|     | $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   | 60 g/l   |
|     | $\text{H}_3\text{BO}_3$   | 40 g/l   |
|     | Naftalentrissulfonato de sodio  | 6 g/l    |
| 5.  | 1,4-Butadiol  | 180 mg/l |
|     | Potasio tetraciano de platino (II).   | 0.3 g/l  |
|     | Densidad de corriente: 4 A/dm <sup>2</sup> ;  |          |
|     | pH = 4-5  |          |
|     | Duración del tratamiento 2 minutos  |          |
| 10. | Tras cromado normal con una densidad de corriente de 20 A/dm <sup>2</sup> , la resistencia resultante a la corrosión en comparación con la de un objeto que ha sufrido los mismos tratamientos, pero sin la deposición de capa de níquel aditivo, es claramente mejorada. |          |
| 15. | <u>Ejemplo 4</u>  |          |
|     | Un objeto de material ferroso, tras los tratamientos preliminares usuales, se trata durante 16 minutos en un baño de níquel semibrillante del tipo exento de azufre, luego se inmerge directamente en un baño de níquel   |          |
| 20. | compuesto con lo siguiente:   |          |
|     | 30 <sup>0</sup> gramos/litro de sulfato de níquel   |          |
|     | 60 gramos/litro de cloruro de níquel  |          |
|     | 40 gramos/litro $\text{H}_3\text{BO}_3$   |          |
|     | 1 gramo/litro de alkyridinsulfonato sódico  |          |
| 25. | 6 gramos/litro de naftalentrissulfato sódico  |          |
|     | 0,1 - 0,4 gramos/litro de potasio hexaciano de hierro (II).   |          |



384483

- y se deposita sobre él una capa de níquel de un grosor de 7 micras a una densidad de corriente de  $3 \text{ A/dm}^2$  y a una temperatura de  $55^\circ\text{C}$ . Trás el cromado en el baño de recubrimiento de cromo usual que contiene ácido sulfúrico o un baño de recubrimiento de cromo autoregulado, la resistencia del objeto a la corrosión es claramente superior a la de un objeto que ha sufrido los mismos tratamientos pero sin la deposición de la capa de níquel aditivo.
- 5.

Ejemplo 5

10. Un objeto de material ferroso o de zamack tras revestimiento con una capa de cobre o una capa de níquel, del grosor y características usuales, se inmerge directamente en un baño de níquel brillante de la composición siguiente:

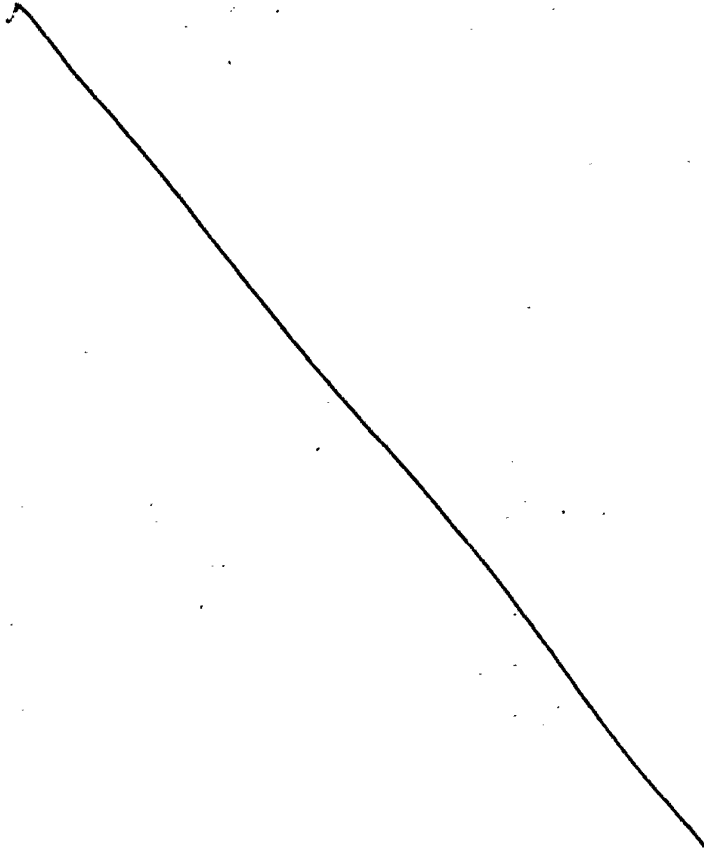
15.	$\text{Ni SO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	200-300 g/l
	$\text{Ni Cl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	40- 60 g/l
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	40- 50 g/l
	1,4 Butadiol	80-120 mg/l
	Naftalentrissulfonato sódico	1 - 2 g/l
20.	Metabencendisulfonato sódico	3 - 4 g/l
	Potasio hexaciano de hierro (III)	0.1 - 0.4 g/l
	Temperatura	$45^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$
	Densidad de corriente	$3 - 4 \text{ A/dm}^2$
	pH	4 - 5
25.	Duración de tratamiento	1 - 3'



384483

Trás el cromado, la resistencia a la corrosión del objeto es claramente superior a la de un objeto que ha sufrido los mismos tratamientos pero sin la deposición de la capa de níquel aditivo.

= . =





384483

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 53.695 A/69 del 15 de Octubre de 1.969.

5. 1.- Un método de electrodeposición sobre una base metálica de una capa de recubrimiento de niquelcromo resistente a la corrosión, caracterizado en que, antes de una fase final de recubrimiento de cromo, se electro-deposita una capa aditiva conteniendo níquel en presencia de cianuro o tiocianuro de metal complejo soluble en un baño de níquel.
10. 2.- Un método, según la reivindicación 1, caracterizado en que la concentración del cianuro o tiocianuro complejo es de 0,1 a 10 g por litro.
15. 3.- Un método, según la reivindicación 1 o 2, caracterizado en que la tapa de níquel aditiva se deposita sobre una capa previamente electrodepositada de cobre o níquel.

384483



4.- Un método, según la reivindicación 1 o 2, caracterizado en que la capa aditiva de níquel se deposita directamente sobre la base metálica.

5. 5.- Un método, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el cianuro o tiocianuro complejo se elige a partir de sales de nitrosopentaciano de hierro (III), carbonilpentaciano de hierro (II), hexaciano de cobalto (II), tetraciano y tetratiociano de platino (II) y (III), hexaciano de hierro (II) y (III), hexaciano de manganeso (II) y (III), cianuro de cobre (I) y (II), hexaciano de iridio (III), hexaciano de rutenio (II), nitroso pentaciano de rutenio (III), hexaciano de rodio (III), tetraciano de paladio (II), tetratiociano de paladio (II), hexatiociano de platino (IV) y tetraciano de níquel (II).

20. 6.- Un método, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la base metálica comprende una aleación basada en aluminio-cobalto-cobre o magnesio.

7.- Un método de electrodeposición sobre una base metálica de una capa de recubrimiento de níquel-cromo resistente a la corrosión.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y

= 14 =



384483

acompañadas de una lámina de gráficos.

Madrid, a 14 de Octubre de 1970

p.a.

~~JAMIE BRENDA~~  
P. B.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ

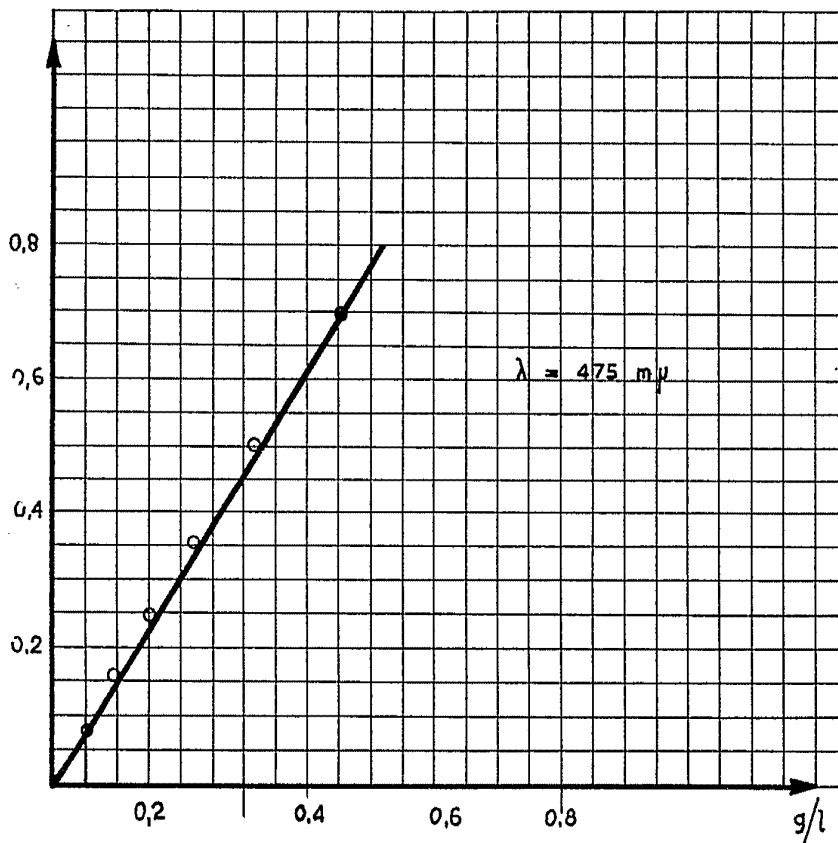
mpc.





70. 3309 - B

301



Madrid, a 14 OCT. 1970

p.a.

JUAN CARLOS RODRIGUEZ  
F. I. C. S. P. A.