

413836
413836



P.- 54.174

"Control of Electrolytic
Colouring" - PC 5725

F-C-6-5-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C 25 b

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad británica

con domicilio en Thames House, Millbank, Londres, S.W.1.,
Inglaterra.

por: "UN METODO PARA TRATAR LA SUPERFICIE DE UNA ALEACION
QUE CONTIENE CROMO RESISTENTE A LA CORROSION"
(Clase Internacional C23b)

15.6.73

- 1 -

413836



La presente invención se refiere a la colorea-
ción de una aleación que contiene cromo, resistente a la
corrosión, tal como acero inoxidable, y que tiene, por
ejemplo, una base de uno o más de los elementos hierro,
5 cobalto y níquel, mediante soluciones acuosas consisten-
tes esencialmente en ácido crómico y ácido sulfúrico, con
o sin otras adiciones tales como, por ejemplo, sulfato
manganoso.

Es sabido, por ejemplo por el trabajo de C. E.
10 Naylor ("Plating", (Revestimiento electrolítico) 1.950,
páginas 153 y siguientes), que la formación de películas
coloreadas sobre superficies de acero inoxidable, por
inmersión del acero en una solución coloreadora de ácido
sulfúrico y dicromato sódico, puede ser acelerada hacien-
15 do pasar una corriente continua entre el acero como ánodo
y un cátodo de plomo, que puede ser convenientemente el
revestimiento de plomo del depósito que contiene la solu-
ción. A medida que continúa la electrolisis, el color ob-
tenido avanza por la secuencia marrón, azul, amarillo,
20 púrpura-rojizo, púrpura oscuro, verde. El color obtenido
depende de la duración de la electrolisis, pero los in-
tentos de controlar el color de la película por este me-
dio no han resultado ser satisfactorios, debido a que el
tiempo requerido para desarrollar un color dado varía
25 marcadamente con el estado superficial del acero.

413836

25



La presente invención se basa en el descubri-
miento de que se proporciona una indicación más exacta
del avance de la coloreación haciendo del acero, u otro
metal que se esté coloreando, el ánodo en la solución
5 de coloreación en que se sumerge un electrodo de referen-
cia, y vigilando el potencial del acero, u otro metal
que se esté coloreando, en relación al electrodo de re-
ferencia.

Por tanto, la presente invención proporciona un
10 método para colorear la superficie de una aleación que
contiene cromo, resistente a la corrosión, por formación
de una película porosa sobre ella, donde la aleación es
sometida a electrolisis como ánodo en una solución acuosa
de coloreación, de ácido crómico o un cromato o un dicro-
15 mato, y ácido sulfúrico, usando una corriente continua
cuya circulación es interrumpida cuando el potencial de
la aleación en la solución acuosa, medido frente a un
electrodo de referencia sumergido en la solución acuosa,
alcanza un valor predeterminado asociado con una pelícu-
20 la de un color deseado concreto.

En la electrolisis se emplea un cátodo consis-
tente en plomo, platino u otro metal adecuado. Si la so-
lución acuosa está contenida en un depósito revestido de
plomo, el revestimiento del depósito puede ser usado con-
25 venientemente como cátodo. El electrodo de referencia es

413836

25



convenientemente un metal o aleación inerte sumergido en la solución acuosa de coloreación, pero si se desea se pueden usar otros electrodos normales, tales como, por ejemplo, un electrodo de calomelanos saturado, o de sulfato mercurioso, que tenga un puente que sea químicamente estable en contacto con la solución de coloreación. La aleación como ánodo, el cátodo y la solución de coloreación que se use forman una cuba electrolítica.

En particular, se hace uso del hecho de que existe una relación entre el color de la película formada sobre la superficie de la aleación y el potencial de la aleación, en relación al electrodo de referencia. Esta relación puede ser tanto predeterminada como usada de diversas maneras.

Como se ha dicho antes, la circulación de corriente continua, y por tanto la electrolisis, es interrumpida cuando el potencial de la aleación alcanza un valor predeterminado. En la manera más sencilla de efectuar la invención, el potencial correspondiente a la formación de la película del color deseado es determinado primero durante la coloreación de un espécimen similar de aleación, por simple inmersión en una solución de coloreación de la misma composición y a la misma temperatura que se han de usar para la electrolisis. Ventajosamente se usa entonces un potencióstato para mantener el po-

413836



tencial de otro espécimen de aleación que esté siendo coloreado, a un valor constante adecuado en relación al electrodo de referencia. El potencióstato efectúa esta función suministrando un flujo de corriente suficiente a través de una cuba consistente en la aleación y un contra-electrodo adecuado, por ejemplo platino o plomo, para mantener un potencial constante sobre la aleación, en relación al electrodo de referencia. El potencióstato es fijado para mantener al espécimen al potencial del que se sabe, por previa calibración de la relación color/potencial, que corresponde a la formación de una película del color deseado. La densidad de corriente anódica sobre el material que está siendo coloreada es vigilada, y cuando cae a cero se ha completado la formación de la película del color deseado.

El potencial real correspondiente a un color concreto depende tanto de la composición y del estado superficial de la aleación como de la composición y temperatura de la solución para colorear, y este simple método solo es satisfactorio si se ha de tratar una serie de especímenes sustancialmente idénticos. Por tanto, se prefiere hacer uso del descubrimiento adicional de que, para una combinación dada de solución para colorear aleaciones y temperatura, la diferencia entre el potencial a que se empieza a formar la película responsable de la apa

413836



rición de color (potencial de iniciación), y aquél al que se obtiene un color dado, es constante.

La iniciación de la formación de película está indicada por un mínimo de la velocidad de cambio del potencial con el tiempo (dE/dt), y este punto puede ser determinado fácilmente por un gráfico registrado automáticamente del potencial (E) en función del tiempo (t). En la mayoría de los casos, y en particular con el acero inoxidable tipo 304, dE/dt cae a cero, es decir, el potencial permanece constante durante un corto periodo, y el potencial a que esto sucede es el potencial de iniciación. Sin embargo, dE/dt no siempre cae exactamente a cero, en cuyo caso la curva potencial-tiempo presenta un punto de inflexión en el que dE/dt pasa por un mínimo; el potencial en tal punto de inflexión es tomado entonces como potencial de partida.

En esta manera de efectuar la invención, se determina primero para el sistema la diferencia entre el potencial de iniciación y el potencial del color deseado. Luego se determina el potencial de iniciación para el espécimen que se esté coloreando, y la electrolisis es continuada hasta el punto final determinado por la diferencia de potencial correspondiente al color deseado, y luego es detenida.

Se halla que la diferencia entre el potencial

413836

25



de iniciación y el potencial correspondiente a un color concreto, cuando es medida con una corriente anódica circulando a través de la aleación que se esté coloreando, es ligeramente menor que cuando es medida bajo condiciones de simple inmersión, y, por tanto, la calibración debe efectuarse preferiblemente con una corriente aplicada. Además, el valor del potencial de iniciación aumenta al aumentar la corriente aplicada.

Este método se puede efectuar de la manera siguiente, usando un potencióstato. El potencióstato es fijado para mantener a la aleación a colorear a cualquier potencial adecuado que produzca una corriente anódica convenientemente medible. Se halla que la corriente anódica sube hasta un máximo dentro de 1 ó 2 minutos. En este punto se desconecta el potencióstato, y se mide el potencial de la aleación en relación al electrodo de referencia. Este potencial corresponde al potencial de partida. Luego se vuelve a conectar el potencióstato, y el potencial es fijado al valor correspondiente al potencial para la formación de una película del color deseado. Se vigila la corriente que circula por la celda, y cuando la corriente cae a cero el espécimen ha alcanzado el color deseado. Si se continúa la electrolisis más allá de este punto, la corriente que circula a través de la aleación que se está coloreando se convierte en catódica, y la co-

413836



loreación continúa a través de las secuencias normales de colores aunque a velocidad reducida.

Alternativamente, se puede hacer uso de un galvanostato (un dispositivo que suministra una corriente constante) para mantener una corriente constante de 5 cuba entre la aleación, tal como acero inoxidable, que se está coloreando, como ánodo, y un cátodo adecuado, por ejemplo platino o plomo. Con tal de que la densidad de corriente anódica no sea excesiva, por ejemplo menor 10 que $0,25 \text{ A/dm}^2$, se observa una curva de potencial frente a tiempo que tiene las características antes descritas. Se obtiene sobre la aleación del ánodo una película del color deseado manteniendo la corriente de cuba constante hasta que el potencial del ánodo, medido como se ha des- 15 crito antes, alcanza el valor deseado, y terminando entonces el tratamiento. Si la densidad de corriente en el ánodo es excesiva, es decir, es mucho mayor que $0,25 \text{ A/dm}^2$, es difícil observar la forma de la curva de potencial frente a tiempo, debido a que el potencial de la aleación se 20 eleva rápidamente hasta un valor alto, y la aleación será entonces atacada químicamente.

En términos generales, se ha observado que las diferencias de potencial aplicadas a través de la cuba comprendidas entre 1,9 y 2,8 voltios generan densidades 25 de corriente anódica comprendidas entre 0,025 y 0,25



A/dm², y que la aplicación de tales densidades de corriente anódica reduce a la mitad el tiempo requerido para producir la película coloreada.

En la siguiente Tabla I se muestran soluciones acuosas adecuadas para ser usadas en la presente invención.

Tabla I

10	Constituyentes	Cantidades en gramos/litro	
		Intervalo amplio	Intervalo preferido
	CO ₃	200 - 400	240 - 300
	H ₂ SO ₄	350 - 700	450 - 550
	Agua e iones incidentales tales como sodio	el resto	el resto

15

Es ventajoso hacer funcionar el método de la presente invención a una temperatura comprendida entre 60 y 80° C.

Los revestimientos coloreados producidos por electrolisis con corriente continua según la invención pueden ser endurecidos y hechos más resistentes a la abrasión por el método descrito en la solicitud de patente nº 391.488, y por el descrito en la solicitud nº 408.189, y en la invención se incluye la aplicación de estos tratamientos de endurecimiento a los revestimien-

25

413836



tos coloreados. Básicamente, la película porosa producida según el método de la presente invención puede ser endurecida sometiendo la aleación que lleva la película a una electrolisis, como cátodo, en un electrolito a partir del cual se forma en los poros de la película un depósito oxídico.

Ahora se darán algunos ejemplos.

Un espécimen de acero inoxidable tipo 304 fué coloreado por inmersión en una solución acuosa de CrO_3 2,5 M y H_2SO_4 5 M, a 70°C . Se vigiló el potencial del acero frente a un electrodo de calomelanos saturado, y se halló que el cambio de potencial desde la meseta observada en el potencial de partida hasta el desarrollo de un color azul era de 7 mV.

Otros especímenes del acero fueron tratados luego como sigue.

EJEMPLO I

Un espécimen de acero fué sumergido en la solución con un contra-electrodo de platino, y se fijó un potencióstato para mantener el potencial del espécimen en un valor que creó una corriente anódica convenientemente medible en la cuba espécimen/contra-electrodo. Esta corriente alcanzó un máximo tras 30 seg, momento en que el potencióstato fué desconectado y se midió como +1110

413836



mV (SCE) el potencial del especimen en relación al electrodo de referencia. Este valor se tomó como potencial de iniciación para control del color. Se volvió a fijar el potencioestado para mantener el potencial del especimen
5 a +1117 mV (es decir, 7 mV por encima del potencial de iniciación), y se vigiló la corriente anódica de la cuba. Cuando la corriente de la cuba cayó a cero, el especimen fué retirado y se halló, como se esperaba, que estaba coloreado en azul.

10

EJEMPLO II

Un especimen de acero fué sumergido en la solución como ánodo, con un electrodo de platino como cátodo, y se usó un galvanostato para mantener una densidad de
15 corriente constante de 0,025 A/dm² sobre el especimen. El potencial del especimen en relación con el electrodo de referencia fué vigilado. El potencial del especimen se elevó rápidamente hasta un valor de +1085 (SCE), en el que permaneció durante 4 min. Este valor fué tomado
20 como potencial de iniciación. Luego comenzó a elevarse de nuevo el potencial del especimen. Cuando el potencial del especimen se hubo elevado 7 mV por encima del potencial de iniciación, se retiró el especimen y se halló, como se esperaba, que estaba coloreado en azul.

15.6.73

413836

25



EJEMPLO III

Un espécimen de acero fué sumergido en la solución como ánodo, con un cátodo de plomo, y se usó una fuente de energía en corriente continua para fijar un potencial de 2,1 V a través de la cuba espécimen/plomo. El potencial del espécimen en relación al electrodo de referencia fué vigilado.

El potencial del espécimen se elevó rápidamente hasta +1050 mV (SCE), valor en el que permaneció durante 1 min. Este valor fué tomado como potencial de iniciación. El potencial del espécimen comenzó luego a elevarse de nuevo. Cuando el potencial del espécimen se hubo elevado 7 mV por encima del potencial de iniciación, el espécimen fué retirado, y se halló, como se esperaba, que estaba coloreado en azul.

Las aleaciones que contienen cromo resistentes a la corrosión, distintas del acero, adecuadas para tratamiento según el método de la presente invención, contienen usualmente, en peso, al menos 12,5 % de cromo, y comprenden aleaciones de níquel-cromo-molibdeno a base de hierro, tales como una aleación que contiene, en peso, 37 % de níquel, 18 % de cromo, 5 % de molibdeno, 1,2 % de titanio y 1,2 % de aluminio; aleaciones a base de cobalto, tales como las que contienen 21 % de cromo, 21 %

413836

25



de níquel y 13 % de molibdeno; y aleaciones de níquel-cromo tales como las que contienen 30 % de cromo, 1 % de titanio, y el resto níquel. Los aceros inoxidables adecuados para tratamiento según el método de la presente invención contienen usualmente entre 11 y 30 % de cromo.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 18 de Abril de 1,972 con el número 17941/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Método para tratar la superficie de una aleación que contiene cromo, resistente a la corrosión, donde la aleación es sometida a electrolisis, como ánodo, en una solución acuosa para colorear, de ácido crómico o un cromato o un dicromato, y ácido sulfúrico, para colorear la superficie de la aleación por formación de una película porosa sobre ella, usando una corriente con-

25

15.6.73

413836

25



5 tinua cuya circulación es interrumpida cuando el potencial de la aleación en la solución acuosa, medido frente a un electrodo de referencia sumergido en la solución acuosa, alcanza un valor predeterminado asociado con una película de un color deseado concreto.

10 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde la aleación es mantenida, en relación al electrodo de referencia, a un potencial constante asociado con la formación de una película de un color concreto, por la circulación de corriente continua, que cae a cero cuando se ha completado la formación de la película del color deseado concreto.

15 3ª.- Método según la reivindicación 1ª o la reivindicación 2ª, donde la corriente es la suficiente para proporcionar una densidad de corriente anódica de no más de 0,25 amperios/dm².

4ª.- Método según la reivindicación 3ª, donde la densidad de corriente anódica está comprendida entre 0,025 y 0,25 amperios/dm².

20 5ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, donde el valor del potencial predeterminado se establece midiendo el potencial de inflexión de la aleación en la iniciación de la coloreación, y ajustando la inflexión por un incremento asociado con la formación de una película del color deseado.

25

15.6.73

413836

25



6ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, efectuado con una aleación que contiene cromo, resistente a la corrosión, que tiene una base de uno o más de los elementos hierro, cobalto y níquel.

5 7ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, efectuado con un acero inoxidable.

8ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, donde la aleación que lleva la película porosa es sometida a electrolisis como cátodo, en un
10 electrolito a partir del cual se forma un depósito oxidico en los poros de la película, para endurecer la película.

9ª.- Un método para tratar la superficie de una aleación que contiene cromo resistente a la corrosión.
15

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

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

Madrid, 25 JUN. 1973

P. A.

Alfonso de Elizaburu
For. 1.º de 1.º

MTR/.
15/6/73