

314332 18



PATENTE DE INVENCION

Ref. HB-4923/40

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para depositar metales y aleaciones metálicas en medio alcalino por vía electrolítica".

---

*Solicitante:* NOBEL BOZEL, entidad francesa, residente en: 67, Boulevard Haussmann, PARIS, Francia.

El presente invento se refiere al depósito electrolítico de diversos metales y aleaciones partiendo de soluciones que contienen estos metales en forma de complejos orgánicos solubles y, más especialmente, a la utilización de complejos derivados de ácidos carboxílicos.

5.

314332

18 JUN 1950



La utilización de soluciones que contengan diversos metales que se presentan en forma de complejos minerales u orgánicos es práctica corriente en galvanoplastia, pero la mayor parte de las tentativas hechas con referencia al niquelado u otras operaciones anódicas no han tenido éxito sobre todo industrialmente,

5.

La principal dificultad con que se tropieza en el depósito del níquel en medio alcalino es debida al hecho de que el potencial de descarga del níquel es inferior al del hidrógeno en la mayor parte de las soluciones alcalinas. Así pues, no se puede obtener un depósito de níquel a partir de cianuro de níquel monovalente más que partiendo de cianuro bivalente, siendo los potenciales de descarga del níquel de  $-1,36$  y  $-1,28$  volt contra  $-1,17$  volt para el hidrógeno; además el cianuro de níquel monovalente es particularmente inestable.

10.

15.

20.

En lo que afecta a los baños a base de hidróxido de níquelhexamina, para los que el potencial de descarga del níquel es superior al del hidrógeno, su inestabilidad térmica hace que se les excluya de la práctica industrial. Muchas veces se emplean soluciones diversas alcalinas a base de complejos polifosfóricos, pero también éstas son bastante inestables térmicamente.

25.

Por otra parte es práctica corriente, efectuar depósitos de cobre en medio alcalino mediante el empleo de baños a base de cuprocianuros o de pirofosfato.

30.

La presente invención es fundamental especialmente en la aptitud que presenta el níquel para formar complejos orgánicos siendo uno de los objetos del presente invento, elevar la polarización catódica de este metal

18 JUN 1950



y favorecer así su depósito.

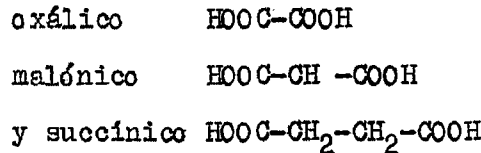
314332

El complejo es tanto más apto para la obtención industrial de un depósito electrolítico cuanto más soluble es en el agua y permite así velocidades de depósito elevadas.

5.

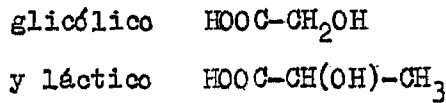
Una particularidad del invento reside en el hecho de utilizar como generador de complejo en un baño alcalino que deba servir para el depósito electrolítico de metales y aleaciones, uno o varios ácidos carboxílicos más especialmente ácidos multifuncionales, particularmente dicarboxílicos, hidroxí mono y policarboxílicos u oxocarboxílicos. A este respecto se citarán más especialmente, ácidos alifáticos inferiores saturados tales como los ácidos:

15.



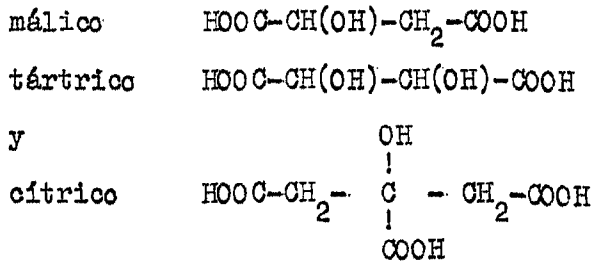
como representantes de los ácidos dicarboxílicos, los ácidos:

20.



como representantes de los ácidos hidroxí mono-carboxílicos, los ácidos:

25.



como representantes de los ácidos hidroxí poli-carboxílicos y los ácidos:

30.

314332



glicóxico HOOC-CHO  
y pirúvico H<sub>3</sub>C-CO-COOH

como representantes de los ácidos oxa carboxílicos...

5. Ácidos particularmente interesantes son los ácidos malómico, láctico, cítrico y glicóxico.

10. El examen de su solubilidad en agua demuestra que uno de los mas solubles es el ácido cítrico que eleva particularmente la polarización catódica del níquel, pero otros ácidos carboxílicos entre los que se han citado anteriormente, conducen a idénticos resultados.

En las soluciones galvánicas que constituyen el objeto de la presente invención, el níquel se presenta en forma de complejos en los cuales tiene la valencia 2.

15. Una de las fórmulas de baños de níquelado alcalino, que conduce a depósitos de buena calidad, utiliza el citrato biamónico: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>H(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> con, como condiciones preferentes:

- Sulfato de níquel SO<sub>4</sub>Ni, 6 H<sub>2</sub>O... 131,5 g/l
- Citrato biamónico..... 100 g/l
- 20. Cloruro de amonio..... 4,5 g/l  
(o sean 3 g/l en ion Cl<sup>-</sup>)
- Amoniaco (d= 0,925, o sea 11 N)... 135 ml/l  
(o sean 25/ g/l en NH<sub>3</sub>)

Densidad del baño así preparado : 1.108 a 26°.

25. A un valor de pH de 8,0 (a 25°) y a una temperatura de 50°, los rendimientos en corriente del baño son del 100% tanto para el rendimiento catódico como para el rendimiento anódico y esto a una densidad de corriente catódica de 3 amperios por decímetro cuadrado.

30. Sin embargo, las densidades de corriente catódica admisibles son de 1 a 6 A/dm<sup>2</sup>.

- 5 -  
314332



La medida de la microdureza Vickers de un depósito de níquel efectuado en el baño precedente a una densidad de corriente catódica de  $3 \text{ A/dm}^2$  es de 313 a una carga de 40 gramos. La microdureza Vickers descansa sobre la medida de la diagonal de la impresión hecha por una pirámide de diamante de base cuadrada, de  $136^\circ$  de ángulo en el vértice, después de su penetración en el metal a ensayar a una carga P expresada en gramos.

5. El aparato utilizado para estos ensayos es el microdurómetro REICHERT.

10. Se puede aumentar la dureza de los depósitos de níquel hasta 500 Vickers (microdureza bajo 40 gramos) poniendo la proporción de cloruro a 6 g/l o sean 9 g/l de cloruro de amonio. De un modo general, se pueden hacer variar la dureza de estos depósitos a voluntad de 150 a 500 Vickers (microdureza bajo 40 gramos) actuando sobre la proporción en cloruro, el pH, la temperatura y la densidad de corriente.

15. A título indicativo, las durezas de los depósitos de níquel obtenidos en baño de Watts son de 230 Vickers alrededor (microdureza a 40 gramos).

20. El baño de níquelado denominado "Watts" consiste en una solución acuosa de sulfato de níquel, de cloruro de níquel y de ácido bórico, del que una de las composiciones es la siguiente:

25.  $\text{SO}_4\text{Ni}, 7 \text{ H}_2\text{O} \dots \dots \dots 315 \text{ g/l}$   
 $\text{Cl}_2\text{Ni}, 6 \text{ H}_2\text{O} \dots \dots \dots 54 \text{ g/l}$   
 $\text{BO}_3\text{H}_3 \dots \dots \dots 40 \text{ g/l}$

30. Desde el punto de vista de las propiedades anticorrosivas, es preciso hacer observar que a espesor igual



de 10 micrones, un depósito de níquel efectuado en baño alcalino según el presente invento, proteger mejor el acero subyacente que un depósito de níquel tipo Watts efectuado en las condiciones operatorias clásicas (temperatura de 50° con una densidad de corriente de 5 A/dm<sup>2</sup>).

5.

En el ejemplo de composición precedente de baño de níquelado alcalino, las concentraciones respectivas de citrato biamónico y de sulfato de níquel pueden variar en proporciones muy notables que oscilan de 0,01 g/l a 263 g/l en sulfato de níquel y de 0,01 a 500 g/l en citrato biamónico.

10.

Como segundo ejemplo de baño de níquelado alcalino, se mencionará la fórmula siguiente, en la que se ha utilizado ácido glicólico que, se supone no se había indicado hasta ahora como generador de complejo con el níquel, pero que en las condiciones de los ejemplos, en presencia de amoníaco da un resultado muy satisfactorio:

15.

	Sulfato de níquel SO <sub>4</sub> Ni, 6H <sub>2</sub> O.....	66	g/l
	Acido glioxílico cristalizado:		
	HOOC-CHO, H <sub>2</sub> O.....	92	g/l
20.	Amoníaco en solución acuosa, D = 0,925...	91	ml/l
	Cloruro de amonio.....	4,5	g/l

el pH de este baño regulándose después a 9,5 (a 25°) mediante adición de amoníaco.

25.

A un valor de pH de 9,5 a una temperatura de 50° y a una densidad de corriente catódica de 2 A/dm<sup>2</sup> se obtienen depósitos perfectos o uniformes, y brillantes.

Para la preparación de este baño, es aconsejable operar del modo y en el orden siguiente:

Disolución del ácido glioxílico en agua fría.

30.

- Neutralización por adición de amoníaco,

- 5, - Disolución del sulfato de níquel y del cloruro de amonio en otra parte de agua fría,
- Adición de la solución precedente a la solución glioxílica,
- Adición de amoniaco hasta pH9 alrededor,
- 10. - Ebullición de 10 minutos a reflujo,
- Ajuste al volumen final mediante adición de amoniaco hasta un pH de 9,5 y filtración del baño.



Esta fórmula no es limitativo y también puede adoptarse, por ejemplo, la siguiente:

- 15. Sulfato de níquel  $SO_4Ni, 6 H_2O$ ..... 131,5 g/l
- Acido glioxílico cristalizado:  
 $HOO C-CHO, H_2O$ ..... 92 g/l
- Amoniaco en solución acuosa, D = 0,925.. 91 ml/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l

con reglaje ulterior del pH del baño a 9,5 (a 25°) mediante adición de amoniaco.

- 20. A pH 9,5 a una temperatura de 50° y a una densidad de corriente catódica de 2 A/dm<sup>2</sup>, los depósitos <sup>obtenidos</sup> son brillantes y de bello aspecto.

A continuación se dan otros ejemplos de composición de baños de níquelado.

- 25. a) Apartir de oxalato de amonio:  
 Sulfato de níquel  $SO_4Ni, 6 H_2O$ ..... 131,5 g/l  
 Oxalato de amonio  $COONH_4$   
 $! COONH_4, H_2O$ ..... 71,0 g/l

- 30. Cloruro de amonio (o sean 3 g/l en  $Cl^-$ ) 4,5 g/l  
 Amoniaco para ajustar el pH a 8,5 (a 25°)  
 Temperatura: 50° - Densidad de corriente 1 A/dm<sup>2</sup>

- b) A partir de ácido malónico:  
 Sulfato de níquel  $SO_4Ni, 6 H_2O$ ..... 131,5 g/l  
 Acido malónico  $HOO C-CH_2-COOH$ ..... 104,0 g/l
- 30.



- Amoniaco en solución acuosa  $d = 0,925$  182 ml/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l  
(o sean 3 g/l en  $Cl^-$ )
- Amoniaco para ajustar el pH a 8,5 a (a 25°)
- Temperatura 50°
- 5. Densidad de corriente = 2 A/dm<sup>2</sup>
- c) A partir de ácido succínico:
- Sulfato de níquel  $SO_4Ni, 6 H_2O$ ..... 131,5 g/l
- Acido succínico  $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ ..... 118,0 g/l
- Amoniaco en solución acuosa:  $d = 0,925$ . 182 ml/l
- 10. Cloruro de amonio (o sean 3 g/l en  $Cl^-$ ) 4,5
- Amoniaco para ajustar el pH a 8 (a 25°)
- Temperatura 50°
- Densidad de corriente = 2 A/dm<sup>2</sup>
- b) A partir de ácido glicólico:
- 15. Sulfato de níquel  $SO_4Ni, 6 H_2O$ ..... 131,5 g/l
- Acido glicólico  $HO-CH_2-COOH$ ..... 76,0 g/l
- Amoniaco en solución acuosa,  $d = 0,925$ .. 91 ml/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l  
(o sean 3 g/l en  $Cl^-$ )
- 20. Amoniaco para ajustar el pH a 8 (a 25°)
- Temperatura 50°
- Densidad de corriente = 2 A/dm<sup>2</sup>
- e) Apartir de ácido láctico:
- Sulfato de níquel  $SO_4Ni, 6 H_2O$ ..... 131,5 g/l
- 25. Acido láctico.  $CH_3-CHOH-COOH$ ..... 180,0 g/l
- Amoniaco en solución acuosa  $d = 0,925$  91 ml/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l  
(o sean 3 g/l en  $Cl^-$ )
- Amoniaco para ajustar el pH a 8,0 (a 25°)
- Temperatura 50°
- 30. Densidad de corriente = 3 A/dm<sup>2</sup>

- 9 314332



f) A partir de ácido málico:

5. Sulfato de níquel  $\text{SO}_4\text{Ni}, 6 \text{H}_2\text{O} \dots$  131,5 g/l  
Acido málico racémico  
 $\text{HOOC-CHOH-CH}_2\text{-COOH} \dots$  134,0 g/l  
Amoniaco en solución acuosa  $d = 0,925$  182 ml/l  
Cloruro de amonio..... 4,5 g/l  
( o sean 3 g/l en  $\text{Cl}^-$  )  
Amoniaco para ajustar el pH a 9,0 (a 25°)  
Temperatura 50°  
Densidad de corriente = 2 A/dm<sup>2</sup>.

10. g) A partir de ácido tártrico:

- Sulfato de níquel  $\text{SO}_4\text{Ni}, 6 \text{H}_2\text{O} \dots$  131,5 g/l  
Acido tártrico  
 $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}, \text{H}_2\text{O} \dots$  168,0 g/l  
Amoniaco en solución acuosa  
 $d = 0,925 \dots$  182 ml/l  
15. Cloruro de amonio..... 4,5 g/l  
( o sean 3 g/l en  $\text{Cl}^-$  )  
Amoniaco para ajustar el pH a 8,0 (a 25°)  
Temperatura 50°  
Densidad de corriente = 1 A/dm<sup>2</sup>

20. h) A partir de ácido pirúvico:

- Sulfato de níquel  $\text{SO}_4\text{Ni}, 6 \text{H}_2\text{O} \dots$  131,5 g/l  
Acido pirúvico  $\text{CH}_3\text{-CO-COOH} \dots$  88,0 g/l  
Amoniaco en solución acuosa  $d = 0,925$  91mg/l  
Cloruro de amonio..... 4,5 g/l  
( o sean 3 g/l en  $\text{Cl}^-$  )  
25. Amoniaco para ajustar el pH a 8,0 (a 25°)  
Temperatura 50°  
Densidad de corriente = 2 A/dm<sup>2</sup>

30. La presente invención no se refiere solamente al depósito del níquel en medio alcalino. El depósito de otros metales que den complejos carboxílicos solubles pue-



314332

de efectuarse igualmente.

Una composición de baño de cobaltado, no limitativo, es la siguiente:

- 5. Sulfato de cobalto  $SO_4Co, 7 H_2O$ ..... 43,25 g/l
- Acido glioxílico cristalizado  
 $HOOC-CHO, H_2O$ ..... 92 g/l
- Amoniaco en solución acuosa, D = 0,925. 91 ml/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l
- Amoniaco: cantidad necesaria para poner el pH a 9,5 (a 25°)

10. A este valor de pH 9,5 a 50° y a 2 A/dm<sup>2</sup>, se obtienen depósitos de buena calidad.

También se puede depositar hierro, utilizando, por ejemplo, de modo no limitativo, la fórmula de baño de hierro siguiente:

- 15. Sulfato de hierro ferroso  $SO_4Fe, 7 H_2O$ . 70 g/l
- Acido glioxílico cristalizado  
 $HOOC-CHO, H_2O$ ..... 92 g/l
- Amoniaco en solución acuosa, D = 0,925. 91 ml/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l

20. Y después regulando el pH del baño a 9 (a 25°) mediante adición de amoniaco.

A este valor de pH de 9, a 50° y a 2 A/dm<sup>2</sup>, hay depósito de hierro.

25. El cromo presente en forma de complejo en el que posee la valencia 3, puede depositarse a partir de un baño constituido del modo siguiente, no limitativo:

- 30. Sulfato de cromo  $(SO_4)_3 Cr_2, 5 H_2O$ .... 120,57 g/l
- Acido glioxílico cristalizado  
 $HOOC-CHO, H_2O$ .... 92 g/l
- Amoniaco en solución acuosa, D = 0,925. 91 ml/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l

314332



y del que se regula después el pH a 9,5 (a 25°) mediante adición de amoniaco.

5. A este pH de 9,5, a una temperatura de 50° y a una densidad de corriente catódica de 20 A/dm<sup>2</sup>, se puede depositar cromo, a partir de un baño trivalente.

Según el presente invento, se puede depositar cobre empleando un complejo carboxílico, una fórmula no limitativa es la siguiente:

- 10. Sulfato de cobre SO<sub>4</sub>CU, 5 H<sub>2</sub>O..... 25 g/l
- Acido glioxílico cristalizado HOOC-CHO, H<sub>2</sub>O. 92 g/l
- Amoniaco en solución acuosa, D = 0,925..... 91 ml/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l

regulándose el pH del baño a 9,5 mediante adición de amoniaco.

15. A este pH, a 50° y a 2 A/dm<sup>2</sup> se obtienen depósitos de cobre perfectos o/ uniformes.

Según el presente invento, se puede efectuar depósitos de aleaciones metálicas por vía electrolíticas.

20. Así como se podía prever por el estudio de las curvas de potenciales catódicos de diversas metales, se ve que se puede llegar a hacerlos depositarse simultáneamente, es decir, obtener aleaciones.

25. El depósito de aleaciones binarias, ternarias, cuaternarias y hasta de número de constituyentes más elevados, pueden también efectuarse, aún cuando las dificultades aumentan con el número de constituyentes de la aleación.

Como aleaciones binarias, no limitativas, se citarán las aleaciones níquel-cobalto, níquel-cobre, níquel-cromo, cobre-cobalto, etc.

30. Se puede montar un baño de depósito de aleación níquel-

3.124332<sup>18</sup>



quel-cobalto, por ejemplo, con los constituyentes siguientes:

	Sulfato de níquel $\text{SO}_4\text{Ni}, 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	131,5	g/l
	Sulfato de cobalto $\text{SO}_4\text{Co}, 7 \text{H}_2\text{O}$ .....	8,65	g/l
5.	Acido glioxílico cristalizado $\text{HOOC-CHO}, \text{H}_2\text{O}$ .....	92	g/l
	Amoniaco en solución acuosa, $D = 0,925$ ..	91	ml/l
	Cloruro de amonio.....	4,5	g/l

y después, regulando el pH del baño a 9,5 (a 25°) mediante adición de amoniaco.

10. Este baño a 50°, a 1 A/dm<sup>2</sup>, deposita una aleación que contiene 74% de níquel y 26% de cobalto.

Quando se trate del depósito de una aleación níquel-cobre, debido al hecho del alejamiento de los potenciales de descarga de estos metales, es necesario recurrir

15. al empleo de un despolarizante que desplaza el potencial de uno de los dos metales, en este caso el cobre, aun en estado de complejos, como se ha indicado anteriormente, favoreciendo así su depósito conjuntamente con el del níquel. Para ésto se puede utilizar el alcohol etílico.

20. La fórmula de un baño de aleación níquel-cobre es, por ejemplo:

	Sulfato de níquel $\text{SO}_4\text{Ni}, 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	131,5	g/l
	Sulfato de cobre $\text{SO}_4\text{Cu}, 5 \text{H}_2\text{O}$ .....	12,5	g/l
	Citrato biamónico.....	100	g/l
25.	Cloruro de amonio.....	4,5	g/l
	Alcohol etílico a 96° Gay-Lussac.....	50	ml/l

Después se regula el pH del baño a 8 (a 25°) mediante adición de amoniaco.

30. A un valor de pH de 8,0 (a 25°), a una temperatura de 50° y a una densidad de corriente catódica 0,5 A/dm<sup>2</sup> se

314332



obtiene una aleación cobre-niquel con un 25% de cobre en peso.

La obtención de aleaciones cobre-niquel es muy importante en razón de su excelente resistencia a la corrosión.

- 5. Haciendo variar la densidad de la corriente catódica, se pueden depositar aleaciones cobre niquel de diferentes títulos que varían entre 25 y 90% de cobre en peso. Asimismo, variando la proporción en cobre del baño electrolítico, se pueden obtener aleaciones de composición diferente.
- 10.

A título de ejemplo, a pH 8,0 (a 25°), a una temperatura de 50° y a una densidad de corriente catódica de 1 A/dm<sup>2</sup> con el baño siguiente:

	Sulfato de níquel SO <sub>4</sub> Ni, 6 H <sub>2</sub> O.....	131,5	g/l
15.	Sulfato de cobre SO <sub>4</sub> Cu, 5 H <sub>2</sub> O.....	1,25	g/l
	Citrato biamónico.....	100	g/l
	Cloruro de amonio.....	4,5	g/l
	Alcohol etílico a 96° Gay Lussac.....	50	ml/l

- 20. y con reglaje del baño a pH 8 (a 25°) mediante adición de amoníaco, se obtiene una aleación conteniendo 4% de cobre.

- 25. Si se pone la proporción en sulfato de cobre a 7,5 g/l (permaneciendo inalteradas todas las otras condiciones) la aleación contiene 27,4% de cobre en peso. Si el baño contiene 17,5 g/l de sulfato de cobre, la aleación es en la proporción del 60% de cobre y si contiene 30 g/l de sulfato de cobre, la aleación es en la proporción del 96% de cobre.

Una fórmula basada en el complejo glioxílico es la siguiente:

30.	Sulfato de níquel SO <sub>4</sub> Ni, 6 H <sub>2</sub> O.....	131,5	g/l
-----	---	-------	-----



314332

Sulfato de cobre  $SO_4 Cu, 5 H_2O$ ..... 12,5 g/l

Acido glioxilico cristalizado  
 $HOOC-CHO, H_2O$ ..... 92 g/l

Amoniaco en solución acuosa, D = 0,925 91 ml/l

Cloruro de amonio..... 4,5 g/l

5.

Alcohol etílico a 96° Gay-Lussac (introducido después de la ebullición a reflujo 50 ml/l

Después se regula el pH del baño a 9,5 mediante adición de amoniaco.

A este pH 9,5 a 50° y a 2 A/dm<sup>2</sup>, la aleación obtenida

10.

contiene 32% de cobre en peso.

Una fórmula no limitativa, de baño de aleación níquel-cromo, es la siguiente:

Sulfato de níquel  $SO_4 Ni, 6 H_2O$ ..... 131,5 g/l

Sulfato de cromo  $(SO_4)_3 Cr_2, 5 H_2O$ ..... 24,12 g/l

15.

Acido glioxilico cristalizado  
 $HOOC-CHO, H_2O$ ..... 92 g/l

Amoniaco en solución acuosa, D = 0,925 91 ml/l

Cloruro de amonio..... 4,5 g/l

Después se regula el pH del baño a 9,5 (a 25°)

por adición de amoniaco.

20.

A este pH de 9,5 a una temperatura de 50° y a una densidad de corriente catódica de 20 A/dm<sup>2</sup>, se obtiene una aleación níquel-cromo conteniendo 36,3% de cromo.

La composición tipo de un baño de aleación cobre-cobalto puede ser, por ejemplo, la siguiente:

25.

Sulfato de cobre  $SO_4 Cu, 5 H_2O$ ..... 12,5 g/l

Sulfato de cobalto  $SO_4 Co, 7 H_2O$ ..... 8,65g/l

Acido glioxilico  $HOOC-CHO, H_2O$ ..... 92 g/l

Amoniaco en solución acuosa, D = 0,925. 91 ml/l

Cloruro de amonio..... 4,5 g/l

30.

Alcohol etílico a 96° Gay-Lussac (introducido 50 ml/l

314332



después de ebullición a reflujo)

Después se regula el pH del baño a 9,5 (a 25°) mediante adición de amoniaco.

5. A este pH de 9,5 a una temperatura de 50° y a una densidad de corriente catódica de 1 A/dm<sup>2</sup>, el depósito contiene 16% de cobre y 84% de cobalto en peso.

Según el presente invento, se pueden depositar igualmente, aleaciones ternarias cuyos ejemplos dados a continuación, no son limitativos.

10. Por ejemplo, una fórmula de baño de aleación níquel-cobalto-cromo, es la siguiente:

	Sulfato de níquel SO <sub>4</sub> Ni, 6 H <sub>2</sub> O.....	131,5 g/l
	Sulfato de cobalto SO <sub>4</sub> Co, 7 H <sub>2</sub> O.....	8,65 g/l
	Sulfato de cobre SO <sub>4</sub> Cu, 5 H <sub>2</sub> O.....	12,5 g/l
15.	Acido glioxílico cristalizado HOOC-CHO, H <sub>2</sub> O.....	92 g/l
	Amoniaco en solución acuosa, D =0,925	91 ml/l
	Cloruro de amonio.....	4,5 g/l
	Alcohol etílico a 96° Gay-Lussac (introducido después de ebullición a reflujo)	50 ml/l.

20. Después se regula el pH del baño a 9,5 (a 25°) por adición de amoniaco.

A este pH de 9,5 a una temperatura de 50° y a una densidad de corriente catódica de 1 A/dm<sup>2</sup>, se obtiene una aleación con un contenido de : 10 % de níquel, 39% de cobalto y 51% de cobre.

25. Para depositar una aleación ternaria níquel-cobre hierro, puede emplearse la siguiente fórmula:

	Sulfato de níquel SO <sub>4</sub> Ni, 6 H <sub>2</sub> O.....	131,5 g/l
	Sulfato de cobre SO <sub>4</sub> Cu, 5 H <sub>2</sub> O.....	12,5 g/l
30.	Sulfato de hierro ferroso SO <sub>4</sub> Fe, 7 H <sub>2</sub> O.....	14,0 g/l

314332



- Acido glioxálico cristalizado  
HOO C-CHO, H<sub>2</sub>O..... 92 g/l
- Amoniaco en solución acuosa, D = 0,925.. 91 ml/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l
- 5. Alcohol etílico a 96º Gay-Lussac (introducido después de ebullición a reflujo)..... 50 ml/l

Después, se regula el pH del baño a 9,5 ( a 25º ) mediante adición de amoniaco.

A este pH de 9,5 a 50º y a 1 A/dm<sup>2</sup>, la aleación obtenida contiene en peso 23,5% de níquel, 62% de cobre y 14,5% de

10. hierro.

También se puede depositar una aleación conteniendo en peso 10% de níquel, 35% de cobre y 55% de hierro, empleando un baño que tenga la fórmula siguiente:

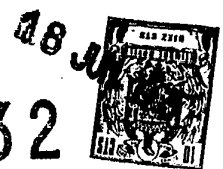
- 15. Sulfato de níquel SO<sub>4</sub> Ni, 6 H<sub>2</sub>O..... 131,5 g/l
- Sulfato de cobre SO<sub>4</sub> Cu, 5 H<sub>2</sub>O..... 12,5 g/l
- Sulfato de hierro ferroso  
SO<sub>4</sub> Fe, 7 H<sub>2</sub>O..... 14,0 g/l
- Citrato biamónico..... 100 g/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l
- 20. Alcohol etílico a 96º Gay-Lussac..... 50 ml/l

y en el que se regula el pH a 9,5 (a 25º) mediante adición de amoniaco con las, con las, condiciones: pH 9,5 temperatura 50º y densidad de corriente catódica 1 A/dm<sup>2</sup>.

25. Según el presente invento, también se pueden depositar electrolíticamente aleaciones constituidas por un mayor número de elementos; así, una aleación cuaternaria níquel-cobalto-cobre-hierro se deposita a partir del baño siguiente:

- 30. Sulfato de níquel /SO<sub>4</sub> Ni, 6 H<sub>2</sub>O..... 131,5 g/l
- Sulfato de cobalto SO<sub>4</sub> Co, 7 H<sub>2</sub>O..... 8,65 g/l
- Sulfato de cobre SO<sub>4</sub> Cu, 5 H<sub>2</sub>O..... 12,5 g/l

314332



	Sulfato de hierro ferroso	
	SO <sub>4</sub> Fe, 7 H <sub>2</sub> O.....	14,0 g/l
	Acido glioxílico cristalizado	
	HOO C-CHO, H <sub>2</sub> O.....	92 g/l
	Amoniaco en solución acuosa, D = 0,925.	91 ml/l
5.	Cloruro de amonio.....	4,5 g/l
	Alcohol etílico a 96º Gay-Lussac (intrp ducido después de ebullición a reflujo).....	50 ml/l

regulándose después el pH del baño a 9,5 (a 25º) mediante adición de amoniaco.

10. A este pH, a una temperatura de 50º y a 2 A/dm<sup>2</sup>, la aleación depositada contiene 23% de níquel, 27% de cobalto, 35% de cobre y 15% de hierro.

15. Este ejemplo, igual que los precedentes, no es limitativo y según la densidad de corriente y las concentraciones respectivas de los diversos constituyentes del baño, las aleaciones obtenidas serán de composiciones diferentes.

20. Por regla general, la cantidad mínima de ácido carboxílico a utilizar es la necesaria en cada uno de los casos, con cada uno de los ácidos considerados, para formar un complejo con el metal o los metales a depositar se hallan en el baño y en las cantidades en las que los mismos se encuentran en él. Si la cantidad de ácido generador de complejo es insuficiente, la parte de los metales no transformada en complejo por el ácido carboxílico podrá serlo por la base empleada para regular el pH.

25. Entonces es preciso considerar dos casos: o bien el metal puesto en forma de complejo por la base no se deposita al mismo tiempo que el que lo es por el ácido carboxílico y entonces no interviene en el procedimiento, o bien hay de  
30. pósito simultáneo de metal a partir de los dos complejos,

314332



pero en este caso, el depósito obtenido no presenta las cualidades requeridas en el presente procedimiento.

5. La cantidad máxima de ácido carboxílico que se puede emplear en cada uno de los casos es la que corresponde a la saturación del ácido que figura en la composición del baño, saturación que constituye su límite práctico de empleo.

10. El metal a depositar en el baño electrolítico puede figurar en el origen en el baño, en todas las formas según las cuales no hay incompatibilidad con este baño. Limitándose a los solos baños de níquelado, se indicarán a continuación composiciones en las que se utilizan compuestos de níquel diferentes del sulfato; se sobrentiende que estas composiciones no son limitativas.

- 15. (A) Acido cítrico..... 192 g/l
- Hidróxido de níquel..... 140 g/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l  
(o sean 3 g/l en Cl<sup>-</sup>)

Amoniaco: cantidad necesaria para ajustar el pH a 8,0 (a 25°).

- 20. Temperatura 50°
- Densidad de corriente 2 A/dm<sup>2</sup>

- (B) Acido cítrico..... 192,0 g/l
- Carbonato de níquel..... 178,0 g/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l  
(o sean 3 g/l en Cl<sup>-</sup>)

25. Amoniaco: cantidad necesaria para ajustar el pH a 8,0 (a 25°).

- 30. Temperatura 50°
- Densidad de corriente 2 A/dm<sup>2</sup>



314332

- (C) Oxalato de níquel  $\text{Ni} \dots\dots 73,5 \text{ g/l}$
- Citrato biamónico..... 100,0 g/l
- Cloruro de amonio..... 4,5 g/l  
(o sean 3 g/l en  $\text{Cl}^-$ )

5. Amoniac: cantidad necesaria para ajustar el pH a 8,0 (a 25°).

Temperatura 50°

Densidad de corriente 2 A/dm<sup>2</sup>

- 10. (D) Cloruro de níquel  $\text{Cl}_2\text{Ni}, 6 \text{ H}_2\text{O} \dots 250,0 \text{ g/l}$
- Citrato biamónico..... 300,0 g/l
- Amoniac (d.= 0,925 o sean 11 N). 350 ml/l
- Densidad del baño así preparado: 1,176 a 26°
- Temperatura 50°

Densidad de corriente 1,5 a 3 A/dm<sup>2</sup>

15. Sea cual fuere el compuesto empleado para introducir el metal, la solución de níquelado conduce a depósitos de buena calidad. La preferencia se dá actualmente al sulfato de níquel porque es la sal de níquel más corriente en el mercado y la más económica.

20. En lo que afecta a los pH, se puede trabajar en los baños cuyas fórmulas se han indicado a partir de 7 hasta 12, sin embargo, los valores recomendados se sitúan entre 8 y 9,5.

25. El amoniac se ha preconizado en los ejemplos a causa de su compatibilidad con los complejos formados en el baño, pero no es el solo compuesto básico utilizable.

De este modo, si se vuelve a tomar la primera composición anteriormente indicada, o sea:

- 30. Sulfato de níquel  $\text{SO}_4\text{Ni}, 6 \text{ H}_2\text{O} \dots 131,5 \text{ g/l}$

- 20 -  
314332



Citrato biamónico..... 100,0 g/l

Cloruro de amonio..... 4,5 g/l

Amoniaco: cantidad necesaria para ajustar el

pH a 8,0 (a 25°), y si al amoniaco le sustituyen diversas

5. bases, se comprueba que la monoetilamina y la monoetanolamina dan resultados análogos a los que se han obtenido con el amoniaco, la trietanolamina permite obtener depósitos un poco mates y estriados que, debido a este hecho, presentan un aspecto menos agradable.

10. La hidracina y la etileno diamina permiten obtener también depósitos, pero estas bases son de un empleo menos fácil porque provocan precipitaciones en los baños.

15. Se sobreentiende que puede emplearse otras bases análogas.

Los baños y el procedimiento descritos anteriormente poseen numerosas ventajas con relación a los baños y procedimientos hasta ahora conocidos.

20. En primer lugar, permiten operar en medio alcalino mientras que la mayor parte de los baños empleados son ácidos. Además se opera en presencia y a partir de sales complejas contrariamente a la mayor parte de los baños alcalinos. Los complejos empleados son derivados del grupo de los ácidos carboxílicos que son de un uso extremadamente raro en electrolisis y no tienen empleo en

25. la industria. Además, las fórmulas y sus modos de utilización permiten el desplazamiento de los potenciales de descargas catódicas de uno o de varios metales, lo cual permite depositarlos solos o simultáneamente y con ello

30. realizar aleaciones que no han podido nunca obtenerse has

314332



ta ahora. Es preciso añadir que los rendimientos catódicos de tales baños son siempre excelentes, en principio entre 85 y 100%.

- No se pueden definir separadamente límites de temperaturas y de densidades de corriente puesto que estos dos factores van unidos; además, los valores óptimos en cada caso particular se determinan mucho mejor mediante ensayos previos. En lo que respecta a la temperatura, utilizando densidades de corrientes convenientes, se puede hacer funcionar estos baños a partir de la temperatura ambiente hasta aquella en que la base empleada es arrastrada con vapor de agua o retirada por volatilidad lo cual, en el caso del amoníaco, limita la temperatura de empleo a alrededor de 80° a la presión atmosférica.
- 5.
- 10.
- 15.

Quando se emplea un alcohol hay que limitarse también a la temperatura a la que el alcohol será expulsado. Prácticamente, las mejores temperaturas de empleo se sitúan entre 40 y 60°, siendo la óptima a unos 50°.

- 20.
- Las densidades de corriente unidas por una parte a las temperaturas de los baños a sus composiciones y a sus pH, lo son, por otra parte, a las formas de las piezas y a las propiedades mecánicas que se requiere dar a los depósitos efectuados.

- 25.
- Por regla general, se puede, con la mayor parte de estos baños, obtener un depósito desde el principio de la aplicación de una reducida densidad de corriente, es decir alrededor de 0,1 A/dm<sup>2</sup> y aumentar esta densidad de corriente hasta que aparezcan defectos denominados "que maduras" sobre los depósitos que empiezan a ser visibles
- 30.



entre 6 y 10 A/dm<sup>2</sup> según los baños y las condiciones operatorias empleadas. Como regla práctica, con las temperaturas habitualmente empleadas, 40 a 60° y las condiciones de utilización descritas anteriormente, estos límites pueden fijarse a 0,5 A/dm<sup>2</sup> y 6 A/dm<sup>2</sup>.

5.

En las fórmulas indicadas, el cloruro de amonio puede reemplazarse por el cloruro del metal o los cloruros de los metales a depositar, por ejemplo, por cloruros de níquel, cobalto, cobre, hierro, cromo, etc.

10.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle

15.

en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 18 de junio de 1964, nº PV. 978.818, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales

20.

en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR METALES Y ALEACIONES METÁLICAS EN MEDIO ALCALINO POR VIA ELECTROLÍTICA"; caracterizándose por lo siguiente:

25.

1ª.- Procedimiento para depositar metales y aleaciones metálicas en medio alcalino por vía electrolítica, caracterizado porque se prepara un baño que contiene, en medio acuoso, una o varias sales de metales

30.

juntamente con un ácido carboxílico apropiado para for-

314332



mar uno o varios complejos con este metal o estos metales, así como un compuesto básico en cantidad suficiente para que el pH del medio esté comprendido entre 7 y 12.

5.                   2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el baño que encierra varios metales, contiene además un despolarizante catódico, en particular un reductor tal como un alcohol primario, especialmente alcohol etílico.
  
10.                   3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido multifuncional, en particular un ácido dicarboxílico, hidroxí mono-carboxílico, hidroxipolicarboxílico u oxo-carboxílico.
  
15.                   4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el ácido, es un ácido alifático inferior saturado.  
  
                          5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 3ª o 4ª, caracterizado porque el ácido del baño es ácido malónico, ácido láctico, ácido cítrico o ácido glioxílico.
  
20.                   6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el metal o metales presentes en forma de sales pertenecen al grupo de los metales siguientes: cobre, níquel, cobalto, hierro, cromo, manganeso y tungsteno.
  
25.                   7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el baño contiene iones cloro cuya cantidad es proporcional a la dureza que se desée obtener para los depósitos.
  
- 30.



- 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se opera a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y aquella a la que el compuesto básico y/o el alcohol tiende a escaparse del baño a una velocidad apreciable, de preferencia entre 40 y 60°.
- 5.

- 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque la densidad de corriente, para una temperatura de 40 a 60°, se elige en la gama 0,5 a 6 amperios por  $\text{dm}^2$ .
- 10.

10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 8ª y 9ª, caracterizado porque se regulan las temperaturas y la densidad de la corriente en relación con la dureza requerida para los depósitos metálicos.

- 11ª.- Procedimiento para depositar metales y aleaciones metálicas en medio alcalino por vía electrolítica, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.
- 15.

- Esta memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 20.

Madrid,

18 JUN. 1965

NOBEL - BOZEL.

A. GOMEZ ACEBO Y MODER  
S. P.