



P - 31.769

R. 54070

325 133

7 MAY. 1966

325133

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCIÓN

formulada el 5 de abril de 1.966, con el nº 325.133

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE HARSHAW CHEMICAL COMPANY, entidad nortea-  
mericana, establecida en 1945 East 97th Street, Cleveland,  
Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE FABRICAR UN ESTRATIFICADO DE DOS CAPAS"

5

La presente invención se refiere a revestimientos  
metálicos compuestos, o revestimientos estratificados, que  
comprenden una primera capa de níquel y una capa recubrido-  
ra de cromo. Más específicamente, la presente invención se  
refiere al descubrimiento de que cuando ambas capas de un  
estratificado de níquel/cromo en dos capas se someten de  
forma adecuada a una tensión, se puede hacer que el compues  
to presente microgrietas según una pauta muy fina, y el re-  
sultante estratificado con microgrietas tiene propiedades  
superiores, especialmente respecto a protección contra la

10

**POOR  
QUALITY**

325133



corrosión.

5 Según la realización actualmente preferida de la invención, se usa un depósito de níquel que tiene gran tensión de tracción, el cual, cuando se combina con una capa recubridora adecuada de cromo, produce unos revestimientos de resistencia perfeccionada a la corrosión. Los depósitos de níquel según la invención son sometidos a tensión, y cuando se combinan con el depósito de cromo, que también está sometido a tensión, las tensiones se refuerzan entre sí, y el compuesto presenta un cuarteamiento de agrietamiento microscópico, según una pauta de cuarteamiento constituida por líneas finas, de aproximadamente 118 a 1180 grietas por cm lineal. Aunque se pueden aceptar las pautas de grietas aún más finas, se prefiere producir de 275 a 785 grietas por cm. Los depósitos que tienen pautas dentro del intervalo preferido, tienden a dar la mejor protección contra la corrosión. La capa de níquel se puede aplicar con un espesor de 0,76 a 12,7 micras, preferiblemente de 1,27 a 6,35 micras, siendo el espesor de la capa de cromo, preferiblemente, de 0,254 a 1,27 micras.

15 Antes de la presente invención se conocía el recubrimiento de níquel brillante con una capa de cromo, a partir de una solución que contenía ión selenio (Safranek y Miller: Plating, 51, 543), pero, por lo que conocen los solicitantes, el níquel brillante mencionado no había sido pretensado dentro de los valores propuestos más adelante, y no da resultados equivalentes a los obtenidos cuando ambos depósitos son pretensados y cooperan para producir grietas dentro de dichos límites de 118 a 1180 grietas por cm lineal.

30 Cuando se añade a un baño de cromado un compuesto de

325133

7 MAY



selenio, por ejemplo seleniato sódico, en concentración del orden de 0,015 g/litro, el depósito de cromo resultante, cuando se deposita sobre níquel con espesor de, por ejemplo, 0,762 micras, producirá microgrietas cuando el

5 objeto recubierto se calienta de forma adecuada, por ejemplo por inmersión en agua caliente. Sin embargo, dicho baño que contiene selenio no tiene buen poder cubriente o de deposición en zonas accidentadas, y el depósito obtenido con tal baño tiene poco o nada de cromo depositado en las áreas

10 de baja densidad de corriente, del objeto que se está recubriendo. Para proporcionar mejor cubrimiento con el cromo, pero conservando aún la resistencia perfeccionada a la corrosión que presenta el cromo con microgrietas, es corriente depositar un espesor de cromo del orden de 0,254 micras,

15 con un baño normal de cromo (que no contiene selenio), y continuar con un depósito de espesor del orden de 0,381 micras, o más, con un baño de cromo que contiene selenio. Además del menor poder de deposición que presenta el baño de cromo que contiene la cantidad habitual de compuesto de selenio, los depósitos de cromo obtenidos con tal baño que

20 contiene selenio tienden a tener un color azulado, lo que es indeseable. Según la presente invención, la cantidad de selenio se puede reducir, o se puede prescindir del selenio, como se mostrará más adelante, obteniendo como resultado mayor poder de deposición; también se reduce el indeseable color azulado. Para obtener estos buenos resultados se ha de pretensar el depósito de níquel.

25

También se han producido microgrietas en sistemas de cromo en dos capas, por variación del carácter de unos depósitos independientes de cromo, debido a diferencias en las

30

condiciones de trabajo, o por variaciones en las composiciones de los baños de recubrir (Patente U.S. 3.157.585).

5 La presente invención se diferencia de los métodos anteriores para producir microgrietas, en cuanto que el compuesto de dos capas, responsable de las microgrietas, comprende una capa delgada de níquel de carácter especial, pretensado, y una capa de cromo.

10 Según un método para producir un revestimiento deseable con microgrietas, de la presente invención, se pueda usar una concentración menor que la usual del compuesto de selenio, en el baño de cromo, para producir el revestimiento resistente a la corrosión. Esto se realiza depositando primero un depósito de níquel sometido a tensión, y luego una capa de cromo con el baño de cromo que contiene menos que la concentración usual de seleniato. El primer revestimiento (níquel) se somete a tensión, pero no se forman grietas, y luego se deposita la capa de cromo con el baño que contiene selenio, produciendo así la tensión suficiente para formar grietas en el cromo, por ejemplo cuando se calienta el depósito, tal como por inmersión del sustrato revestido en agua caliente, por ejemplo agua hirviendo o agua a 82°C. Se pueden emplear algunas soluciones para cromar exentas de selenio. La solución corriente para cromar produce un depósito con tensiones moderadas, y la adición de selenio reduce el poder de deposición. La adición de menos selenio da mejores resultados, como se ha indicado antes. El depósito de níquel, muy sometido a tensiones, hace posible la omisión de parte o de todo el selenio, sin pérdida sustancial de poder de deposición obteniéndose aún el poder perfeccionado de deposición como si no se hubiera usado se-

15

20

25

30

325133



5 lenio. La cantidad de selenio menor que la usual, presente en el baño de cromo, no produce la gran pérdida de poder de deposición, causada por la cantidad normal de selenio. Además, se evita o se reduce el objetable color azul del depósito de cromo obtenido con el baño usual que contiene selenio.

10 Según un método de la presente invención, para proporcionar un níquel sometido a tensión, de lustre perfeccionado, se puede usar un solo aditivo (aparte del que se usa contra la formación de picaduras, que se puede usar si se desea) al baño de níquel tipo Watts. Pequeñas concentraciones de ciertos aditivos producen alto grado de tensión de tracción en los depósitos de níquel, cuando no hay presentes agentes de control de sulfo-oxígeno. Usando una concentración de compuesto de selenio menor que la usual, en el 15 baño usado para la deposición de cromo sobre el níquel sometido a tensión, la menor cantidad de selenio produce un estratificado que formará grietas según una pauta fina deseable, y se obtendrá buena resistencia a la corrosión.

20 En los estratificados según la presente invención, es importante que la tensión, tanto en el depósito de níquel como en el depósito de cromo, sea tal que tenga lugar la formación de microgrietas en el estratificado. Las microgrietas se pueden producir espontáneamente hacia el final, o después de la electrodeposición del cromo, o por inmersión en 25 agua caliente, o durante una exposición a la intemperie, o durante ensayos de corrosión acelerada.

30 Aunque los motivos de la aparición de tensiones en depósitos de cromo han sido objeto de mucha experimentación y especulación, no hay acuerdo general sobre la causa. Se ha



sugerido que el responsable de las tensiones puede ser un hidruro de cromo co-depositado, o hidrógeno absorbido.

5 En los ensayos realizados por los autores de la presente invención, se ha hallado que cuando se introduce en agua hirviendo un estratificado sometido a tensiones de la invención, hay un desprendimiento inmediato de gas, y el depósito presenta después microgrietas. Un depósito usual de cromo no desprende gas bajo iguales circunstancias.

10 Es importante que las microgrietas sigan una pauta del orden de 118 a 1180 o más grietas por cm lineal, preferiblemente de 275 a 785 grietas por cm lineal. La pauta de las grietas está controlada por el grado de pretensado. Se han usado numerosos métodos para pretensar depósitos de níquel. En lo que sigue se indican ejemplos.

15 Un depósito con microgrietas tal como aquí se considera, dentro de los límites especificados de 118 a 1180 grietas por cm lineal, sigue una pauta al azar de grietas entrelazadas, que no se pueden ver directamente al microscopio usando del orden de 150 aumentos. Para determinar si se han  
20 formado microgrietas se hace uso del ensayo "Dubpernell", en el que el electrodepósito compuesto, incluyendo una capa superior de cromo, se hace catódico en una solución ácida de sulfato de cobre, con baja densidad de corriente. El cobre se deposita solo en las microgrietas, y no en el área  
25 en la que no hay grietas, donde se cree que el cromo está cubierto por una película de óxido.

30 En el caso de depósitos delgados de cromo sobre níquel, en los que se desarrollan microgrietas, es sabido que las grietas se extienden hacia o en el interior de la capa de níquel. Con depósitos de cromo más gruesos, las microgrietas

325133

7 MA



5 tas pueden no extenderse necesariamente en el depósito de níquel, en todos los casos. Bajo estas circunstancias, también se deposita cobre en las microgrietas del cromo, usando el ensayo de Dubpernell. En este caso, se cree que la película de óxido no cubre el fondo de la grieta.

Los ensayos han mostrado que cuando existen microgrietas dentro de los límites aquí especificados, se obtiene con seguridad una protección perfeccionada contra la corrosión.

10 En esta Memoria descriptiva, y en las reivindicaciones adjuntas, en el níquel se incluyen el cobalto y co-depositos de níquel-cobalto, pero se prefiere el níquel.

Todas las soluciones de recubrimiento aquí descritas son acuosas.

15 Se afirma que los estratificados aquí descritos, de níquel y cromo sometidos a tensiones, se pueden aplicar a una variedad de sustratos, incluyendo un sustrato usual de níquel brillante, o un sustrato de níquel semibrillante, estando dichos sustratos de níquel brillante o semibrillante  
20 electrodepositados generalmente sobre superficies metálicas, por ejemplo hierro o acero. El níquel sometido a tensiones se puede aplicar sobre metales o superficies conductoras, en general; por ejemplo, cobalto, níquel, cobre, latón u otros metales, y aleaciones de dos o más de ellos.

25 Un depósito de dos capas según la invención se puede producir depositando una capa de níquel sometido a tensiones sobre cualquiera de los sustratos antes indicados. Sobre la capa de níquel sometido a tensiones se puede depositar una capa de cromo sometido a tensiones. La capa de níquel se  
30 puede someter a tensiones mediante un aditivo de la solución.



Análogamente, la capa de cromo se puede someter a tensiones mediante un aditivo de la solución con la que se produce.

Las soluciones que producen níquel sometido a tensiones se pueden producir, por ejemplo, usando como aditivo un compuesto de aminoborano, o un compuesto de piridinio, o un compuesto de quinolinio o isoquinolinio. Estos aditivos del baño de níquel, y los compuestos de selenio, por ejemplo, del baño de cromo, cooperan para producir una placa de depósito más uniforme sobre el trabajo, y más exenta del objeto color azul. Con ciertas soluciones de cromo se puede prescindir parcial o totalmente del selenio, al tiempo que se conservan muchos de los beneficios de la invención. Sin embargo, se prefiere incorporar una concentración limitada de selenio en la solución de cromado.

El procedimiento para producir los estratificados deseables es crítico en tres aspectos. Primero, la solución de cromo, con o sin selenio, debe producir un depósito sometido a tensiones, con las suficientes tensiones para que coopere con el depósito de níquel para producir un estratificado con microgrietas. Segundo, el compuesto sometido a tensiones debe producir un estratificado con dobles tensiones, capaz de formar grietas según una pauta fina de aproximadamente 118 a 1180 o más grietas por cm lineal. Tercero, el depósito de níquel obtenido con la solución de níquelado debe producir depósitos que estén sometidos a tensiones, tales que se consiga la pauta deseable de aproximadamente 118 a 1180 o más grietas por cm lineal. Cualquier aditivo de la solución de níquel se puede usar para producir un depósito de níquel que se pueda usar en relación con un depósito de cromo obtenido con una solución de cromo que comprende ácido

325133

7 MAY



crómico e ión sulfato, con tal de que el depósito tenga las tensiones suficientes. Se deben formar las tensiones en el depósito de níquel antes de formar las grietas, en un grado de aproximadamente  $2110 \text{ kg/cm}^2$  (método de la banda rígida),  
5 La formación de tensiones en los depósitos se puede variar ajustando la cantidad de aditivo de las soluciones, o como se describe más adelante.

Además de la técnica anterior antes citada, se puede prestar atención a la Patente U.S. 2.658.867, en la que se describe un depósito con grietas que tiene del orden de  
10 19,6 a 78,5 grietas por cm lineal, cuando se recubre con 0,25 micras de cromo con un baño normal de cromo. En la Patente U.S. 2.644.789 se expone el uso de compuestos de piridinio como abrillantadores, en relación con vehículos de  
15 sulfo-oxígeno, para la deposición de níquel brillante. Cuando tal níquel brillante es recubierto con un depósito normal de cromo, no se desarrolla ningún depósito con microgrietas, ni siquiera por calentamiento a  $93^{\circ}\text{C}$ . En tales exposiciones no se han descrito depósitos de níquel adecuados para la presente invención, por lo que saben los solicitantes.  
20

Los vehículos de sulfo-oxígeno (agentes de control), tales como bencenosulfato y sacarina, son indeseables en la solución usada para producir níquel sometido a tensiones según la presente invención, ya que disminuyen la tensión de tracción. Si se usan en el baño, la concentración del vehículo debe ser menor que la corriente en un baño de níquel brillante, y no debe pasar de 0,1 g/litro.  
25

Se prefiere la solución de níquelar tipo Watts cuando se usan agentes que inducen las tensiones. Para los fines  
30

7 MAY 1968

325133

de la invención, puede consistir en sulfato de níquel en gran concentración, cloruro de níquel en menor concentración, y ácido bórico, también en menor concentración. También se puede incluir sulfato sódico de alcohol láurico, pero no es esencial, dado que el baño funcionará más o menos sin él. Además del baño Watts, se pueden usar otros baños que van desde las soluciones completamente de sulfato a las soluciones completamente de cloruro. Se pueden usar baños que contienen sulfamatos. Se pueden usar soluciones alcalinas, así como fluoborato de níquel, y muchas más, como soluciones básicas para níquelar.

Los aminoboranos, y los compuestos de piridinio, quinolinio e isoquinolinio son dos de tales grupos de compuestos de nitrógeno, que se pueden sugerir como preferibles. En la siguiente Tabla 1 se relaciona un cierto número de ejemplos específicos de estos compuestos de borano.

La invención se dirige preferiblemente hacia los revestimientos estratificados de dos capas, ambas capas juntas bajo tensiones lo suficientemente grandes para permitir la formación de microgrietas, y al procedimiento para producir dichos estratificados con tensiones adecuadas, y de formar grietas en tales estratificados así sometidos a tensiones. Además, las características más específicas y preferidas de la invención son: producir los estratificados usando un agente adecuado de inducción de tensiones, en la solución de cromar; y producir los estratificados usando un baño tipo Watts, que contiene un compuesto de la clase que consta de aminoboranos tales como los relacionados en la Tabla 1, y compuestos de piridinio, quinolinio e isoquinolinio tales como los relacionados en la Tabla 2, y compues

325133

25



tos diversos tales como los relacionados en la Tabla 3.

En el procedimiento para fabricar estratificados según la invención, son importantes el espesor de los depósitos y las temperaturas de electrodeposición, aunque se pueden usar considerables y numerosas variantes. Para obtener los mejores resultados, el depósito de níquel se debe depositar con espesor de 0,76 a 13,2 micras, preferiblemente de 1,27 a 6,35 micras, a temperatura comprendida entre 16 y 71°C. La capa de cromo debe tener un espesor de 0,25 a 1,27 micras, aplicada a un intervalo de temperaturas de 32 a 66°C. Cuando se han aplicado los depósitos, el laminado se debe calentar preferiblemente a una temperatura de 82 a 232°C, en un período de tiempo de 5 a 120 seg. Puede ser conveniente enfriar y calentar alternativamente el compuesto.

Los siguientes compuestos específicos que se indican a continuación pueden ser usados en la producción de los estratificados antes descritos.

Tabla 1

20

Boranos		Concentración preferida, g/litro
1. Trimetilaminoborano	$(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{BH}_3$	1,0 a 2,0
2. Dimetilaminoborano	$(\text{CH}_3)_2\text{HN}:\text{BH}_3$	0,5 a 2,0
3. Terc-butilaminoborano	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2:\text{BH}_3$	0,1 a 2,0
4. Morfolinoborano		0,8 a 1,7

25

30

325133

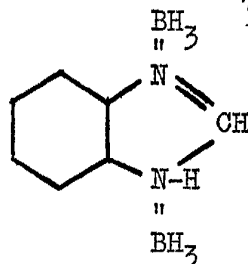


5. Piridinoborano  $C_5H_5-N: BH_3$  0,8 a 1,5
6. Picolinoborano  $CH_3-C_5H_4N: BH_3$  0,9 a 1,7
7. Dimetilpropilaminoborano  $(CH_3)_2$   
 $C_3H_5$   $N: BH_3$  1,0 a 1,8
8. Anilinoborano  $C_6H_5NH_2: BH_3$  1,0 a 2,0
9. Dimetilamino-dimetilborano  $(CH_3)_2-NH: BH(CH_3)_2$  1,0 a 1,7
10. Morfolinodietilborano  $O$   $(CH_2)_2$   $NH: B$   $(C_2H_5)_2$   $H$  1,0 a 1,8
11. Trietilaminoborano  $(C_2H_5)_3N: BH_3$  1,0 a 2,0
12. Dimetildodecilaminoborano  $(CH_3)_2$   
 $C_{12}H_{25}$   $N: BH_3$  0,8 a 1,7
13. Pirazinodiborano  $H_3B: N$   $CH-C$   $N: BH_3$   $CH=C$  0,6 a 1,5
14. Piperazinodiborano  $H_3B: NH$   $C_2H_4$   $NH: BH_3$   $C_2H_4$  0,1 a 1,8

325133



15. Bencimidazoldi-  
borano



0,9 a 1,6

5

En general, los boranos antes relacionados deben estar presentes en la solución en concentración de 0,5 a 2,0 g/litro.

10

Tabla 2

- Bromuro de N,N'-etilén-bis-piridinio
- Bromuro de N,N'-trimetilén-bis-piridinio
- Bromuro de N,N'-tetrametilén-bis-piridinio
- 15 Bromuro de N,N'-pentametilén-bis-piridinio
- Bromuro de N,N'-decametilén-bis-piridinio
- Bromuro de N,N'-metilén-bis-piridinio
- Cloruro de N,N'-oxidimetilén-bis-piridino
- Cloruro de N,N'-oxietilénmetilén-bis-piridinio
- 20 Cloruro de N,N'-oxidietilén-bis-piridinio
- Cloruro de N,N'-oxiditrimetilén-bis-piridinio
- Cloruro de N,N'-metilén-bis-isoquinolinio
- Cloruro de N,N'-oxidimetilén-bis-isoquinolinio
- Cloruro de N,N'-oxietilénmetilén-bis-isoquinolinio
- 25 Cloruro de N,N'-oxidietilén-bis-isoquinolinio
- Cloruro de N,N'-oximetilémpiridinio, cloruro de etilénisoquinolinio
- Cloruro de N,N'-oxidietilémpiridinioisoquinolinio
- Cloruro de propanona-1,3-bis-piridinio
- Perclorato de N,N'-oxidipropilén-bis-piridinio
- 30 Cloruro de N,N'-(oxidibutil)-bis-piridinio
- Cloruro de N,N'-(oxidibutil)-bis-isoquinolinio

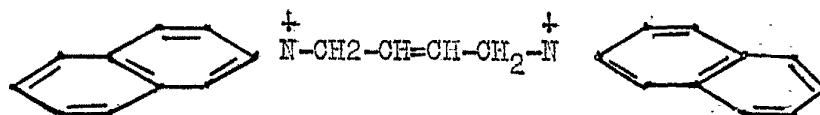


Bromuro de N,N'-(2-butenilén)-bis-piridinio

Bromuro de N,N'-(2-butenilén)-bis-isoquinilinio

El último compuesto tiene la siguiente estructura:

5



10

Las concentraciones de los compuestos relacionados en la Tabla 2 se deben mantener, en solución en el baño de chapeado, entre 0,01 y 1,0 g/litro, dependiendo del tipo de compuesto empleado la cantidad usada para obtener los resultados preferidos.

15

Además de las anteriores clases de compuestos, se pueden usar diversas clases y tipos de agentes que producen tensiones, relacionados en la Tabla 3, en la que se indican las cantidades preferidas.

20

Tabla 3.

(representativa, no restrictiva)

	<u>g/litro</u>
Gelatina	0,2 - 0,5
Tiourea	0,01 - 0,15
25 Acetonitrilo	0,1 - 1,0
Etiléncianhidrina	0,1 - 1,0
Succinonitrilo	0,1 - 1,0
Lactonitrilo	0,1 - 1,0
Cianoetoxipropino	0,005 - 0,05
30 Dióxido de tianafteno	0,05 - 1,5

325133

7 M



Dióxido de 3-tianaftenona-1	0,05-1,5
Yoduro de N-alil-4-nitro-5-(3'-piridino) -pirazol	0,005-0,015
$H_3PO_3$	0,1-3,0
$SeO_2$	0,2-0,5
$TeO_2$	0,2-0,5
3-sulfoleno	0,5-2,0
Sulfonato de 3-tiocianopropano-1-potasio	0,5-2,0
Sulfonato 3-nitropropanosódico	0,5-2,0
Sulfonato 3-(dimetilsulfoxonio)-propanosódico	0,5-2,0
Bromuro de N-alilquinaldino	0,006-0,1
Polialcoholilénaminas (peso molecular de 100 a 1000)	0,01-0,2
Aductos de polialcoholilénaminas con acriló- nitrilo, compuestos acetilénicos	0,01-0,2
5-nitroindazol	0,02-0,05
$NaNO_3$ +	0,5-1,0
2-butino-1,4-diol † † y butindiol etoxilado † †	0,9-1,5
5-amino-2-mercaptobencimidazol	0,01-0,15
Poliglicoles (peso molecular de 500 a 10.000)	0,02-1,0
Eter dietilén-glicolmonopropargílico † †	0,05-0,2
Bromuro de p,p-metilén-bis-trifenilfosforio	0,02-0,2
1-amino-2-propino	0,6-1,5
2-estirilquinolina	0,006-0,06
Sulfato de etil-bis-(B-cianoetil)-sulfonioetilo	0,005-0,05
B,B'-tiodipropionitrilo	0,003 -0,03
Dialilpropargilamina † †	0,05 -0,1
Cloruro de trietilpropargilamonio	0,1 - 0,5
3-(B-oxipropionamido)-propino-1	0,1 - 0,5

† Los nitratos en bajas concentraciones (0,05 a 0,3) pueden disminuir en realidad las tensiones de tracción. Las



concentraciones mayores hacen aumentar las tensiones.

5 ++ Los depósitos obtenidos usando compuestos acetilénicos son frecuentemente "mal depositados" o estriados. Estos de  
fectos se pueden eliminar por adición de otros ciertos agen  
tes, pero al hacerlo así se reducen frecuentemente las ten  
siones de tracción. Por tanto, cuando se usan para producir  
el níquel muy sometido a tensiones, necesario en la presen  
te invención, es necesario superar estos defectos usando  
10 gran densidad de corriente, es decir, un mínimo de 430 am  
perios/m<sup>2</sup>.

Las siguientes son soluciones básicas de níquelar, a las que se pueden hacer adiciones según la presente invención:

Tabla 4

15 Completamente de sulfato

NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	100 a 400, preferiblemente 200 a 300 g
Acido bórico	0 a 60, preferiblemente 10 a 40 g
H <sub>2</sub> O, c.s. para	1000 cc

Con mucho cloruro

20 NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	75 a 225, preferiblemente 100 a 200 g
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	50 a 150, preferiblemente 75 a 150 g
Acido bórico	0 a 60, preferiblemente 10 a 40 g
H <sub>2</sub> O, c.s. para	1000 cc

Sulfato-cloruro (tipo Watts)

25 NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	100 a 400, preferiblemente 200 a 300 g
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	10 a 60, preferiblemente 25 a 40 g
Acido bórico	0 a 50, preferiblemente 15 a 40 g

# 3.25 133



H<sub>2</sub>O, c.s para 1000 cc.

5 La solución básica de cromo puede ser una solución acuosa de ácido crómico con ión sulfato, con cantidad de aproximadamente 0,6 a 1,5% de ácido crómico. A esta solución se puede añadir, para producir microgrietas en combinación con un níquel sometido a tensión, un compuesto de selenio tal como Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, o un compuesto de arsénico tal como As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

10 Se pueden usar otros baños, por ejemplo aquellos que contienen iones estroncio y fluosilicato.

15 La siguiente solución de cromo (véase Tabla 5) produce buenas microgrietas con níquel pretensado, pero no con níquel no sometido a tensiones. Se obtuvo la tensión en el depósito de níquel usando como aditivo un compuesto de bispiridino en el baño Watts. El compuesto de bispiridino se puede usar a una concentración de 0,1 a 1,0 g/litro, preferiblemente.

	<u>g/litro</u>
20 CrO <sub>3</sub>	250 a 375
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5
Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	0,005
Temperatura	49°C
Densidad de corriente catódica	1345 amperios/m <sup>2</sup> durante 10 min

25 Esta solución se puede usar también para producir microgrietas en un níquel sometido a tensiones por uso de un aminoborano.

En la anterior solución se puede usar seleniato sódico.



co, por ejemplo, Se puede añadir en concentración de 0 a aproximadamente 0,10 g/litro; preferiblemente, se debe usar aproximadamente de 0,0025 a 0,0075 g/litro. (Nota: se debe usar del orden de 0,015 g/litro de seleniato sódico para producir microgrietas en el níquel brillante ordinario).

5

Se han indicado grupos de aditivos a título de ejemplos de cómo producir los depósitos de níquel sometido a tensiones, de la presente invención. Uno de estos grupos es el de los aminoboranos; otro grupo son los bis-piridinios, bis-quinolinios y bis-isoquinolinios. También hay un grupo de varios (Tabla 3). Las condiciones de chapeado se han indicado lo suficiente para permitir que los químicos versados en la materia produzcan los depósitos sometidos a tensiones. Primero se deposita el níquel con las tensiones requeridas, tras lo cual se aplica un revestimiento de cromo que tenga las tensiones necesarias. La solución de cromo puede contener selenio, como se ha dicho antes. Habiéndose aplicado ambas capas con las tensiones adecuadas, se formarán microgrietas en el compuesto durante la operación de cromado, poco después por calentamiento suave, o por ensayos de corrosión tal como el ensayo Corrodikote, o por exposición a la intemperie (que puede exigir un tiempo indeseablemente largo). Aparentemente, el calentamiento con agua caliente es la operación más práctica de formación de grietas.

10

15

20

25

Se acepta generalmente que la formación de grietas en un depósito de cromo no es solamente debida a las tensiones, ductilidad y resistencia a la tracción del depósito de cromo, sino que también es afectada por las tensiones del sustrato que se encuentra inmediatamente debajo. Hay también evidencia de que, en gran medida, las tensiones son aditivas,

30

325133



5 de forma que las tensiones en el depósito de cromo pueden no ser lo suficientemente grandes para producir la fractura del cromo, pero el efecto aditivo de las tensiones en el cromo y en el níquel producirá las grietas en el cromo. Por tanto, es bién sabido que cuando se aplica un depósito normal de cromo sobre un depósito de níquel que tiene tensiones mayores que las normales (1410 a 2110 kg/cm<sup>2</sup>) tiene lugar un cuarteamiento o formación de grietas, pero se trata de macrogrietas, y es visible y feo. Sin embargo, se ha des-  
10 cubierto que cuando tanto el níquel como el cromo de este estratificado están muy sometidos a tensiones, se evitan las macrogrietas y se obtienen las microgrietas deseadas.

15 Los valores obtenidos para las tensiones de los electrodepósitos están afectadas por la falta de reproducibilidad de los valores calculados de las tensiones cuando se miden por métodos distintos, por la naturaleza del sustrato, por el espesor del depósito, y por la formación de grietas en el depósito durante el procedimiento de recubrimiento, que relaja las tensiones aparentes.

20 Para una solución Watts dada, el método de la banda rígida para medir las tensiones dá valores de 845 a 1200 kg/cm<sup>2</sup>; el método del contractómetro helicoidal, para la misma solución, dá valores de 1410 a 1900 kg/cm<sup>2</sup>. Para una solución completamente de cloruro, se pueden obtener los siguientes valores:  
25

Banda rígida	2320 a 2800 kg/cm <sup>2</sup>
Contractómetro	3730 a 4400 kg/cm <sup>2</sup>

30 Si no hay formación de grietas, las tensiones de un depósito dependerán de su espesor, primordialmente debido



al efecto que la estructura del sustrato tiene sobre la estructura del depósito. Este efecto puede desaparecer después de 500 angstroms, o estar aún presente a espesores de 2,54 a 5,00 micras. En la mayoría de los casos (véase C. Williams, Met. Finishing J. 8, 85, 1962), para níquel o cromo en sus sustratos normales (Fe, Cu, Ni), la tensión de tracción disminuirá al aumentar el espesor. Sin embargo, es posible que tenga lugar el efecto inverso (véase H. Watkins, J. Electrochem. Soc., Nov. 1961).

Es bien sabido que la medida de tensiones en depósitos de cromo está llena de dificultades, debido a la formación de grietas en el depósito de cromo durante la deposición. Erenner (Proc. Am. Electroplaters Soc., pág. 32, 1947) indica un valor de  $5650 \text{ kg/cm}^2$  para los depósitos muy finos sin grietas, pero de  $1200 \text{ kg/cm}^2$  para depósitos más gruesos, que evidentemente se han liberado de tensiones ellos mismos, por formación de grietas durante el procedimiento de recubrimiento. Este mismo efecto puede tener lugar en los depósitos de níquel que están muy sometidos a tensiones. Por ejemplo, un depósito de níquel de 6,35 micras, obtenido con la solución de níquel del ejemplo 2, tiene una tensión de aproximadamente  $2810 \text{ kg/cm}^2$ , pero un depósito de 25,4 micras muestra una tensión de solamente  $1060 \text{ kg/cm}^2$ , y ello es debido primordialmente a que en el último caso ha tenido lugar una formación de grietas finas.

Por las anteriores razones, es difícil especificar valores de tensión que sean deseables para el níquel sometido a tensiones y el cromo sometido a tensiones de la presente invención. La mejor forma de describir el depósito rápido de níquel sometido a tensiones, desde el punto de vis

325133

7 MA



ta operativo, es como aquel que producirá microgrietas cuando se aplica sobre él un depósito de cromo sometido a más tensiones que las normales, y que no producirá microgrietas cuando se aplica sobre él un cromo normal. Análogamente, el depósito de cromo sometido a tensiones se describe, desde el punto de vista operativo, como aquel que dará microgrietas cuando se aplica sobre un depósito de níquel sometido a más tensiones que las normales, pero que no producirá microgrietas cuando se aplica sobre un depósito de níquel normal, tal como el obtenido con un baño Watts a pH igual a 3,5, o con una solución de níquel brillante que contiene un agente de control de sulfo-oxígeno.

El depósito de níquel sometido a tensiones no debe ser demasiado espeso; si es de más de 3,82 a 5,08 micras, puede tender a formar grietas antes del recubrimiento con cromo, y a dar unas macrogrietas indeseables, perceptibles a simple vista. Con tal de que el recubrimiento rápido de níquel esté bajo tensión suficiente, se obtienen microgrietas más finas, después de cromar, con los depósitos delgados de níquel. Se prefieren los depósitos de níquel sometidos a tensión, del orden de 2,54 micras, o menos. La tensión del depósito de níquel, cuando se mide por el método de la barra rígida, y con 5,08 micras, debe ser de al menos 2110 kg/cm<sup>2</sup>.

Otra razón práctica para el uso de depósitos finos es que en algunos casos, especialmente cuando los agentes inductores de las tensiones no son a la vez agentes abrillantadores, o cuando ni siquiera se usan agentes aditivos especiales, el depósito tenderá a hacerse mate al aumentar el espesor. En estos casos, el depósito de níquel sometido a tensiones no debe ser más grueso de 1,27 micras.



No siempre se necesitan agentes de adición para ob-  
 tener en el depósito de níquel altas tensiones de tracción.  
 En general, se ha hallado que las tensiones en el depósito  
 de níquel, como lo pone en evidencia la facilidad con que  
 5 se obtienen microgrietas cuando se aplica el cromo sometido  
 a tensiones, aumentan al aumentar el contenido de cloro en  
 la solución, al disminuir la temperatura, y al aumentar la  
 densidad de corriente. El pH debe ser alto (mayor de 5,0)  
 o bajo (menor de 2,0). Además las soluciones ácidas no deben  
 10 estar tamponizadas demasiado. Se pueden usar soluciones al-  
 calinas de níquel, tal como se describe en las Patentes U.S.  
 2.773.818, U.S. 2.069.566, británica 512.484, y británica  
 380.786, aunque las simples soluciones que solo contienen  
 15 citrato o tartrato de níquel son tan eficaces como algunas  
 de aquellas soluciones propuestas para depósitos mayores de  
 níquel. La adición de abrillantadores de tipo acetilénico,  
 tal como butíndiol, a las soluciones alcalinas aumenta más  
 la tensión de tracción en el recubrimiento de níquel, y se  
 han obtenido excelentes resultados de corrosión.

20 En la Tabla 5 se indican soluciones representativas  
 de níquel, que se pueden usar sin agentes inductores de ten-  
 siones.

Tabla 5

25	1. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$ pH Temperatura Densidad de corriente	100 g/litro 7 g/litro 5,5 40°C 1075 amperios/m <sup>2</sup>
30	2. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pH Temperatura Densidad de corriente	50 g/litro 1,7 30°C 540 amperios/m <sup>2</sup>

325133

7 MA



	3.	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$ pH Temperatura Densidad de corriente	300 g/litro 7 g/litro 1,7 30°C 2150 amperios/m <sup>2</sup>
5	4.	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$ pH Temperatura Densidad de corriente	200 g/litro 22 g/litro 5,5 30°C 2150 amperios/m <sup>2</sup>
10	5.	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$ pH Temperatura Densidad de corriente	200 g/litro 60 g/litro 30 g/litro 5,8 50°C 215 amperios/m <sup>2</sup>
15	6.	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pH Temperatura Densidad de corriente	200 g/litro 60 g/litro 30 g/litro 35 g/litro 1,5 30°C 540 amperios/m <sup>2</sup>
20	7.	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Citrato sódico pH Temperatura Densidad de corriente	100 g/litro 200 g/litro 6,5 50°C 430 amperios/m <sup>2</sup>
25	8.	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Citrato sódico $\text{NH}_4\text{Cl}$ EDTA Trietanolamina $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ pH Temperatura Densidad de corriente	100 g/litro 66 g/litro 35 g/litro 50 g/litro 50 ml/litro 20 g/litro 9,0 49°C 540 amperios/m <sup>2</sup>

Aunque el revestimiento compuesto con microgrietas se puede aplicar directamente a un metal de base tal como acero, cobre, etc, se cree que encuentra su mejor uso cuando se apli



ca sobre un sustrato de revestimientos de níquel brillante o  
semibrillante, o combinaciones de electrodepósitos de ní-  
quel semibrillante y brillante. Así, el revestimiento com-  
puesto de la invención se puede depositar sobre un depósito  
5 de niquelado brillante, tal como el depositado según la Pa-  
tente U.S. 2.712.522, o preferiblemente sobre un depósito  
duplex de níquel, que comprende un depósito electrolítico se-  
mibrillante según, por ejemplo, la Patente U.S. 2.635.076,  
seguido por un depósito electrolítico brillante según, por  
10 ejemplo, la Patente U.S. 2.978.391. El compuesto según la pre-  
sente invención se puede usar también con un revestimiento  
triple de níquel, según la Patente U.S. 3.090.733.

Los siguientes ejemplos específicos ayudarán a ilus-  
trar la invención.

15

#### Ejemplo 1

Sobre un depósito electrolítico de níquel brillante,  
de 25,4 micras de espesor, se deposita un depósito electro-  
lítico adicional de níquel sometido a tensión (hasta un es-  
20 pesor de 2,54 micras). Este níquel sometido a tensión se de-  
pósito con una solución acuosa constituida como sigue:

	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240 g/litro
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40 g/litro
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	40 g/litro
	pH	3,5
	Densidad de corriente catódica	430 amperios/m <sup>2</sup>
25	Temperatura	60°C
	Trimetilaminoborano	1,0 ml/litro

30 Sobre el depósito de níquel sometido a tensión, antes  
citado, se deposita cromo hasta un espesor de 0,5 micras,  
con un baño que contenía:

325133



CrO <sub>3</sub>	250 g/litro
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5 g/litro
Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	0,005 g/litro
Temperatura	38°C
Densidad de corriente	1510 amperios/m <sup>2</sup>

5 El compuesto resultante se sumergió en agua a 88°C durante 1 min. El resultado fué un compuesto con grietas, que era muy resistente a la corrosión, teniendo aproximadamente 590 microgrietas por cm lineal.

10 Cuando el cromo se depósito con el baño anterior, directamente sobre el níquel brillante (prescindiendo de la capa de níquel depositada con el baño de aminoboranc) no se formaron microgrietas. Además, cuando se usó el baño anterior, prescindiendo del selenio, para depositar cromo sobre el depósito de níquel sometido a gran tensión, no se formaron mi-  
15 crogrietas.

#### Ejemplo 2

20 Sobre un depósito de níquel brillante sobre acero, como se cita en el Ejemplo 1, se electrodepositó un depósito de 2,54 micras de níquel sometido a tensión, con un baño como el citado en el Ejemplo 1, salvo en que se substituyó el aminoborano por 0,4 g/litro de bromuro de N,N'-trimetilén-  
25 bis-piridinio. Después se depositó cromo sobre el níquel sometido a tensión, como se indica en el Ejemplo 1. Los resultados fueron similares a los indicados para el Ejemplo 1.

#### Ejemplo 3

30 Usando el níquel brillante sobre acero, seguido por el electrodepósito de níquel sometido a tensión del Ejemplo 2, se depositó un espesor de 0,762 micras de cromo con el si



siguiente baño:

	CrO <sub>3</sub>	375 g/litro
	NaOH	50 g/litro
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 g/litro
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7 g/litro
	Temperatura	49°C
	Densidad de corriente	1340 amperios/m <sup>2</sup>

Se obtuvo una buena pauta de microgrietas por inmersión durante 1 min en agua a 93°C.

10 No se formaron microgrietas cuando el cromo del baño anterior se depositó directamente sobre níquel brillante, prescindiendo del níquel sometido a tensión depositado con el baño que contiene el compuesto de bromuro de piridinio.

15 Usando níquel brillante sobre acero, seguido por el depósito de níquel sometido a tensión del Ejemplo 2, se depositaron 0,762 micras de cromo con el baño siguiente:

	CrO <sub>3</sub>	200 g/litro
	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	36,8 g/litro
	SrCrO <sub>4</sub>	4,5 g/litro
	K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	10,5 g/litro
20	SiSO <sub>4</sub>	6,0 g/litro
	Temperatura	49°C
	Densidad de corriente	2690 amperios/m <sup>2</sup>

El compuesto resultante dió una buena pauta de microgrietas tras inmersión durante 2 min en agua a 93°C.

#### Ejemplo 5

25

Usando el compuesto citado en el Ejemplo 2, incluyendo el depósito de níquel sometido a tensiones, se depositaron 0,5 micras de cromo con un baño registrado de cromo (M & T Chemicals, Inc., CR 110), según las instrucciones del suministrador. Se obtuvieron microgrietas satisfactorias tras

30

325133

7 MAY



inmersión del depósito durante 1 min en agua a 93°C. Bajo las mismas condiciones, no hubo microgrietas si se prescindía del electrodepósito de níquel sometido a tensiones.

5

Ejemplo 6

Usando el electrodepósito compuesto de níquel sobre acero, incluyendo la capa de níquel sometido a tensiones del Ejemplo 2, se depositó cromo en espesor de 0,762 micras, con el siguiente baño:

10

10

CrO <sub>3</sub>	150 g/litro
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5 g/litro
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,95 g/litro
Temperatura	40°C
Densidad de corriente	1720 amperios/m <sup>2</sup>

15

Después de tratar el depósito en agua a 82°C durante 2 min, se obtuvieron microgrietas. Cuando se prescindió de la capa de níquel sometido a tensiones no se obtuvieron microgrietas.

Ejemplo 7

20

Un acero recubierto con 25,4 micras de níquel brillante se siguió recubriendo con 2,54 micras de níquel sometido a tensiones, a 430 amperios/m<sup>2</sup> y 60°C, con un baño Watts (pH= 4) que contenía 0,015 g/litro de cloruro de 2-oxidietilén-bis-isoquinolinio. Cuando se aplicaron 0,762 micras de depósito de cromo, con el baño citado en el Ejemplo 1, se produjeron microgrietas por el tratamiento con agua caliente, y se obtuvo buena resistencia a la corrosión.

25

Ejemplo 8

30

Se obtuvieron resultados similares a los del ejemplo



2 cuando el compuesto de bromuro de piridinio del Ejemplo 2 se sustituyó por 0,2, 0,4 o 0,6 g/litro de cloruro de N,N'-oxidimetilén-bis-piridinio.

Ejemplo 9

5

Se consiguieron excelentes resultados de corrosión cuando se sustituyó por 1 g/litro de morfolinoborano el trimetilaminoborano usado para depositar la capa de níquel sometido a tensiones en el Ejemplo 1, y se depositó un espesor de 0,254 micras de cromo con el baño citado en el Ejemplo 1.

10

Ejemplo 10

15

Se consiguieron excelentes resultados de corrosión cuando se sustituyó por 1 g/litro de morfolinoborano el trimetilaminoborano usado para depositar la capa de níquel sometida a tensiones del Ejemplo 1, y se depositó un espesor de 0,254 de cromo con el baño citado en el Ejemplo 1, cuando la capa de níquel sometido a tensiones se depositó a temperatura ambiente y 162 amperios/m<sup>2</sup>.

20

Ejemplo 11

Se consiguieron compuestos que mostraban excelente resistencia a la corrosión, usando los siguientes electrodepósitos, sucesivamente, sobre acero.

25

(a) Níquel semibrillante, 20,4 micras

(b) Níquel brillante, 10,2 micras

(c) Níquel sometido a tensión, 2,54 micras, con un baño Watts que contenía 2g/litro de morfolinoborano, a temperatura ambiente y 161 amperios/m<sup>2</sup>.

30

(d) 0,254 micras de cromo, con el baño citado en el Ejemplo 1.

325133



Ejemplo 12

Igual que el Ejemplo 11, salvo en que en (c) se depositó el níquel sometido a tensión con un baño Watts que contenía 0,2 g/litro de bromuro de etilén-bis-piridinio, a 60°C y 430 amperios/m<sup>2</sup>, y el espesor del depósito de cromo fué de 0,5 micras.

Ejemplo 13

Sobre un depósito de níquel brillante sobre acero se electrodepositó un depósito de 2,54 micras de níquel sometido a tensión, con un baño Watts que contenía 0,05 g/litro de N,N'-metil-N'-piperazino-1-hidroxibuteno, a 60°C y 430 amperios/m<sup>2</sup>. Se formaron microgrietas después de electrodepositar 0,5 micras de cromo con el baño del Ejemplo 1, y de calentar el depósito a 80°C.

Ejemplo 14

Igual que el Ejemplo 13, salvo en que el baño Watts contenía 0,4 g/litro de 1,6-dimetilpiperazina, en vez del compuesto de piperazino.

Ejemplo 15

Sobre un sustrato de níquel brillante se depositó un depósito adicional de níquel sometido a tensión, según el Ejemplo 1, salvo en que el aminoborano se substituyó por 1 g/litro de H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (ácido fosforoso). Sobre este níquel sometido a tensión se depositaron 0,76 micras de cromo sometido a tensión, con un baño constituido y usado de la siguiente forma:

325133

7 MAY



CrO<sub>3</sub>  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Temperatura  
Densidad de corriente catódica

80 g/litro  
0,5 g/litro  
54°C  
1080 amperios/m<sup>2</sup>

5 Tras sumergir durante 1 min en agua caliente (82°C se formaron microgrietas en el depósito.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 26 de Abril de 1.965, bajo el número 451.028, 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 la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Un método de fabricar un estratificado de dos capas que incluye las operaciones de depositar electrolíticamente sobre un substrato metálico una capa de níquel sometida a tensiones, depositar electrolíticamente sobre dicha capa de níquel sometida a tensiones una capa de cromo sometida a tensiones adherente a dicha capa de níquel sometida a tensiones y calentar dicho estratificado.

20

2.- Un método según la reivindicación 1, en el cual dicho depósito de níquel es de un espesor comprendido entre 0,76 y 12,7 micras y dicho depósito de cromo es de un espesor comprendido entre 0,254 y 1,27 micras.

25

3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el

325133



5 cual dicho níquel es depositado de una solución de níquel-  
lar que contiene un compuesto de níquel que suministra iones  
níquel y un compuesto de la clase que consiste en bis-piri-  
dinio, bis-quinolinio y bisisoquinolinio y dicha capa de  
cromo es depositada de una solución de cromado.

10 4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones  
1 a 3, en el cual dicho cromo es depositado de una solución  
de cromado que contiene ácido crómico, ión sulfato, e ion  
seleniato, estando presente dicho ion seleniato en dicha  
solución de cromado en una cantidad comprendida entre 0,002  
y 0,01 gramos por litro.

15 5.- Un método según la reivindicación 3, en la cual  
dicha solución de cromado contiene de 200 a 450 gramos por  
litro de ácido crómico, de 0,0005 a 0,004 gramos por litro  
de ion selenio, e ion sulfato en la relación de  $\text{CrO}_3/\text{SO}_4$  de  
80/1 a 150/1.

20 6.- Un método según cualquiera de las precedentes rei-  
vindicações, en el cual dicho depósito de níquel es some-  
tido a tensiones de al menos  $2110 \text{ kg/cm}^2$  y dicha deposición  
de cromo es sometida a tensión en una extensión de al menos  
 $3.850 \text{ kg/cm}^2$ .

25 7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones  
precedentes, en el cual dicho níquel es depositado con un es-  
pesor comprendido entre 1,3 y 6,4 micras a una temperatura  
dentro del intervalo de  $15,5$  a  $71^\circ\text{C}$ . dicho cromo es deposita-  
do inicialmente a una temperatura dentro del intervalo de  
 $40,5$  a  $49^\circ\text{C}$ . y la temperatura es aumentada en una extensión  
comprendida entre  $71$  y  $232^\circ\text{C}$ . en un periodo de tiempo del or-  
den de 10 a 120 segundos, para producir con ello una depo-  
sición agrietada finamente que tiene de 118 a 1180 grietas

30

325133 #3



por cm. lineal siendo dicha capa de níquel depositada con un estado de tensión de al menos 2110 kg/cm<sup>2</sup>.

8.- Un método de fabricar un estratificado de dos capas.

5

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

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 13 AGO. 1966

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder.