

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	485.756		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			7-11-1979		

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la Memoria adjunta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		44177/78	11-11-1978		Gran Bretaña
		79-32300	18-9-1979		Gran Bretaña

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			e25D 3/06		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR CROMO ELECTROLITICAMENTE EN UNA DISOLUCION ACUOSA"

71	SOLICITANTE (S)
	INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION (Docket UK9-78-028X)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Armonk, N.Y. 10504, EE.UU.

72	INVENTOR (ES)
	Donald John BARCLAY y James Michael Linford VIGAR

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-73.125)

jga

POOR QUALITY

Esta invención se refiere a disoluciones y procedimientos de deposición electrolítica de cromo, en los que la fuente de cromo comprende una disolución acuosa de un complejo de cromo (III) - tiocianato.

5 Técnica anterior

El cromo se ha chapado convencionalmente a partir de baños acuosos de ácido crómico preparados a partir de óxido crómico (CrO_3) y ácido sulfúrico. Tales baños, en los que el cromo está en forma hexavalente, se caracterizan por una baja eficacia de la corriente. Los vapores de ácido crómico emitidos como resultado del desprendimiento de hidrógeno, presentan también un riesgo considerable para la salud. Además, la concentración de cromo en tales baños es extremadamente alta, lo que causa problemas de residuos o de recuperación a causa del llamado "arrastre" de compuestos de cromo a los depósitos de enjuagado que están a continuación del baño de deposición.

Para resolver muchas de las desventajas del chapado con cromo hexavalente, se ha propuesto chapar cromo en forma trivalente. Uno de tales procedimientos para chapar cromo a partir de una disolución acuosa de un complejo de cromo (III)- tiocianato se describe en la Patente Británica nº 1.431.639. Se describe otro de tales procedimientos en la solicitud de Patente Británica nº 24734/77, Patente Española nº 470.542, de los mismos inventores que la presente, que describe una disolución y un procedimiento de cromado, en los que también se emplea una disolución acuosa de un complejo de cromo (III)- tiocianato, pero en que un material tamponador suministra uno de los ligandos al complejo de cromo. El material tamponador está seleccio-

nado de aminoácidos (por ejemplo glicina, ácido aspártico), péptidos, formiatos, acetatos e hipofosfitos.

Estos procedimientos de chapado con cromo trivalente no desprenden vapores de ácido crómico. Son de alta eficacia, con un amplio intervalo de condiciones de chapado y un buen poder cubriente. Se necesita en el baño una cantidad muchísimo menor de cromo que en el caso de los procedimientos con cromo hexavalente, reduciendo así los problemas asociados al arrastre. Las concentraciones de cromo han estado comprendidas entre 0,03 y 0,5 molar.

Descripción de la invención

Aunque los procedimientos de chapado con cromo trivalente de la Patente Británica nº 1.431.639 y la Patente Española nº 470542 resuelven todas las principales desventajas del chapado con cromo hexavalente, el aspecto del cromo depositado es generalmente un poco más oscuro. Aunque este color es bastante aceptable, o incluso preferible para muchas aplicaciones, sería ventajoso, para aplicaciones decorativas, poder depositar cromo de color más claro con un procedimiento con cromo trivalente.

El cromado, además de sus aplicaciones decorativas, se usa también con fines técnicos en los que el color puede no tener importancia. Por su dureza, baja fricción y resistencia a la corrosión, se usa para proporcionar, por ejemplo, un recubrimiento resistente al desgaste sobre la superficie de una pieza deslizante de una máquina, o para dar tal recubrimiento a tornillos o pernos. Para tales aplicaciones, en general es necesario que el espesor del cromo chapado sea mucho mayor que en las aplicaciones decorativas. Típicamente, el cromo decorativo es de un es-

pesor menor de una micra, mientras que el cromo "técnico" necesita tener un espesor del orden de decenas de micras. Hasta ahora, tales espesores solo han sido alcanzables por chapado con cromo hexavalente. Los intentos de chapar cromo grueso (por encima de 5 micras) a partir de baños trivalentes, tales como los de la Patente Británica nº 1.431.639 y la Patente española 470542, han dado como resultado depósitos gruesos y mates con cohesión deficiente.

Así pues, existen dos problemas con el cromo trivalente de baños de tiocianato según se han descrito en la técnica anterior que son el color para aplicaciones decorativas y el espesor para aplicaciones técnicas.

La base de la presente invención es el descubrimiento inesperado de que baños de cromo (III)-tiocianato, cuya concentración de cromo es muy inferior al nivel generalmente aceptado para la eficacia y la estabilidad del baño, no sólo dan un depósito de color significativamente más claro sino también un depósito que permite la deposición posterior de capas gruesas lisas y con cohesión a partir de una baño de concentración más alta.

Según uno de sus aspectos, la presente invención proporciona una disolución de deposición electrolítica de cromo en la que la fuente de cromo comprende una disolución acuosa equilibrada de un complejo de cromo (III)-tiocianato, siendo la concentración de cromo de menos de 0,03 molar, y lo bastante baja para poder producir un depósito de un color sustancialmente tan claro como un depósito de cromo evaporado, o más claro.

Según otro aspecto, la presente invención proporciona una disolución de deposición electrolítica de

cromo, en la que la fuente de cromo comprende una disolución acuosa equilibrada de un complejo de cromo (III)-tiocianato, siendo la concentración de cromo menor o igual a 0,02 molar.

5 La proporción preferida de las concentraciones molares de cromo a tiocianato está entre 1:2 y 1:4.

Otra característica preferida es que la disolución incluye un aminoácido como material tamponador. El aminoácido preferido es el ácido aspártico en una concentración molar de 1,25 veces la del cromo.

10 La invención proporciona también un procedimiento de cromado que comprende la operación de hacer pasar una corriente eléctrica de chapado entre un ánodo y un cátodo en tal disolución de chapado. El intervalo preferido de temperatura para conseguir un color claro es de 40 a 80°C. Además para conseguir el color más claro, se prefiere que la densidad de corriente sea mayor de 50 mA/cm².

15 El procedimiento global de cromado para aplicaciones técnicas en espesores superiores a 5 micras, que implica chapar una capa inicial a partir de una disolución según la presente invención, seguida de una o más capas a partir de un baño de cromo III-tiocianato de alta concentración, es el objeto de la solicitud nº 7922791, de los mismos autores que la presente.

25 Descripción Detallada

En estudios que se han efectuado, se ha depositado cromo según la invención a partir de disoluciones de complejos de cromo-tiocianato-aminoácido, en las que la concentración de los complejos es muy baja. El ácido aspártico y la glicina son aminoácidos que se han empleado.

Se han obtenido depósitos brillantes, blancos y coherentes a partir de disoluciones de una concentración de cromo de hasta 0,02 M. Estos depósitos son de color significativamente más claro que los depósitos de disoluciones 0,1 M de los mismos complejos. A simple vista, el color de los depósitos es al menos tan claro como el de un depósito de cromo evaporado. Esta impresión subjetiva se confirma por medidas de reflectividad, que muestran que los depósitos de baños que tienen concentraciones de cromo de hasta 0,02 M, eran generalmente igual de reflectantes, o más, que el cromo evaporado, aunque menos reflectantes que el cromo hexavalente depositado electrolíticamente.

Se ha encontrado que el color del depósito depende en cierta medida de otros factores, además de la concentración de cromo. En particular, el depósito es más claro cuanto más baja es la proporción de tiocianato a cromo. Se ha encontrado también que el color del depósito se hace más claro al aumentar la temperatura de la disolución, siendo a 40 a 60°C los depósitos más claros, sin causar otros efectos perjudiciales. También se ha comprobado que una mayor densidad de corriente hace más claro el depósito.

Algunos experimentos han mostrado que los depósitos de un baño 0,03M son significativamente más oscuros que el cromo evaporado, aunque aún más claros que los depósitos de baños trivalentes de baños de concentración más alta. No es posible dar un límite cuantitativo preciso entre las concentraciones 0,02 y 0,03M de cromo, por debajo del cual puedan producirse depósitos claros porque, como se ha discutido anteriormente, el color depende en cierto

grado de la composición del resto de la disolución y de las condiciones del procedimiento. Sin embargo, los experimentos aislados y las observaciones puramente visuales indican que, por cuidadosa optimización de variables, podrían obtenerse una reflectividad o un color próximos al del cromo evaporado, a partir de disoluciones trivalentes de una concentración de cromo cercana a 0,03M.

Muestras de latón, y de cobre evaporado sobre vidrio, se han chapado a partir de disoluciones de baja concentración de cromo, y el depósito más oscuro obtenido de un baño de cromo trivalente de concentración más alta se ha sobrechapado a partir de las disoluciones de baja concentración. En el último de estos casos, se optimizaron en el baño primario la eficacia de corriente y la estabilidad durante un largo período, en lugar del color. Un baño optimizado para lograr un color claro sería un poco ineficaz y lento, y necesitaría frecuentes y cuidadosas reposiciones si se usase para espesores de depósito de cromo que se requieren normalmente en la industria. Además del color más claro del recubrimiento sobrechapado, se ha encontrado que la resistencia a la corrosión de muestras sobrechapadas es superior a las muestras que no han sido sobrechapadas.

Se han variado ampliamente las condiciones del procedimiento y se ha obtenido aún un chapado satisfactorio. Se han hecho funcionar baños a temperaturas de 20 a 70°C, y las densidades de corriente en una celda Hull han estado comprendidas entre 20 y 800 mA/cm².

Estudios de los parámetros que afectan a la eficacia del baño de baja concentración de cromo indican

que tienen un efecto tanto la densidad de corriente como el pH de la disolución. La densidad de corriente óptima es de 30 a 40 mA/cm² en cuanto a la eficacia aunque una densidad de corriente superior a 50 mA/cm² produce un color más claro. Generalmente, el más eficaz es un intervalo de pH de 3,8 a 4,5, aunque cualquier pH entre 2 y 5 es aceptable y no hay ningún efecto marcado en el color.

También se ha chapado cromo, según la invención, como primera operación de un procedimiento para chapar recubrimientos gruesos (superiores a 5 micras) para aplicaciones técnicas en las que el color no es tan importante como las buenas propiedades superficiales, tales como lisura, dureza y coherencia. Se encuentra que tales recubrimientos gruesos, chapados predominantemente a partir de un baño de superior concentración de cromo, tienen propiedades mejoradas cuando se deposita una capa fina inicial a partir de una disolución, y por un procedimiento, según la presente invención. También en este caso, aunque teóricamente podría chaparse un recubrimiento grueso con buenas propiedades superficiales a partir de un baño de baja concentración, el tiempo necesario sería muy largo y la eficacia muy baja.

Las medidas ESCA del depósito obtenido de disoluciones de baja concentración de cromo según la invención indican que, inesperadamente, el cromo no está combinado químicamente de modo sustancial con ningún otro elemento co-depositado, mientras que los depósitos de disoluciones de alta concentración de cromo incluyen una cantidad importante de cromo que está combinado químicamente con oxígeno y azufre. Se cree que, como la capa fina inicial es muy

5 pura y uniforme, puede actuar como capa de siembra para los depósitos posteriores a partir de una disolución de concentración más alta, y limita la naturaleza granular del depósito híbrido resultante. De este modo, la película gruesa global está más cohesionada y es menos desmenuzable que una película del mismo espesor depositada a partir del baño de concentración superior sólo. Se cree también que el color claro del cromo depositado a partir de disoluciones de baja concentración según la invención está relacionado con la presencia de cromo no combinado químicamente.

10 La invención se describirá ahora también haciendo referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

15

Ejemplo Comparativo I

Este es un ejemplo de un baño de cromo trivalente optimizado en cuanto a su eficacia y duración, y no en cuanto al color. No es un ejemplo de la invención como tal, pero puede usarse para llevar a cabo la primera operación de un procedimiento según uno de los aspectos de la invención.

Se preparó una disolución de cromado del modo siguiente:

- 25 a) 60 gramos de ácido bórico (H_3BO_3) se añadieron a 750 ml de agua desionizada, que después se calentó y agitó para disolver el ácido bórico.
- b) Se añadieron 33,12 gramos de sulfato de cromo ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$) y 32,43 gramos de tiocianato de sodio (NaSCN) a la disolución, que después se calentó y se
- 30

agitó a unos 70°C durante alrededor de 30 minutos.

c) Se añadieron 13,3 gramos de ácido DL aspártico ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$) a la disolución, que después se calentó y se agitó a alrededor de 75°C durante unas 3 horas. Durante este tiempo el pH se ajustó muy lentamente de 1,5 a 3,0 con disolución de hidróxido de sodio al 10% en peso. Una vez conseguido el pH de 3,0 se mantuvo en este valor durante todo el periodo de equilibrado.

d) Se añadió suficiente cloruro de sodio a la disolución para hacerla de una concentración de aproximadamente 1M y se añadieron también 0,1 gramos de FC 98 (un agente humectante producido por la 3M Corporation). La disolución se calentó y se agitó durante 30 minutos más.

e) El pH de la disolución se ajustó de nuevo a 3,0 con disolución de hidróxido de sodio.

f) La disolución se completó hasta 1 litro con agua desionizada cuyo pH se había ajustado a 3 con 10% en volumen de ácido clorhídrico.

La composición de la disolución final puede expresarse como sigue:

sulfato de cromo 0,1M- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

tiocianato de sodio 0,4M- NaSCN

ácido aspártico 0,125M - $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$

60 g/l de ácido bórico- H_3BO_3

60 g/l de cloruro de sodio-NaCl

0,1 g/l de FC 98-(agente humectante producido por 3M Corporation).

Como resultado del procedimiento de equilibra-

do, se cree que la mayor parte del cromo en la disolución final está en forma de complejos de cromo/tiocianato/ácido aspártico.

5 Un baño de deposición electrolítica que contenía la anterior disolución de deposición electrolítica se hizo funcionar a un pH de alrededor de 2,1 y 25°C para depositar cromo sobre una placa de latón niquelada conectada como cátodo en una cuba Hull. La densidad de corriente era de 50mA/cm² y se aplicó corriente 2 minutos. Se produjo un
10 depósito relativamente oscuro de cromo de unas 0,35 micras de espesor.

Ejemplo I

15 Este es un ejemplo de una disolución de deposición electrolítica según la invención, que se preparó como sigue:

Se preparó una disolución exactamente del mismo modo que el descrito en el ejemplo I, excepto en que se usó la mitad de la cantidad de tiocianato de sodio, lo que
20 dió una concentración de tiocianato de sodio de 0,2M. 30ml de esta disolución se completaron hasta 1 litro con una disolución que contenía 60 g/l de ácido bórico y 60 g/l de cloruro de sodio.

25 La disolución final de deposición electrolítica tenía esencialmente la siguiente composición:

sulfato de cromo 0,003M
tiocianato de sodio 0,006M
ácido aspártico 0,00375M
60 g/l de ácido bórico
30 60 g/l de cloruro de sodio

Una placa que se había chapado con cromo como se ha descrito en el ejemplo 1 se transfirió sin enjuagarla a una segunda cuba Hull que contenía la disolución de deposición electrolítica del presente ejemplo. El aumento de concentración de cromo por causa del arrastre de la primera disolución no se determinó con precisión, pero se estima que el aumento de concentración no es superior a 0,001M. Se hizo pasar corriente de chapado a través de la cuba durante 2 minutos. Por la disposición de la placa en la cuba, las densidades de corriente de uno a otro lado de la placa estaban comprendidas entre 20 y aproximadamente 150 mA/cm². La temperatura del baño era de 25°C. Se formó un depósito coherente blanco y brillante que oscurecía el depósito inicial obtenido del baño del ejemplo 1. Se estimó que el espesor del depósito sobrechapado era de unos cientos de angstroms.

Ejemplo II

Una placa de muestra se chapó del modo descrito en el ejemplo comparativo I. La placa se transfirió sin enjuagarla a una segunda disolución como se ha descrito en el ejemplo I, y se sumergió en ella parcialmente. Se chapó una capa fina de cromo sobre la parte sumergida de la placa, del modo descrito en el ejemplo I. La capa sobrechapada oscureció la placa depositada originalmente, y era de color significativamente más claro que la parte de la capa depositada originalmente que no fué sobrechapada.

Se hicieron medidas con un aparato de medida de intensidad de luz ambiental reflejada desde la superficie de área con sobrechapado (clara) y el área sencilla-

mente chapada (oscura) de la placa. Se hicieron también medidas similares de la luz reflejada procedente de un reflector especular de cromo evaporado y también de un reflector difuso blanco. Estos dos se emplearon como patrones. Comparando la intensidad luminosa medida procedente de los reflectores de las áreas clara y oscura de la placa de muestra, se encontró que la proporción de reflectancia de las áreas claras a las oscuras de la placa de muestra era de 2,26 a 1.

Ejemplo III

Se prepararon varias disoluciones de cromado como se ha descrito en el ejemplo I, pero cada disolución tenía una concentración de cromo diferente. En todos los casos la proporción molar cromo/tiocianato/ácido aspártico era de 1/4/1,25.

El cromo se chapó sobre un sustrato que constaba de una capa de cobre evaporado sobre vidrio, a una densidad de corriente de 50 mA/cm^2 . La temperatura de la disolución durante el chapado estuvo comprendida en el intervalo de $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Se hicieron medidas del tanto por ciento de reflectividad de las muestras chapadas a varias longitudes de onda, usando un espectrofotómetro Beckman Acta MVI con el accesorio 198900 de reflectancia especular de ángulo variable de doble haz. El patrón usado fué un espejo de vidrio aluminizado sobrerrecubierto con fluoruro de magnesio. Los resultados se dan en la tabla siguiente de tanto por ciento de reflectividad:

	<u>Concentración de Gr</u>	<u>550nm</u>	<u>800nm</u>	<u>350nm</u>	<u>725nm</u>
	0,001M	62,2	77,7	62,2	71,1
	0,003M	66,2	77,7	65	70,8
5	0,005M	64	75,7	61,8	68,3
	0,010M	62,1	73,7	58,8	66,7
	0,015M	60	71,6	56,6	64,8
	0,020M	56,6	68,5	51,2	61,9

10 Como comparación, la siguiente tabla da cifras de reflectividad en tanto por ciento, obtenidas de modo idéntico, para muestras chapadas con cromo trivalente de concentración superior, para una muestra chapada con cromo hexavalente, y para una muestra de cromo evaporado:

	<u>Muestra</u>	<u>550nm</u>	<u>800nm</u>	<u>350nm</u>	<u>725nm</u>
	Trivalente (0,03M)	35,7	44,3	30,1	39,9
20	Trivalente (0,04M)	23,1	32,2	16,3	28,2
	Hexavalente	73,7	80,9	82,5	
	Evaporado	57,7	63,3	61,1	

25 Las muestras hexavalentes se obtuvieron comercialmente y estaban sobre diferentes sustratos, que pueden haber afectado las medidas de reflectividad. Se observó un componente relativamente más fuerte de corta longitud de onda (azul). Las muestras evaporadas se produjeron por evaporación sobre sustratos de cobre evaporado/vidrio idénticas a las usadas para el chapado.

30

Puede verse que la reflectividad del cromo trivalente es aproximadamente tan buena como la del cromo evaporado, o mejor, hasta una concentración de 0,02 M. A valores de 0,03 M y superiores, la reflectividad de las muestras chapadas es significativamente peor que la del cromo evaporado, en las condiciones de chapado de este ejemplo. Por otros experimentos aislados y observaciones puramente visuales de color, parece probable que, por cuidadosa optimización de otros componentes de la disolución, tales como el tiocianato, y de las condiciones de trabajo, tales como la temperatura y la densidad de corriente, podría obtenerse una reflectividad aproximadamente igual a del cromo evaporado, a partir de disoluciones trivalentes de una concentración de cromo próxima a 0,03 M. Sin embargo, no puede darse un límite preciso.

Ejemplo IV

En otro conjunto de experimentos, se prepararon varias disoluciones de cromado según la invención, del modo del Ejemplo I, con una concentración de cromo de 0,003 M y con concentraciones de isocianato comprendidas entre 0,020 y 0,160 M. En todos los casos, la concentración de ácido aspártico fué de 0,00375 M. Se chaparon depósitos de cromo a partir de cada una de estas disoluciones, en las mismas condiciones que para el Ejemplo III. Se hicieron medidas de tanto por ciento de reflectividad de cada muestra chapada, y los resultados fueron los siguientes:

	<u>Concentración de NCS</u>	<u>550nm</u>	<u>800nm</u>	<u>350nm</u>	<u>725nm</u>
	0,020	62,2	74,3	57	67,3
	0,040	56,3	69,8	46,4	62,8
5	0,080	53,1	64,9	48,1	58,3
	0,100	52,8	64,4	48,5	57,8
	0,120	46,3	56,9	42,6	50,9

10 Puede verse que el tiocianato en exceso reduce el tanto por ciento de reflectividad, pero que el efecto es gradual. Incluso cuando la concentración molar de tiocianato es cincuenta veces la concentración molar de cromo, el tanto por ciento de reflectividad es aún mejor que a partir de la disolución 0,03 M del Ejemplo I.

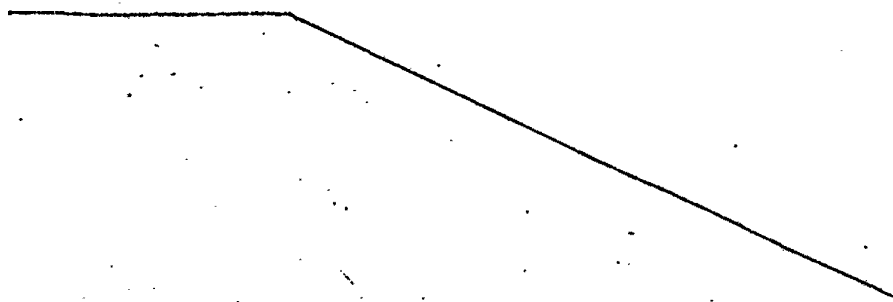
15

Ejemplo V

En otro conjunto de experimentos se prepararon varias disoluciones de cromado de diferentes concentraciones, del modo del Ejemplo I. La proporción molar de cromo a tiocianato y a ácido aspártico era de 1:4:1,25. El pH de 20 todas las disoluciones se ajustó a 3,0, y varias muestras se recubrieron con cada disolución a diferentes densidades de corriente. En todos los casos la temperatura del baño era de 45°C. Los resultados fueron los siguientes:

25

30



	<u>Concentración de Cr</u>	<u>Densidad de corriente</u>	<u>% de eficiencia</u>
		20	1
		30	3
5	0,003 M	40	3,5
		80	1,5
		120	1,5
		180	1
10		20	7
		30	7
	0,007 M	40	9
		80	4
		120	3
15		180	2,3
		20	15
		30	22
	0,022 M	40	23
20		80	11,6
		120	9
		180	5,6
		20	1
25		30	10
	0,030 M	40	25,6
		80	12
		120	10,7
		180	6,6
30			

Estos resultados muestran que la densidad de corriente óptima para la mayor eficacia de chapado está en el intervalo de 30-40 mA/cm². Sin embargo, la observación visual indica que las densidades de corriente por encima de 50 mA/cm² produjeron los colores más claros.

Ejemplo VI

En un conjunto adicional de experimentos, se prepararon dos disoluciones de cromado 0,003 M y 0,012 M, del modo del Ejemplo I. La proporción molar de cromo a tiocianato a ácido aspártico era 1:4:1,25.

El pH de muestras de cada disolución se ajustó a diferentes valores por adición de ácidos o bases, y se estudió el efecto de la variación de pH chapando depósitos de cromo. En todos los casos se mantuvo la temperatura en 45°C y la densidad de corriente era de 40 mA/cm². Los resultados fueron los siguientes:

	<u>Concentración de Cr</u>	<u>pH</u>	<u>% de eficiencia</u>
20	3mM	2,0	3,0
		3,0	2,5
		3,8	3,6
		4,5	3,0
25	1.2mM	2,0	5,2
		3,0	5,9
		3,8	6,4
		4,5	7,6

Los resultados no eran completamente consistentes, pero indican en general que el más eficaz es un

pH en el intervalo de 3,8-4,5. No hubo ningún efecto marcado en el color.

Ejemplo comparativo II

5 Una disolución preparada como en el Ejemplo comparativo I (es decir con una concentración 0,1 M de cromo) se introdujo en una cuba de chapado. Se sumergieron en la cuba un ánodo de titanio platinado y un panel de muestra de acero como cátodo. El panel de acero tenía un sobre-
10 -recubrimiento de 10-12 micras de níquel brillante. Se hizo pasar una densidad de corriente de chapado de 75 mA/cm^2 entre los electrodos durante 90 minutos. Se depositó una capa de cromo de 20,9 micras de espesor.

15 Este depósito era de aspecto apagado y mate, y mostró ser extremadamente desmenuzable. Medidas en perfil de la superficie dieron unas medidas de promedio de línea central en el intervalo de 157 a 190 microcentímetros (1,5-1,9 micras).

20 Ejemplo VII

Se preparó, como se describe en el Ejemplo I, una segunda disolución de cromado de inferior concentración (0,003 M) según la invención.

25 La disolución de deposición electrolítica de inferior concentración se introdujo en una cuba de chapado que tenía un ánodo de titanio platinado y un panel de muestra de acero como cátodo. En un procedimiento según la invención, se hizo pasar una corriente de chapado, a una densidad de 40 mA/cm^2 , a través de la cuba durante 240 segundos,
30 para depositar una capa inicial de cromo, cuyo espesor

se estimó que no era de más de 1000 angstroms.

El panel chapado por un procedimiento y a partir de una disolución según la invención se transfirió después, sin enjuagado, a una segunda cuba de chapado que contenía una disolución de deposición electrolítica de cromo de superior concentración, de la misma composición que la de los Ejemplos comparativos I y II. Se aplicó una corriente de chapado de 75 mA/cm^2 a través de la cuba durante 180 minutos, depositándose una capa de cromo mucho más gruesa sobre la capa fina inicial. El espesor final de la capa de cromo era de 21,6 micras.

Esta capa gruesa tenía un aspecto liso y reflectante a simple vista. El CLA (promedio de línea central) de la superficie era de 17,8 microcentímetros (0,178 micras). El depósito era menos desmenuzable y más coherente que el del Ejemplo comparativo II.

Ejemplo VIII

El chapado en dos etapas descrito en el Ejemplo VII se repitió en una serie de experimentos, usando las dos mismas disoluciones de chapado, aunque en algunos casos se omitió el agente humectante. Esto pareció mejorar las características del depósito, incluso reduciendo el carácter granular. Se depositaron películas comprendidas entre 10 y 75 micras de espesor. Las densidades de corriente para el chapado a partir del baño de baja concentración estaban en el intervalo de 40 a 50 mA/cm^2 . Las densidades de corriente para el chapado a partir del baño de alta concentración estaban en el intervalo de 50 a 120 mA/cm^2 .

Las medidas de CLA en algunos de estos ejemplos

estaban en el intervalo de 17,8 a 24,5 microcentímetros.

Ejemplo IX

5 Usando las mismas disoluciones que en el Ejemplo VII, y partiendo de la disolución de inferior concentración según la invención, se depositaron capas alternadas de cromo sobre un panel de muestra de acero a partir de las dos disoluciones.

10 El panel de acero se conectó primero como cátodo en el baño de baja concentración, y se aplicó una densidad de corriente de 40 mA/cm^2 durante 240 segundos para producir una capa delgada inicial de cromo de un espesor de no más de 1000 angstroms. El panel se transfirió, sin enjuagarlo, al baño de alta concentración, y se chapó
15 a una densidad de corriente de 50 mA/cm^2 durante 30 minutos, para producir una capa más gruesa de cromo. El panel se volvió después de nuevo al baño de baja concentración y se chapó durante 2 minutos a 40 mA/cm^2 . El chapado alternado durante 30 minutos en el baño de alta concentración y 2 minutos en el baño de baja concentración se continuó durante un tiempo total de 215 minutos.
20

En todos los casos se depositó un espesor de cromo de 16,8 micras. El depósito final era coherente, liso y no desmenuzable, y tenía un CLA de 20,3 microcentímetros (0,2 micras).
25

30

REIVINDICACIONES

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:

5
10
1^a.- Un procedimiento para depositar cromo electrolíticamente en una disolución acuosa equilibrada de complejo de cromo (III)-tiocianato, caracterizado por seleccionar la concentración de cromo de modo que sea menor de 0,03 molar.

15
2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado por seleccionar la concentración de cromo de modo que sea menor de 0,02 molar.

3^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a ó 2^a, caracterizado por seleccionar la proporción de concentraciones molares de cromo a tiocianato entre 1:2 y 1:4.

20
4^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usar un material tamponador de aminoácido que proporciona al menos uno de los ligandos del complejo.

25
5^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado por usar ácido aspártico en una concentración 1,25 veces la concentración de cromo.

6^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por ajustar la temperatura de la disolución a un valor entre 40°C y 60°C.

30
7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado por ajustar la corriente de chapado en-

tre los electrodos de chapado a un valor mayor de 50 mA por centímetro cuadrado.

8ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR CROMO ELECTROLITICAMENTE EN UNA DISOLUCION ACUOSA".

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

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

Madrid, 17.ENE.1980

P.A.

Alberto de Elzburu
Per Foder

5

10

15

20

25

30

14119

I F-T.