

9478

28



404101

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	_____
SUBCLASE	_____

P.- 51.296

'Patentiometric Control  
of Colouring'  
PC 5710

MEMORIA DESCRIPTIVA para solicitar

PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

Int. Cl.: e 25 D

entidad británica

establecida en Thames House, Millbank, Londres. Inglaterra.

por: "UN METODO DE CONTROLAR LA COLORACION DE LA SUPERFICIE  
DE UNA ALEACION QUE CONTIENE CROMO"  
(Clase Internacional C23b)

28



# 404101

Esta invención se refiere a la coloración de acero inoxidable y de otras aleaciones resistentes a la corrosión que contienen cromo, que tienen una base de uno o más de los metales hierro, cobalto y níquel, por simple inmersión en disoluciones acuosas de ácido crómico y ácido sulfúrico, con o sin otras adiciones tales como sulfato manganeso, por ejemplo tal como se describe y reivindica en las Memorias descriptivas de las Patentes Británicas Nos.

1.122.172 y 1.122.173 de la firma solicitante. En estos procedimientos se producen sucesivamente diferentes colores sobre la superficie del metal a medida que continúa el procedimiento, dependiendo la gama de colores de la composición de la aleación, Así, con aceros de níquel-cromo austeníticos y aceros de cromo ferríticos, la gama de colores es típicamente azul-oro-magenta-verde, mientras que con aceros martensíticos sólo se obtiene una gama limitada de colores oscuros.

Cualquiera que sea la gama de colores, en la práctica se encuentra que es difícil producir un color dado con reproductibilidad bajo cualesquiera condiciones dadas, ya que no sólo cambia el color con la duración de la inmersión del metal en la disolución, sino que también se encuentra que, para cualquier color dado que ha de producirse, el tiempo varía bajo condiciones aparentemente inalteradas. A causa de la intensa coloración de las propias disoluciones colorantes, no puede realizarse el control visual del procedimiento de colo-

23.7.72  
FC

25.00  
404101



ración.

Se ha encontrado ahora que el procedimiento puede controlarse de modo que se obtenga una reproducibilidad de color deseada, haciendo uso de la diferencia de potencial entre la superficie del metal que está siendo recubierto y un electrodo de referencia. Esta diferencia de potencial se denominará, por conveniencia, potencial del metal.

Más particularmente, se ha encontrado que, después que el metal es sumergido en la disolución colorante, el metal se hace cada vez más electropositivo, de modo que el potencial del metal, cuando se mide frente a un electrodo de referencia menos electropositivo, tal como un electrodo de calomelanos saturado o un electrodo de sulfato mercurioso, empieza a aumentar. No obstante, la coloración no comienza repentinamente, sino sólo después de un período de tiempo que puede ser desde unos minutos hasta media hora o más, y parece tener la naturaleza de un período de inducción. Inmediatamente antes de que empiece a formarse sobre la superficie del metal la película que es responsable de la aparición del color, el potencial o la velocidad de cambio del potencial con el tiempo pasa por un mínimo. El potencial al que esto sucede se denominará, por conveniencia, potencial de inflexión, ya que una gráfica del potencial del metal frente al tiempo muestra general-

23.7.72  
FC

404101



mente un punto de inflexión en este momento. En muchos casos, la velocidad de cambio del potencial desciende a cero, y el potencial puede incluso permanecer constante durante varios minutos, dando una parte horizontal en la curva de potencial-

5 -tiempo.

A medida que transcurre la coloración a través de la gama de colores característica del metal que está siendo coloreado, el potencial continúa aumentando, alcanzado un máximo, denominado por conveniencia potencial de acabado, cuando es completo el proceso de coloración.

10 El potencial desciende de nuevo unos milivoltios hasta un valor sustancialmente constante. Si el metal se deja permanecer en la disolución hasta que se alcanza este punto, se encuentra que la película superficial ha sido deteriorada y se hace

15 pulverulenta, y ha tenido lugar una corrosión intensa de la superficie del metal. Para el acero inoxidable, la diferencia entre los potenciales de inflexión y de acabado está comprendida generalmente entre 25 y 35 milivoltios.

En la Figura 1 de los dibujos se muestran

20 tres curvas típicas, en las que se observa la variación, con el tiempo, del potencial de tres probetas de acero inoxidable de 18% de Cr-8% de Ni, medido frente a un electrodo de calomelanos saturado. La curva 1 se refiere a una probeta que ha sido electropulida antes de la inmersión; la Curva 2 a una pro-

25 beta que había sido expuesta a la atmósfera, y la Curva 3 a una

404101



5 probeta que habia sido oxidada térmicamente. El potencial de inflexión se define por el mínimo (A 1) en la curva 1, y el punto de inflexión (A 2, A 3) en las curvas 2 y 3. Aunque la forma de las curvas difiere, y pueden variar los valores del potencial de inflexión y el potencial de acabado con respecto al electrodo de referencia, la diferencia entre los valores del potencial de inflexión y del potencial de acabado es la misma para cada probeta. Entre el potencial de inflexión y el potencial de acabado, el potencial del metal se hace

10 progresivamente más positivo a medida que transcurre la coloración, y para una combinación dada de metal, disolución colorante y temperatura, la elevación de potencial desde el potencial de inflexión hasta la aparición de cualquier colorado es constante.

15 Haciendo uso de estos descubrimientos, según la invención, en cualquier sistema dado se determina primero el cambio de potencial desde el potencial de inflexión hasta la formación del color deseado, usando una probeta de ensayo del metal que ha de ser recubierto. Después, durante el

20 recubrimiento de otras probetas, su potencial es controlado, y son retiradas de la disolución cuando ha ocurrido este cambio de potencial previamente determinado.

25 El electrodo de referencia puede ser un electrodo de calomelanos o cualquier electrodo de referencia normal conocido, con un puente que es químicamente estable

404101



en contacto con la disolución colorante, tal como el sistema mercurio/sulfato mercurioso/ácido sulfúrico 5 molar, pero por simplicidad se prefiere usar un electrodo de referencia que consta de una pieza de lámina de platino sumergida en la disolución colorante. El electrodo puede ser, menos preferiblemente, de titanio. También puede usarse convenientemente como electrodo de referencia una parte del metal que está siendo coloreado que ha pasado del potencial de acabado, y ha alcanzado un potencial estable, aunque estos electrodos están expuestos a variaciones de potencial de aproximadamente 1 milivoltio, y a una corrosión intensa.

Se observará que, aunque el potencial del acero inoxidable es más positivo que el de un electrodo de calomelanos saturado, el potencial de un electrodo de platino es aproximadamente 150 milivoltios más positivo que el del acero inoxidable, de modo que cuando se usa este electrodo de referencia, el potencial del metal, que se ha definido anteriormente, disminuye a medida que el metal se hace más positivo, y las curvas mostradas en la Figura 1 se invertirán. Sea cual fuera el electrodo de referencia que se use, es extremadamente importante, al medir la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y la muestra que está siendo coloreada, usar un voltímetro de una impedancia tan elevada, por ej. de más de  $10^{10} \Omega$ , que haya un paso de corriente despreciable, ya que incluso una pequeña corriente afecta

404101



al color de la película que se está formando sobre el metal.

Se dará ahora un ejemplo del uso de la invención para controlar la coloración de acero inoxidable.

5 Una probeta que constaba de una lámina de acero inoxidable del Tipo 304 fue sumergida en una disolución acuosa que contenía 250 g/l de ácido crómico, calculado como  $\text{CrO}_3$ , y 500 g/l de ácido sulfúrico, a una temperatura de 70°C. La diferencia de potencial entre la probeta y  
10 un electrodo de referencia de platino sumergido en la disolución fue medida en un voltímetro digital de alta impedancia, a medida que continuaba el procedimiento de coloración. Las diferencias de potencial observadas fueron representadas gráficamente frente al tiempo, dando la curva que se muestra  
15 en la Figura 2 de los dibujos. Como se ha dicho anteriormente, ésta está invertida con relación a la Figura 1, y muestra claramente el potencial de inflexión en A y el potencial de acabado en B.

Al mismo tiempo se observaron los colores  
20 producidos sobre la superficie del acero inoxidable, y éstos se indican también en el dibujo. Se observará que a un potencial de 6 a 8 mV por debajo del punto A se produce una gama de colores azules, de 11 a 14 mV una gama de colores dorados, y a 15 mV magenta y a 17 mV verde pavo real.

404101



Sustituyendo la primera pieza de acero por otra probeta similar, y sumergiéndola hasta que hubieron tenido lugar los cambios de potencial indicados a partir del nivel del punto A, se encontró que los colores producidos  
5 eran los predichos, aunque la diferencia de potencial real entre la superficie del metal y el electrodo de referencia correspondiente al punto A no era exactamente la misma en los dos casos.

La forma de la grafica no depende del electrodo  
10 de referencia, pero con un cambio de electrodo la totalidad de la curva puede trasladarse en conjunto hacia arriba o hacia abajo de la escala de ordenadas, o puede invertirse como se ha explicado anteriormente, aunque el cambio de potencial desde el nivel del punto A permanece el mismo  
15 para la producción de un color dado. Los pequeños cambios en la composición y la temperatura de trabajo de una disolución, tales como los que puede ocurrir en su uso de un día para otro, tienen poco o ningún efecto en el cambio de potencial asociado, con un color dado, pero la  
20 forma de la curva puede variar considerablemente con tales cambios.

Los colores obtenidos cerca del extremo de la gama de colores, es decir próximos al potencial de acabado (punto B) adolecen de una reproductibilidad deficiente, ya que  
25 el color cambia más rápidamente a medida que aumenta el po

404101



tencial por encima del potencial de inflexión (punto A). Además, la película empieza a romperse a medida que se aproxima el potencial de acabado, con el resultado que se obtiene un producto inferior.

5 Al poner en práctica la invención es conveniente registrar continuamente el potencial del metal por medio de un registrador gráfico conectado con el voltímetro. El potencial de inflexión puede ser determinado entonces visualmente en el gráfico registrado en papel. El potencial de  
10 inflexión puede ser determinado también directamente por medio de un voltímetro de velocidad de cambio adecuada.

Si la inflexión en el cambio del potencial con el tiempo es confusa o poco neta, puede ser ventajoso someter el metal a un tratamiento para separar la  
15 película superficial, por ejemplo un tratamiento anódico en un electrolito ácido, por ejemplo ácido sulfúrico diluido, antes de comenzar el proceso de coloración.

Hablando en líneas generales, los metales que contienen cromo que pueden ser coloreados según la presen-  
20 te invención incluyen tanto los aceros inoxidables que contienen cromo como las aleaciones resistentes a la corrosión que contienen cromo, distintas del acero, sobre las que puede formarse películas y ser después endurecidas satisfactoriamente catódicamente. Estas aleaciones contienen usualmente al menos aproximadamente 12,5% en peso de cromo, e incluyen aleaciones, ba  
25

404101



sadas en hierro, de níquel-cromo-molibdeno, tales como una  
aleación que contiene 37% de níquel, 18% de cromo, 5% de mo-  
libdeno, 1,2% de titanio y 1,2% de aluminio; las aleaciones  
basadas en cobalto, tales como las que contienen 21% de cro-  
5 mo, 21% de níquel y 13% de molibdeno; y las aleaciones de  
níquel-cromo, tales como una aleación que contiene 30% de  
cromo y 1% de titanio, siendo el resto níquel. Para los fi-  
nes de esta Memoria descriptiva y las reivindicaciones, los  
aceros inoxidables incluyen las aleaciones a base de hierro  
10 que contienen más de aproximadamente 11% y hasta aproxima-  
mente 30% de cromo.

Si la conexión eléctrica entre el me-  
tal que está siendo coloreado y el voltímetro está expuesta  
a la acción de la disolución de coloración, tiene que ser  
15 naturalmente de la misma composición que el metal que está  
siendo coloreado, y ni ella ni el soporte que sujeta a la  
probeta han de llevar una película de color producida por  
el procedimiento, ya que ello falsificaría el potencial ob-  
servado. Si se colorean simultáneamente en un baño varios ar-  
20 tículos del mismo material y estado superficial, pueden es-  
tar conectados con conductores limpios de la misma composi-  
ción, por ej. un soporte común, y entonces sólo es necesario  
controlar el potencial de todo el conjunto de piezas.

Se ha comprobado que, en algunas diso-  
25 luciones colorantes recientemente preparadas de ácido crómi-

404101



co/ácido sulfúrico, la relación entre el potencial y el tiempo puede no ser tan uniforme como en los dibujos anexos. Por lo tanto, al poner en práctica la invención es deseable "rodar" el baño de coloración coloreando probetas de recortes o chatarra de metal, o por electrolisis con corriente continua, hasta que se obtiene una curva uniforme.

La presente solicitud que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña, el 22 de Junio de 1.971, bajo el número 29229/71 y el 18 de Abril de 1.972, bajo el número 17940/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

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

23.7.72  
FC

404101



1.- Un método de controlar la coloración de la superficie de una aleación que contiene cromo por inmersión en una disolución acuosa de ácidos crómico y sulfúrico, que comprende controlar la diferencia de potencial entre la superficie de la aleación que está siendo coloreada y un electrodo de referencia, y retirar la aleación de la disolución cuando esta diferencia de potencial ha cambiado desde el potencial de inflexión, que se ha definido en la Memoria, en una cantidad previamente determinada asociada con el color deseado.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el electrodo de referencia consta de un electrodo de platino o de titanio sumergido en la disolución colorante.

3.- Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, aplicado a la coloración de acero inoxidable que contiene cromo.

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la diferencia de potencial entre la superficie de la aleación y el electrodo de referencia es registrada continuamente.

5.- UN METODO DE CONTROLAR LA COLORACION DE LA SUPERFICIE DE UNA ALEACION QUE CONTIENE CROMO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan



404101



y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 28 JUL. 1972

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder.

23.7.72 FC

- 13 -

404101

404101

28 JUL 1952

Fig. 2.

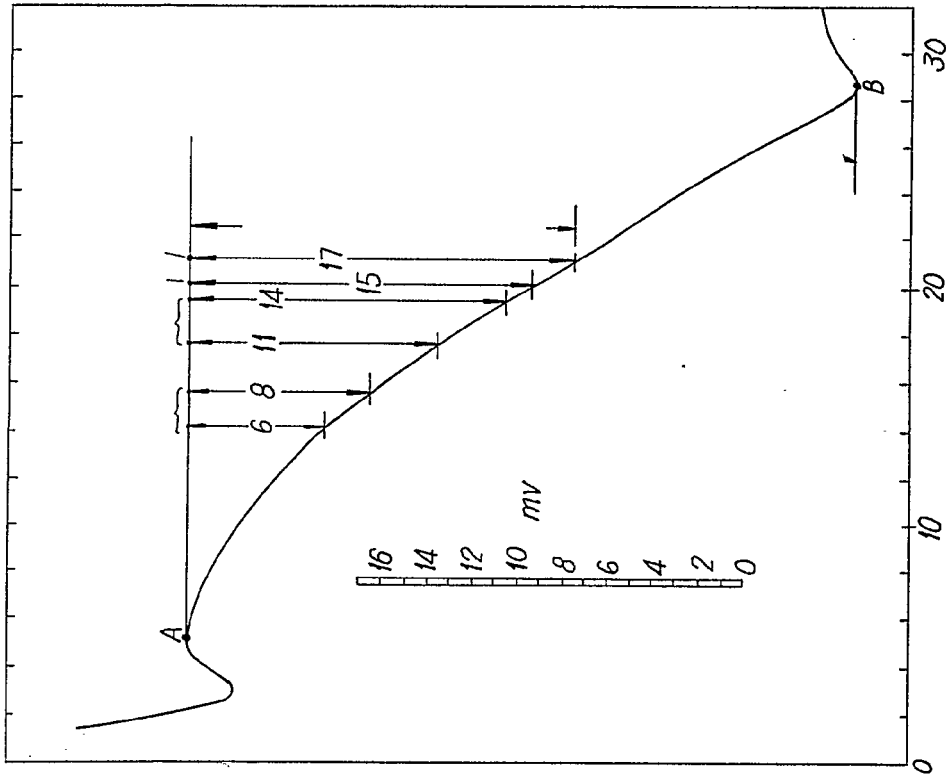
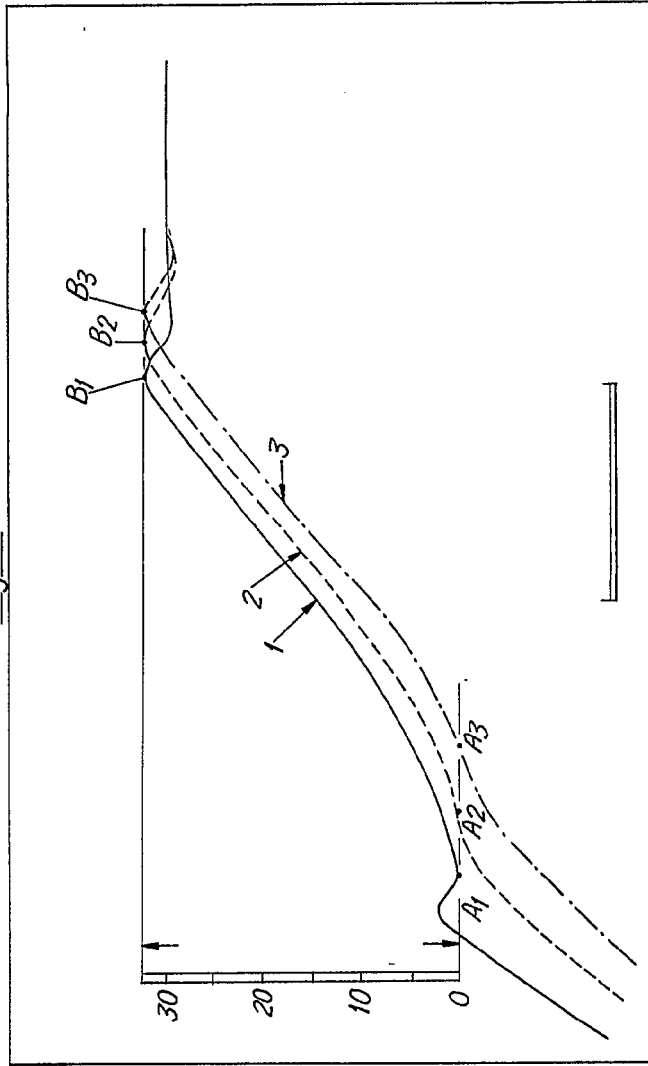


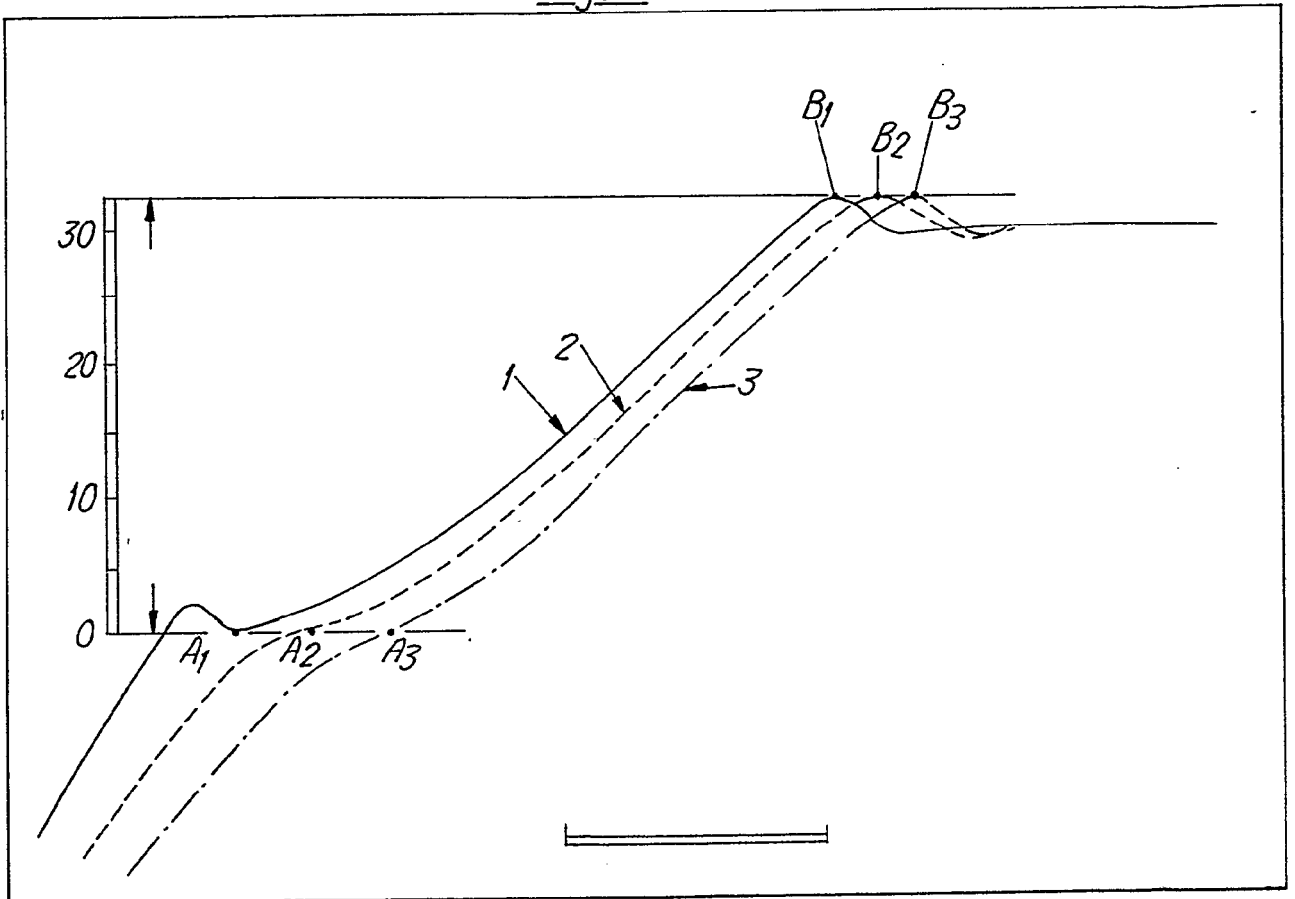
Fig. 1.



Alfredo de Eizaburu  
Prof. Física

404101

Fig. 1.

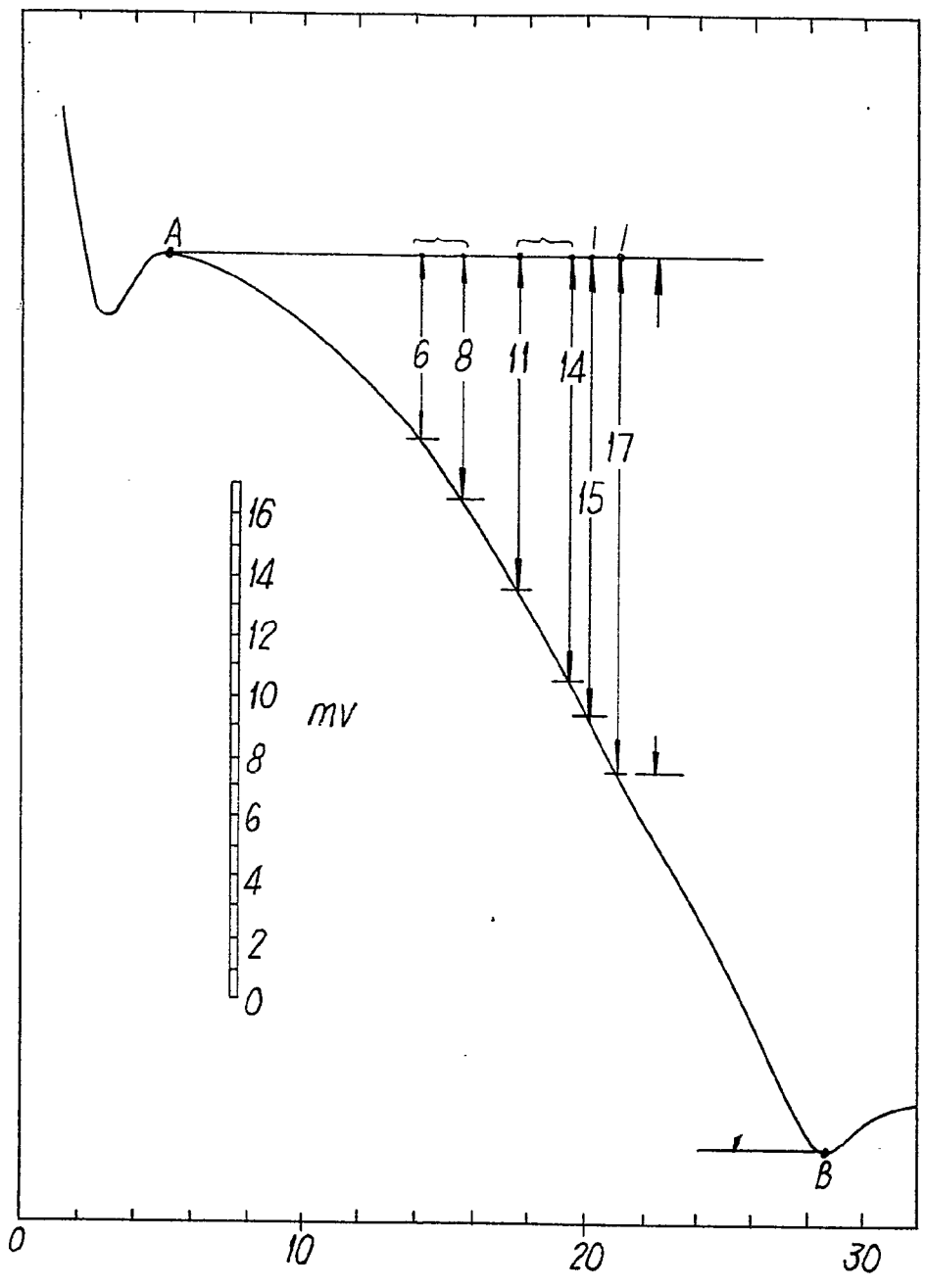


404101



Fig. 2.

20 JUL 1962



Alberto de Ezaburu  
Per Poder.