



ES 44 9498 AI
FECHA DE PRESENTACION
2-7-1976

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.518
P566/576/Spain

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
28055/75	3-7-75	Gran Bretaña
51801/75	18-12-75	" "
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO PARA EL MANTENIMIENTO DE UN BANO DE GALVANOPLASTIA CON CROMO TRIVALENTE ACUOSO"		
71 SOLICITANTE (S)		
ALBRIGHT & WILSON LIMITED		
DIRECCION DEL SOLICITANTE		
P O Box 3, Oldbury, Warley, West Midlands, Inglaterra		
72 INVENTOR (ES)		
John Cooper Crowther y Stanley Renton		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

TGG.

1 La presente invención se refiere al chapeado
electrolítico o galvanoplastia con cromo, o cromado elec-
trolítico y, en particular, al mantenimiento de los ba-
ños de chapeado electrolíticos a base de cromo trivalen-
5 te.

Aunque las ventajas potenciales del chapeado e-
lectrolítico desde soluciones que contienen cromo en es-
tado trivalente, han sido reconocidas durante más de 50
años, hasta hace poco, una diversidad de dificultades
10 prácticas han impedido la adopción industrial de cual-
quiera de tales soluciones. Por lo tanto, el cromo ha si-
do siempre depositado electrolíticamente desde baños que
contienen el cromo en estado hexavalente, a pesar de
ciertas serias desventajas de tales baños.

15 Sin embargo, recientemente, se han efectuado
diversas propuestas para superar por lo menos algunas de
las dificultades anteriormente mencionadas. Un tipo de
baño en particular, que contiene una sal de cromo triva-
lente, un formiato, un bromuro y amonio, como ingredien-
20 tes esenciales, se describe en la patente de Estados Uni-
dos de esta misma solicitante, número 3.954.574. Recien-
temente se ha introducido industrialmente un procedimien-
to basado en dicho baño, y está adquiriendo ya una acep-
tación amplia como sustituto de los baños de chapeado con
25 cromo hexavalente. Sin embargo, se ha descubierto que al-
gunos baños de chapeado de cromo trivalente, que traba-
jan satisfactoriamente en condiciones de laboratorio o
de ensayo, desarrollan algunas veces defectos de chapeado
después de que han sido instalados industrialmente. En
30 particular, pueden ocurrir por lo menos uno y, usualmente

1 una combinación, de los siguientes defectos:

A. Una turbidez blanca, para elevadas densidades de corriente, que puede, en casos graves, extenderse progresivamente a densidades de corriente más bajas.

5 B. Una banda blanca en el límite inferior del margen de chapeado, acompañada frecuentemente por pérdida de adherencia para densidades de corriente elevadas.

C. Un depósito blanco para densidades de corriente de alrededor de 5 amperios/dm².

10 D. Manchas pardas o negras entre aproximadamente 10 y 20 amperios por dm².

15 Se ha descubierto ahora que los defectos anteriormente mencionados, pueden ser reducidos o superados, en muchos casos, mediante la adición de una pequeña cantidad de ferrocianuro soluble en agua, a la solución de chapeado, siempre que se observen los defectos.

20 Por lo tanto, esta invención, de acuerdo con uno de sus aspectos, proporciona un método para el mantenimiento de un baño acuoso de chapeado electrolítico con cromo trivalente, que ha empezado a mostrar por lo menos uno de los defectos anteriormente mencionados, que comprende añadir a éste una cantidad suficiente de un ferrocianuro soluble en agua para reducir o evitar substancialmente dicho defecto.

25 Se ha encontrado que la invención es aplicable al mantenimiento de baños de chapeado electrolítico de cromo trivalente, de un modo general. Por ejemplo, puede ser empleado con baños del tipo descrito en la anteriormente mencionada patente de Estados Unidos, de la misma
30 solicitante, o con baños que contienen ácido glicólico,

1 tales como los que se describen en las patentes de Esta-
dos Unidos, números 3.706.636 a 643. La invención puede
ser utilizada, también, por ejemplo, en combinación con
baños del tipo descrito en la patente británica 1.144.913,
5 patente de Estados Unidos 3.021.267, patente de Estados
Unidos 3.006.823, patente de Estados Unidos 3.069.333 y
patente de Estados Unidos 3.111.464.

Hablando en términos generales, los baños con-
tienen una sal de cromo trivalente, tal como cloruro,
10 sulfato o fluoruro de cromo; y un agente formador de com-
plejos, tal como un ácido carboxílico, preferiblemente
un formiato, o, alternativamente, por ejemplo un acetato,
glicolato u oxalato. Preferiblemente, están presentes
los haluros, especialmente el bromuro. La solución con-
15 tiene, preferiblemente iones de metales alcalinos, por
ejemplo de sodio y/o potasio e iones sulfato. También
pueden incluirse disolventes dipolares apróticos, tales
como dimetil-formamida, pero preferiblemente están ausen-
tes. Típicamente, el pH del baño está comprendido entre
20 1 y 7, por ejemplo, entre 1,5 y 5.

El ferrocianuro puede ser cualquier ferrocia-
nuro que sea soluble en el baño, por ejemplo un ferrocia-
nuro de metal alcalino o amónico, por ejemplo, ferrocia-
nuro sódico o potásico.

25 El ferrocianuro puede ser añadido, convenien-
temente, al baño, en forma de solución acuosa. La con-
centración de la solución de ferrocianuro no es esencial
y, normalmente, se escogerá de acuerdo con la solubili-
dad del ferrocianuro particular empleado. Por ejemplo,
30 utilizando ferrocianuro potásico, la solicitante prefiere

1 emplear una solución que contiene aproximadamente un 20%
en peso de ferrocianuro.

5 Se ha encontrado que la adición de ferrocianuro en cantidades en exceso de las necesarias para eliminar los defectos anteriormente mencionados, pueden provocar un deterioro del rendimiento del baño. Una manera de evitar este problema cuando se observa la iniciación de cualquiera de los defectos anteriormente mencionados, es añadir la solución de ferrocianuro en pequeños incrementos, hasta que el depósito de cromo sea de nuevo satisfactorio. Si se ha añadido accidentalmente un exceso suficiente de ferrocianuro para provocar un deterioro importante, es posible eliminar el exceso mediante la adición de una pequeña cantidad de catión soluble, tal como
10 de cobre, níquel, hierro o cinc. En la mayor parte de los talleres de chapeado, esto puede efectuarse convenientemente, mediante la adición de una pequeña cantidad de solución de chapeado de níquel, al baño. La adición de ión metálico debe efectuarse dentro de los 15 minutos, preferiblemente dentro de los 10 minutos, a partir de la adición del ferrocianuro, con el fin de que sea totalmente eficaz, ya que, por reposo, el ferrocianuro en exceso forma complejo con el cromo y, entonces, es difícil o
15 imposible de precipitar con el metal añadido.

20 La solicitante cree que los defectos anteriormente mencionados pueden ser debidos a la contaminación accidental del baño por trazas de cationes metálicos, los cuales son capaces de depositarse simultáneamente con el cromo. Los experimentos de la solicitante han demostrado
25 que el defecto A puede simularse mediante la adición de
30

1 cobre al baño; de manera similar, el defecto B parece es-
tar relacionado con la presencia de cinc, el defecto C
con la de plomo, y el defecto D con la de hierro o níquel.
Sorprendentemente, parece que el ferrocianuro es capaz de
5 precipitar substancialmente la totalidad de los metales
traza potencialmente perjudiciales, que se encuentran, de
la manera más común, en concentraciones muy bajas, como
contaminantes en la práctica industrial, pero sin preci-
pitar el cromo, el cual es un constituyente catiónico
10 principal del baño.

De acuerdo con una realización preferida, por
lo tanto, la invención de la solicitante proporciona un
método de mantener un baño de chapeado con cromo triva-
lente, que muestra defectos de chapeado relacionados con
15 la deposición o deposición simultánea de contaminantes
de metales traza con el cromo, el cual método comprende
analizar el baño para determinar la concentración de di-
chos contaminantes de metales traza en el baño, y añadir
un ferrocianuro soluble en agua, en una cantidad suficien-
20 te para precipitar dichos contaminantes.

Preferiblemente, el baño o cualquier muestra u-
tilizada para análisis, debe ser filtrado para eliminar
cualquier metal previamente precipitado, antes del análi-
sis.

25 El análisis del baño puede realizarse mediante
cualquiera de las técnicas analíticas para la determina-
ción cuantitativa de los metales traza que son bien cono-
cidas en la técnica. Típicamente, el baño puede ser ana-
lizado por medios espectrográficos, por ejemplo, por io-
nización por chispas o por absorción atómica. Alternativa-
30

1 mente, se pueden emplear métodos polarográficos!

Usualmente, solamente es necesario determinar
cobre, cinc, hierro y níquel, puesto que son éstos los
5 únicos metales que, según la experiencia de la solicitante,
es probable que provoquen dificultades en la práctica.
Sin embargo, la invención es aplicable a la corrección
de defectos de chapeado debidos a la presencia de otros
metales codepositables, incluidos el plomo, cadmio,
10 plata y oro, aunque en la práctica es improbable que se
produzca una contaminación importante debida a tales metales.

La cantidad de ferrocianuro añadida es, preferiblemente,
substancialmente estequiométrica, con relación a los
contaminantes de metales traza presentes, o ligeramente inferior.
15 Debe evitarse cualquier exceso de ferrocianuro. La adición de cualquier cantidad eficaz,
significativamente menor que la cantidad estequiométrica,
aunque sea beneficiosa, puede no eliminar enteramente
el efecto de chapeado. La solicitante ha descubierto
20 que una buena regla práctica es añadir 1 ml de solución
de ferrocianuro potásico al 20%, por cada litro de solución
de chapeado, por cada 50 partes por millón de contaminación
con metales traza. De esta manera, el baño puede ser
mantenido con relativa facilidad en una situación
25 que se opone a por lo menos las formas de contaminación
que comunmente se encuentran.

Se prefiere reducir a halogenuro cualquier halógeno
libre existente en el baño, antes de la adición
del ferrocianuro, mediante la adición de un agente reductor
30 capaz de convertir halógeno en halogenuro, sin

1 afectar perjudicialmente al rendimiento del baño. Un agente reductor particularmente adecuado para esta finalidad, es el formiato de amonio. La proporción de formiato es, preferiblemente, suficiente para reducir la totalidad del halógeno libre en la solución. Típicamente, se pueden añadir de 2 a 3 gramos por litro de formiato, preferiblemente en forma de una solución acuosa. El formiato se añade, preferiblemente, con agitación, aproximadamente 10 minutos antes de la adición del ferrocianuro. Usualmente, está presente halógeno en el baño, inmediatamente después del chapeado.

La presente invención proporciona, además, un rápido método para detectar la presencia de excesos perjudiciales, bien sea de ferrocianuro o de ciertas impurezas metálicas más comunes, de tal modo que se pueda tomar sin demora la acción remediadora apropiada.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método de ensayar una solución acuosa, tal como un baño de chapeado con cromo trivalente, que comprende poner en contacto la solución con un medio permeable al agua, hacer que la solución se difunda hacia arriba a través del medio y que porciones separadas de la solución que se difunde por el medio, entre en contacto con una sal de ferrocianuro soluble en agua y con una sal de hierro soluble en agua, respectivamente.

Típicamente, el contacto entre la solución que se difunde y las dos sales, está asegurado mediante la impregnación de partes separadas del medio con las dos sales, estando dispuestas las partes impregnadas de tal manera que intercepten porciones separadas de la solución

1 que se difunde. Preferiblemente, las partes impregnadas
deben ser fácilmente visibles para un observador externo,
de tal modo que faciliten la detección de cualesquiera
cambios de color.

5 El medio permeable es, preferiblemente, un ma-
terial celulósico, tal como papel de filtro o papel para
cromatografía. Sin embargo, puede emplearse, en principio,
cualquier medio que sea capaz de hacer que las soluciones
acuosas se difundan hacia arriba a través de él, cuando
10 su parte inferior está sumergida. Preferiblemente, el me-
dio es sustancialmente incoloro, de tal modo que permite
la observación de variaciones de color pequeñas.

De acuerdo con una realización particular, la
presente invención proporciona un medio para ensayar ba-
15 ños de chapeado con cromo trivalente, que comprenden un
medio permeable al agua, partes del cual, separadas y ex-
teriormente visibles, están impregnadas con una sal de
ferrocianuro soluble en agua y con una sal de hierro, res-
pectivamente.

20 Preferiblemente, el medio es un papel permea-
ble al agua. Una forma particularmente conveniente de pa-
pel de ensayo de acuerdo con la presente invención, com-
prende una tira de papel permeable, tal como papel de fil-
tro, la cual puede ser, por ejemplo, rectangular o de cual-
25 quier forma similar conveniente, una parte de la cual, en
un extremo o cerca de un extremo de la misma, ha sido im-
pregnada con el ferrocianuro y una parte de la cual, en
el otro extremo o cerca del otro extremo, ha sido impreg-
nada con la sal de hierro, preferiblemente dejando una
30 parte central sin impregnar entre las dos partes impreg-

1 nadas. Al utilizarlo, tal papel puede ser doblado o ple-
gado alrededor de la parte no impregnada, de tal modo
que permita a esta última que entre en contacto con la
solución, dejando sin sumergir las dos partes impregna-
5 das. La solución se difunde hacia arriba por cada uno de
los brazos sumergidos del papel, separándose de ella los
sólidos suspendidos, de tal modo que permitan detectar
más fácilmente cualquier variación de color en cualquie-
ra de los brazos.

10 Los papeles de ensayo de acuerdo con la inven-
ción pueden obtenerse, convenientemente, mediante la pre-
paración de tiras rectangulares de papel permeable e in-
mersión de los dos extremos de cada tira, respectivamen-
te, en soluciones de las dos sales, durante un tiempo su-
15 ficiente para permitir que las dos soluciones se difun-
dan en partes separadas y preferiblemente no solapantes,
del papel. Seguidamente, el papel puede secarse, por e-
jemplo, en una estufa.

20 Los ensayos de acuerdo con la invención pueden
efectuarse, alternativamente, utilizando dos papeles de
ensayo separados, impregnados respectivamente con las
dos sales. Si el medio no es de naturaleza coherente o
es quebradizo, se le puede dotar de medios de soporte a-
decuados. Por ejemplo, es posible efectuar los ensayos
25 utilizando una delgada capa de gel de sílice soportada
sobre una plaza, o, en el caso de medios en polvo o ge-
latinosos, soportar el medio en una columna (preferible-
mente, de vidrio o de un material transparente similar).

30 La sal de ferrocianuro es, preferiblemente, un
ferrocianuro de metal alcalino o de amonio, por ejemplo

1 ferrocianuro tetrapotásico. La sal de hierro puede ser
una sal férrica o, preferiblemente, una sal ferrosa, pre-
feriblemente de un ácido mineral, por ejemplo, un cloru-
ro, nitrato o sulfato.

5 Si se forma una mancha azul por contacto entre
la solución que está siendo ensayada y el ferrocianuro,
entonces la solución contiene un exceso de las impurezas
metálicas, mientras que una mancha azul que se forma por
contacto entre la solución y la sal de hierro, indica un
10 exceso de ferrocianuro. Preferiblemente, se toma una par-
te alícuota de solución de chapeado de cromo trivalente
y se añade ferrocianuro, poco a poco, a ésta. La solución
se comprueba después de cada adición, con el papel de en-
sayo. El punto final, en mililitros de ferrocianuro por
15 litro de solución de chapeado, representa un máximo. En
la práctica, se añade preferiblemente aproximadamente el
50% de esta cantidad de ferrocianuro, al baño, seguida
por una adición adicional de 25% por ejemplo, si es ne-
cesario.

20 La invención será ilustrada mediante los si-
guientes ejemplos:

Ejemplo 1.

Una solución de chapeado de cromo trivalente,
que había estado trabajando satisfactoriamente, produjo
25 un defecto de chapeado, dando manchas oscuras en la re-
gión de 10 a 20 amperios/dm². Una muestra de la solución
se introdujo en una cuba Hull de 300 ml, con refrigera-
ción por circulación y se sometió un panel o chapa a 10
amperios durante 3 minutos. Este panel mostró veteados ne-
30 gros entre los 10 y 20 amperios/dm² y, a partir de la

1 experiencia anterior, se diagnosticó que era debido a la
contaminación de la solución por níquel y, posiblemente,
por hierro. Se estableció que algunos componentes chapea-
dos con níquel se habían perdido de los soportes de cha-
5 peado y se habían disuelto en el electrolito durante al-
gún tiempo. El electrolito se analizó espectroscópicamen-
te, en busca de metales traza, con los siguientes resul-
tados.

	Níquel	134
10	Cobre	13
	Hierro	193
	Cinc	26
	Metales totales	366

15 Se preparó una solución al 20% en peso/volumen
de ferrocianuro potásico ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) y se añadió 1 ml
de esta solución por cada 50 partes por millón de metales
totales por litro, es decir se añadieron en realidad 7 ml
por litro. La mezcla se dejó en reposo durante 30 minutos
y, seguidamente, se utilizó para el chapeado de componen-
tes. Las vetas negras estaban completamente ausentes y se
20 recuperó un rendimiento normal de chapeado.

El análisis subsiguiente del electrolito dió el
siguiente resultado:

	Partes por millón	% de eliminación	
25	Níquel	20	85
	Hierro	98(-)	(49)
	Cobre	4	69
	Cinc	8	69

30 (-) esta cifra incluirá una aportación proceden-
te de cualquier exceso de reactivo.

1 Ejemplo 2.

Un electrolito similar contaminado con hierro, níquel, cobre y cinc dió defectos de chapeado. En este caso, no se disponía de un análisis de metales traza. El halógeno se redujo por adición al baño de 5 ml/litro de solución de formiato amónico al 55% en peso/peso. El baño se agitó durante 10 minutos y, seguidamente, se añadió, de una manera gradual o escalonada, ferrocianuro tetrapotásico al 20%, empezando con 1 ml por litro de electrolito y aumentando la adición en pasos de 1 ml por litro, dejando un espacio de 30 minutos como tiempo de reacción entre las adiciones. Se advirtió alguna mejora después de la adición de 3 ml por litro y se consiguió un rendimiento completamente satisfactorio para 5 ml por litro. El precipitado de sales metálicas insolubles se dejó permanecer en el baño y no interfirió con el chapeado de ningún modo, pero la solución se filtró en la siguiente parada del baño, para eliminar los metales precipitados.

20 Ejemplo 3.

Se prepararon cada uno de los papeles de ensayo, sumergiendo un extremo de una tira rectangular de papel de filtro en una solución al 20% en peso/volumen de ferrocianuro tetrapotásico, y el otro extremo en una solución al 20% en peso/volumen de cloruro ferroso. Cada una de las soluciones se dejaron difundirse una parte del trayecto hacia el centro de la tira, la cual se secó seguidamente en una estufa.

25 Ejemplo 4.

30 Una solución de chapeado de cromo trivalente,

1. después de trabajar satisfactoriamente durante varias semanas, desarrolló un defecto que comprendía la formación de manchas oscuras para densidades de corriente comprendidas entre 30 y 60 amperios por metro cuadrado. Un papel de ensayo preparado de acuerdo con el Ejemplo 3, se plegó a lo largo de la porción central no impregnada, la cual se sumergió en el baño. El electrolito se difundió hacia ambos extremos del papel y produjo una mancha azul cerca del extremo impregnado de ferrocianuro, indicando la presencia de impurezas metálicas.

5
10
15
20 Una solución acuosa al 10% en peso/volumen de ferrocianuro tetrapotásico se añadió en incrementos de 4 ml, dejando un espacio de 30 minutos después de cada adición y, seguidamente, repitiendo el ensayo. Después de la segunda adición se observó una mancha azul en el extremo impregnado de hierro del papel. Se añadieron 2 ml de solución de cloruro ferroso al 20% en peso/volumen, después de lo cual no se observó ninguna mancha. Se reanudó el chapeado industrial y el baño funcionó satisfactoriamente.

REIVINDICACIONES

25 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:

30 1ª.- Un método para el mantenimiento de un baño de galvanoplastia con cromo trivalente, acuoso, que comprende determinar la proporción de contaminantes de me-

1 tales traza precipitables en él por el ferrocianuro, y añadirle suficiente cantidad de un ferrocianuro soluble en agua para precipitar dichos metales traza.

5 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual se añade a dicho baño un exceso de dicho ferrocianuro, y subsiguientemente se elimina dicho exceso mediante la adición a éste de una cantidad suficiente de un metal traza para precipitar dicho exceso.

10 3ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual cualquier halógeno libre presente en el baño, se reduce a halogenuro antes de la adición del ferrocianuro.

15 4ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el baño de chapeado de cromo trivalente se analiza para determinar la presencia de un exceso de una impureza bien sea de ferrocianuro metálica por un método que comprende poner en contacto la solución con un medio permeable al agua, hacer que la solución se difunda ascendentemente a través del medio y poner en
20 contacto porciones separadas de la solución que se difunde en el medio con una sal de ferrocianuro soluble en agua y con una sal de hierro soluble en agua, respectivamente.

25 5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el cual el contacto entre las soluciones que se difunden de las dos sales se consigue mediante la impregnación de partes separadas del medio con las dos sales respectivamente, y disponiendo las partes impregnadas de tal manera que intercepten las porciones separadas de la solución que se difunde.

30 6ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las

1 reivindicaciones 4ª y 5ª, en el cual el medio permeable es un material celulósico.

5 7ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 6ª, en el cual dicho medio permeable es substancialmente incoloro.

8ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 7ª, en el cual el medio permeable es un papel permeable al agua.

10 9ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 8ª, en el cual el ferrocianuro es ferrocianuro sódico, potásico o amónico.

10ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 10ª, en el cual la sal de hierro es una sal ferrosa de un ácido mineral fuerte.

15 11ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho ensayo se efectúa por medio de una tira de papel de filtro impregnada por cualquiera de sus extremos con un ferrocianuro y una sal de hierro, respectivamente, doblando dicho papel de filtro alrededor de una porción central no impregnada, y poniendo en contacto la porción doblada con la solución, de tal manera que esta última se difunda hacia arriba hacia cada uno de los extremos del papel.

20 12ª.- Un método para el mantenimiento de un baño de galvanoplastia con cromo trivalente acuoso.

25

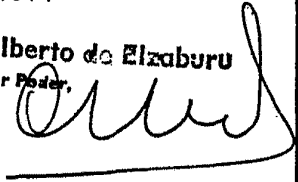
1

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

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

Madrid, 18. MAR 1977

P.A. Alberto de Elizaburu
Por Poder.



MCC.