



P.- 32.419

CEE/GHK "Concentrated
Nickel Sulphamate II"

328253

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de

CERTIFICADO DE ADICCIÓN

formulada el 22 de junio de 1.966 con el número 328.253

en

E S P A Ñ A

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED, entidad británica
establecida en Thames House, Millbank, Londres, Inglaterra,
por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 300.079, expedida el 30 de setiembre de 1.964, por "Un
procedimiento para electroformar un artículo por electro-
deposición".

En la patente española nº 300.079 se han descrie
to y reivindicado procedimientos para la deposición elec-
trolítica de níquel a partir de un baño de sulfamato de ní-
quel que contiene de 500 a 700 g/l de sulfamato de níquel.
5 En esta memoria se afirmaba que aunque se pueden preparar
baños de sulfamato de níquel por disolución directa de sul-
famato de níquel puro, en la práctica el sulfamato de ní-
quel es obtenido usualmente en forma de una solución concen-
trada, y se forma un baño diluyendo y purificando después
10 la solución concentrada. Esta purificación, que es esencial



para hacer mínima la corrosión por picadura y para proporcionar depósitos de la mejor calidad, se lleva a cabo usualmente por electrólisis a una baja densidad de corriente y después una electrólisis prolongada a las densidades de corriente convencionales. Además, si la solución concentrada contiene materia orgánica, se puede requerir un tratamiento con carbón activado.

Incluso aunque la solución inicial puede estar sustancialmente pura, tiende a resultar contaminada en el trabajo por las impurezas que penetran desde el artículo que está siendo chapeado, desde la atmósfera, desde las sales de repuesto y desde los ánodos. Es importante en la práctica utilizar como ánodo níquel que contiene azufre u otros constituyentes que lo hacen activo ya que a las altas densidades de corriente empleadas en el procedimiento cualquier otro níquel utilizado como ánodo resulta rápidamente pasivado.

A causa de la tendencia de la solución a resultar contaminada por impurezas se propuso también en la memoria de la patente nº 300.079 efectuar la electrólisis a baja densidad de corriente en un depósito subsidiario a través del cual el electrolito principal es hecho circular y es devuelto. Esto asegura la eliminación continua de impurezas metálicas tales como cobre, hierro y zinc que contaminan el electrolito y perjudican al depósito galvanico.

El simple hecho de que tiene lugar la electrólisis subsidiaria significa que el procedimiento de chapeado se puede llevar a cabo continuamente. Sin embargo, las propiedades de los depósitos formados sobre el cátodo principal tiende a fluctuar. Si se desea obtener propieda-

328253



des uniformes, especialmente en aquellos depósitos que tienen tensiones de compresión, se ha encontrado que no es suficiente utilizar simplemente la electrólisis subsidiaria sino que más bien es esencial en esta electrólisis subsidiaria emplear un ánodo de níquel no activado tal como un ánodo formado a partir de níquel en gránulos o a partir de níquel electrolítico de alta pureza. Se ha encontrado de la manera más sorprendente que no solamente el electrolito es entonces purificado sino que también hay algún efecto adicional, no comprendido completamente por el momento que conduce a una gran mejora en la uniformidad de los depósitos galvanicos.

Refiriéndose a la figura 1 de los dibujos anejos que son una representación gráfica tosca de la densidad de corriente del ánodo en función del potencial del ánodo medido con referencia a un electrodo de Calomelanos Normalizado, A es la curva característica de un ánodo de níquel no activado y B es la de un ánodo de níquel que contiene azufre activado. Se ha encontrado que el efecto beneficioso adicional de la electrólisis subsidiaria tiene lugar solamente cuando el potencial del ánodo es positivo, es decir no aparece en la curva B a baja densidad de corriente en ningún caso, y solamente aparece en la Curva A a una densidad de corriente por encima de aproximadamente 10,76 amperios por m^2 .

De acuerdo con el invento, por lo tanto, para electrodepositar níquel desde un baño de chapeado que contiene de 500 a 700 g/l de sulfamato de níquel, se somete al electrolito a electrólisis subsidiaria con un ánodo de níquel no activado a una baja densidad de corriente de al menos 10,76 amperios m^2 .

328253

20 JUN



5 Para asegurar un efecto beneficioso adicional adecuado se prefiere no trabajar por debajo de 32,28 amperios/m². Por encima de aproximadamente 32,28 amperios/m² el efecto beneficioso aparece todavía, pero la densidad de corriente se aproxima a la densidad es de corriente de chapeado convencionales simplemente para separar las impurezas y no hay un aumento sustancial en el efecto beneficioso.

10 En este circuito subsidiario, se prefiere utilizar una densidad de corriente desde 53,8 a 107,6 amperios/m², y se han obtenido resultados muy satisfactorios con densidades de corriente de chapeado bajas o convencionales en el extremo inferior de este margen, es decir a aproximadamente 53,8 amperios/m².

15 La electrólisis subsidiaria se lleva a cabo preferiblemente en un depósito subsidiario, pero se puede llevar a cabo en el baño de chapeado con tal que los electrodos estén dispuestos en el baño de tal manera que la densidad de corriente sobre el ánodo subsidiario tenga un valor apropiado. Una disposición apropiada de electrodos en
20 el baño para hacer posible que la electrólisis subsidiaria se lleva a cabo, está mostrada en la figura 2 de los dibujos anejos, en los que un baño mostrado generalmente como 1 está equipado con un ánodo de chapeado principal 2 y un ánodo subsidiario 3 de níquel no activado. Una pieza
25 de trabajo 4 está suspendida entre los dos ánodos, más próxima al ánodo de chapeado y está protegida ampliamente del ánodo subsidiario por un tabique 5. Cuando se está efectuando el chapeado se pueden observar líneas de corriente
30 6 circulando desde cada ánodo a la pieza de trabajo, y

328253 20.



en virtud de la disposición del baño, la densidad de corriente sobre el ánodo de chapeado es considerablemente mayor que sobre el ánodo subsidiario. Por ejemplo, por disposición apropiada, la densidad de corriente de chapeado puede ser de 1.076 amperios/m², y la densidad de corriente del ánodo subsidiario puede ser ajustada en 53.8 amperios/dm².

Si se desarrolla la electrólisis subsidiaria en un depósito subsidiario, se prefiere utilizar un cátodo que tenga una superficie ondulada. Las ondulaciones producen densidades de corriente variables sobre la superficie del cátodo y ya que diferentes impurezas metálicas se depositan con mayor eficacia a diferentes densidades de corriente, las ondulaciones aseguran el que se pueda eliminar una amplia gama de metales contaminadores. El electrolito deberá ser hecho circular preferiblemente desde el baño al depósito subsidiario y de nuevo al baño, a una velocidad razonablemente rápida; por ejemplo se ha encontrado deseable que el depósito subsidiario sea al menos de 1/20 de la capacidad del baño y que la velocidad de circulación sea tal que todo el electrolito pase preceptiblemente a través del depósito subsidiario varias veces por hora.

La corriente real requerida para lograr la purificación y el efecto beneficioso deseados está relacionada con la corriente de chapeado total subordinada a una densidad de corriente mínima de 10,76 amperios/m² sobre el ánodo subsidiario tal como se describe anteriormente. Se ha encontrado que la corriente que efectúa la electrólisis subsidiaria, ya sea en un depósito subsidiario o en el depósito principal, debe ser al menos de 2% (y preferiblemente al menos de 3%) de la corriente que circula en el proceso de chapeado. T Al como se puede observar en la fi-

328253^{20 JU}



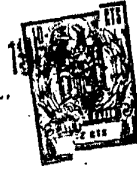
gura 1 de los dibujos, el chapeado se puede llevar a cabo utilizando anodos de chapeado de níquel no activados hasta a 1.614 amperios/m² y por encima de este valor de corriente de chapeado, la densidad de corriente subsidiaria preferida de aproximadamente 32,28 amperios/m² es satisfactoria (suponiendo iguales áreas de ánodo de chapeado y de ánodo subsidiario). El chapeado se puede llevar a cabo además hasta aproximadamente 5.380 amperios/m² utilizando anodos de níquel activado que contiene azufre, tal como se muestra en la curva B, y a estos valores superiores la corriente subsidiaria deberá ser aumentada hasta un mínimo de aproximadamente 107,6 amperios/m² con una densidad de corriente de chapeado de 5.380 amperios/m².

Para demostrar, a título de ejemplo, la necesidad de purificación inicial del electrolito si se desean depósitos que no tengan tensiones o tengan tensiones de compresión cuando se efectúa el chapeado a densidades de corriente convencionales, es decir hasta de 749 amperios/m², se prepararon 3 electrolitos utilizando materiales de diferentes orígenes que contenían cada uno 600 g/l de sulfamato de níquel, 10 g/l de cloruro de níquel y 40 g/l de ácido bórico, y fueron denominados 1, 2 y 3. Se prepararon baños con estos electrolitos, estando equipado cada baño con un ánodo de níquel no activado y un cátodo de acero suave chapeado con níquel, y fueron mantenidos a 60°C.

En un baño de cada electrolito, los cátodos fueron chapeados durante 30 minutos a 538 amperios/m² y se encontró que las tensiones en el chapeado de níquel eran las siguientes:

328253

20 JUL 1954



Electrolito 1: + 562 kg/cm² de tracción

Electrolito 2: + 632,7 kg/cm² de tracción

Electrolito 3: + 914 kg/cm² de tracción

5 En otro baño de cada electrolito, se efectuó una
electrólisis inicial a 10 amperios-hora/litro de electrolito
utilizando una densidad de corriente de 0,538 amperios
/dm² en ambas superficies de ánodo y cátodo. Los cátodos
fueron chapeados entonces durante 30 minutos a 5,38 ampe-
rios/dm² y las tensiones en el chapeado de níquel se en-
contraron que eran los siguientes:

Electrolito 1: - 316,4 kg/cm² de compresión

Electrolito 2: - 210,9 kg/cm² de compresión

Electrolito 3: - 597,6 kg/cm² de compresión

15 En un tercer baño de cada electrolito, la elec-
trolisis inicial antes descrita fué llevada a cabo y des-
pués los electrolitos fueron sometidos a nueva purifica-
ción por electrólisis para 30 amperios-horas/litro de elec-
trolito utilizando una densidad de corriente de 53,8 ampe-
rios/m² sobre el ánodo y de 322,8 amperios/m² sobre el cá-
todo. Después de este tratamiento los cátodos fueron chapea-
dos durante 30 minutos a 538 amperios/m² y se encontró que
las tensiones en el chapeado de níquel eran las siguientes:

25 Electrolito 1: - 597,6 kg/cm² de compresión

Electrolito 2: - 457,0 kg/cm² de compresión

Electrolito 3: - 597,6 kg/cm² de compresión

El margen preferido de esfuerzos en chapeado de
níquel para fines tales como chapeado es desde - 421,8
30 hasta - 703 kg/cm² a la compresión. El chapeado desde un



baño no purificado a 538 amperios/m² y 60°C produce depósitos brillantes que tienen tensiones de tracción, y es claramente necesario purificar el electrolito para obtener un depósito que tenga tensiones de compresión; para obtener resultados uniformes dentro del margen de - 421,8 a - 703 kg/cm² de compresión, es necesario someter al electrolito a una electrolisis preliminar con baja densidad de corriente y después a una electrolisis algo más prolongada con densidad de corriente convencional.

Una vez ha sido purificado un electrolito por este procedimiento de electrolisis de 2 etapas, es posible mantenerlo en un estado apropiado para la producción de depósitos que tienen las tensiones deseadas por electrolisis subsidiaria de acuerdo con el invento. Considerando de nuevo, a título de ejemplo, la producción de moldes de galvanoplásticos a densidades de corriente convencionales se prepararon baños uno de 10 litros de capacidad con cada uno de los electrolitos 1, 2 y 3. Cada baño estaba equipado con un depósito subsidiario de 1 litro de capacidad, y el electrolito fué bombeado en el depósito subsidiario y después devuelto al baño principal, siendo mantenido lleno del depósito subsidiario de manera que los baños principales contengan cada uno, 9 litros de electrolito. Un ánodo de níquel no activado fué suspendido en cada depósito subsidiario, juntamente con un cátodo de acero ondulado chapeado con níquel.

Cada baño fue llenado entonces con electrolito que había sido sometido al procedimiento de electrolisis de 2 etapas. Nueva electrolisis del electrolito en cada baño se llevó a cabo entonces 50 amperios-horas/litro, uti-

328253

20 JUL



lizando una variedad de densidades de corriente, manteniéndose una densidad de corriente constante de 53,8 amperios /m² en cada depósito subsidiario. Después de esta nueva electrolisis, los cátodos en los 3 baños fueron chapeados durante 30 minutos a 538 amperios/m² y se encontró que las tensiones en el chapeado de níquel eran las siguientes:

Electrolito 1: - 562,4 kg/cm² de compresión
Electrolito 2: - 632,7 kg/cm² de compresión
Electrolito 3: - 611,7 kg/cm² de compresión

Claramente, los resultados están dentro del margen deseado para piezas de galvanoplastia.

A título de comparación, muestras de electrolitos purificados 1, 2 y 3 fueron sometidas a la misma electrolisis posterior, pero sin electrolisis subsidiaria, y fueron utilizados entonces para chapear los cátodos durante 30 minutos a 538 amperios/m². Los valores de tensiones obtenidos fueron los siguientes:

Electrolito 1: + 316,4 kg/cm² de tracción
Electrolito 2: + 527,3 kg/cm² de tracción
Electrolito 3: + 632,7 kg/cm² de tracción

y estos valores son claramente insatisfactorios.

A título de nuevo ejemplo, muestras de electrolitos 1, 2 y 3 fueron preparadas y sometidas a purificación preliminar por la electrólisis de 2 etapas antes descrita. La temperatura de los electrolitos fue aumentada a 70°C, y los cátodos fueron chapeados entonces a 3.228 amperios /m² utilizando ánodos de níquel activado. Si se utiliza

328253

20 JUN



5 electrólisis subsidiaria, se pueden obtener depósitos exen-
tos de tensiones, es decir, depósitos que tienen tensiones
entre + 70,3 kg/cm² de tracción y - 70,3 kg/cm² de compre-
sión; en la ausencia de electrolisis subsidiaria, los depó-
sitos formados tienen gran tensión detracción.

Esta solicitud que corresponde a la presentada
en Gran Bretaña el 23 de junio de 1.965 bajo el número
26621/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

15

Los puntos de invención propia y nueva que pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de CERTIFI-
CADO DE ADICCIÓN, en España, son los siguientes:

20 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Pa-
tente principal número 300.079 expedida el 30 de Septiem-
bre de 1.964 por: "Un procedimiento para electroformar un
artículo por electrodeposición", para electrodeposición
de níquel desde un baño de chapeado que contiene de 500
a 700 gr/l de sulfamato de níquel, caracterizadas porque
25 el electrolito es sometido a electrólisis subsidiaria em-
pleando un ánodo de níquel no activado a una densidad de
corriente baja de al menos 10,76 amperios/m².

30 2.- Las mejoras de la reivindicación 1, según las
cuales la electrolisis subsidiaria es realizada a una den-
sidad de corriente desde 32,28 hasta 322,8 amperios/m².

328253

20 JUL



3.- Las mejoras de la reivindicación 2, según las cuales la electrolisis subsidiaria es realizada a una densidad de corriente de desde 53,8 hasta 107,6 amperios/m².

5 4.- Las mejoras de la reivindicación 1, según las cuales la corriente en el ánodo subsidiario es al menos el 2% de la corriente del ánodo de chapeado.

10 5.- Las mejoras de la reivindicación 4, según las cuales la corriente del ánodo subsidiario es al menos el 3% de la corriente del ánodo de chapeado.

6.- Las mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes según las cuales la electrolisis subsidiaria es realizada en el baño de chapeado.

15 7.- Las mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 5 según las cuales la electrolisis subsidiaria es realizada en un depósito subsidiario, y el electrolito es hecho circular desde el baño de chapeado hasta el depósito subsidiario y de nuevo hacia el baño.

20 8.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 300.079, expedida el 30 de septiembre de 1.964 por "Un procedimiento para electroformar un artículo por electrodeposición".

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 JUL 1966

P. A.
Alfonso de Elizaburu
Por Poder.

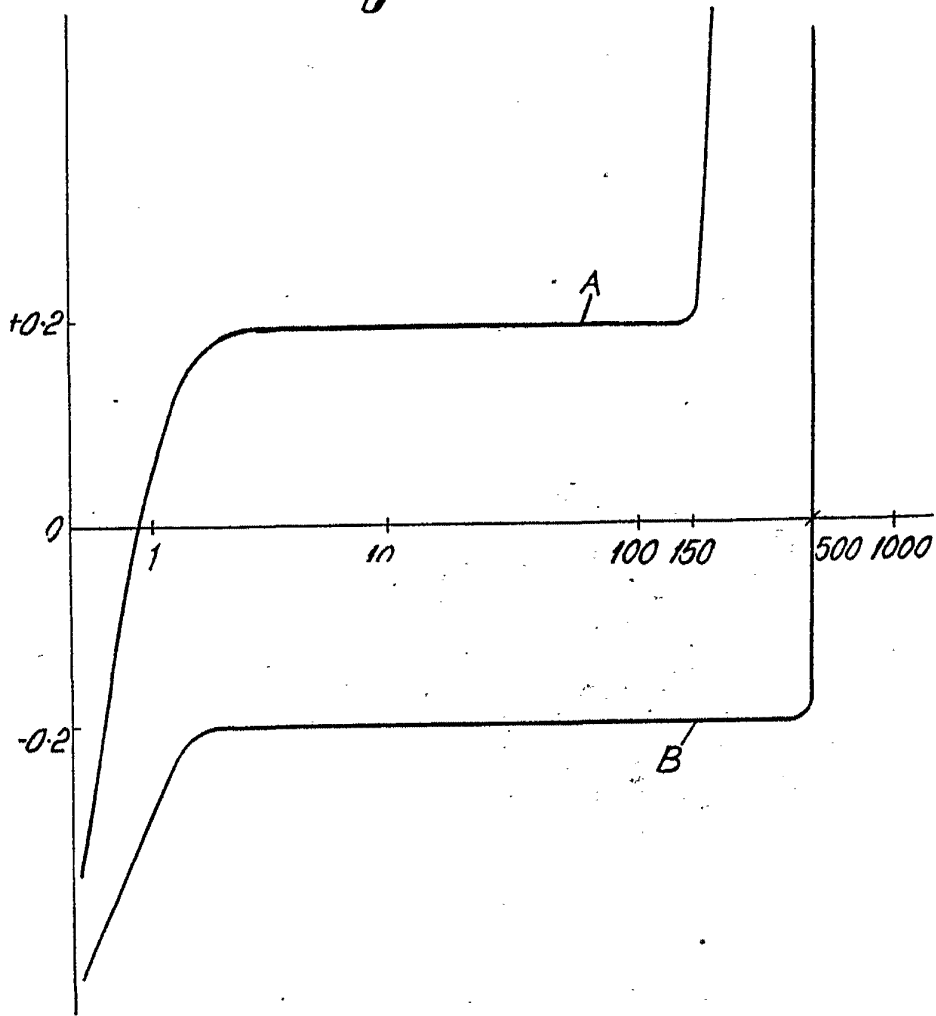
30



328253

20 JUL

Fig. 1.



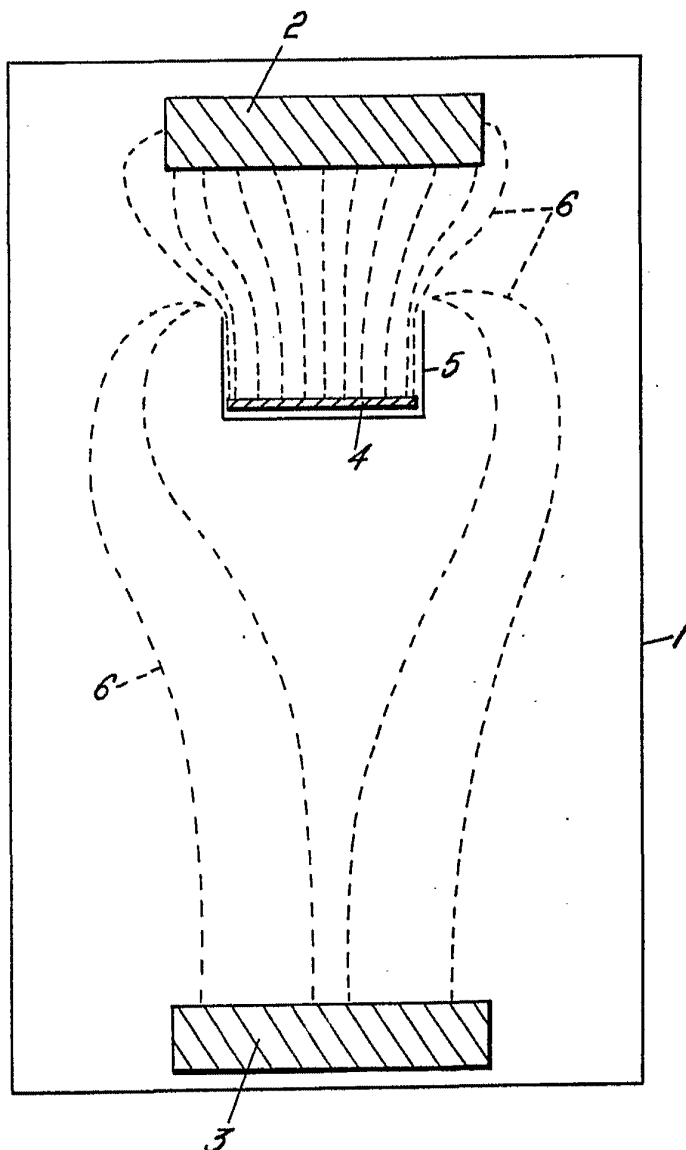
Alberto de Elzaburu
Por Poder



328253

20 JUL

Fig. 2.



Alberto de Elizaburu
Pat. Agent