

344368

12 DIC. 1967

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de M & T CHEMICALS INC.

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Rahway, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SUPERFICIE DE NIQUEL" (Clase Internacional C 23 b)

7.12.67.



Este invento se refiere a un nuevo procedimiento de recubrimiento electrolítico. Más particularmente, se refiere a un nuevo procedimiento para recubrir electrolíticamente con un depósito de níquel que está caracterizado por su acción protectora y su aptitud para ser recubierto con cromo, para producir un producto que es muy resistente a la corrosión.

Tal como es bien conocido para los técnicos en la materia, un producto cromado o recubierto con cromo puede ser preparado depositando sobre un metal de base un primer recubrimiento de níquel semibrillante caracterizado por su ductilidad y uniformidad o nivelación; un segundo recubrimiento de níquel brillante; y un recubrimiento final de cromo. Aunque este sistema puede permitir lograr un producto caracterizado por resistencia mejorada a la corrosión, se ha encontrado que no es satisfactorio bajo condiciones extremadas. Por ejemplo, si dicho sistema es sometido a tres ciclos del ensayo normalizado CASS (designación ASTM B 380-61T), se encontrará que la superficie mostrará una evidencia definitiva de corrosión, dando como resultado una pérdida de brillo y atractivo de la superficie. Estos efectos son considerados como indicadores de un rendimiento insatisfactorio por todo el curso extendido de los tres ciclos del ensayo. Para muchas utilizaciones, se desea preparar un artículo cromado o recubierto con cromo caracterizado por su aptitud para resistir la corrosión atmosférica después de extensos períodos de tiempo equivalentes a tres ciclos de estos ensayos.

Un objeto de este invento es el de crear un nuevo recubrimiento con níquel caracterizado por su aptitud

30
7.12.67.



tud de recibir un recubrimiento de cromo que tiene mejo-
rada resistencia a la corrosión. Otro objeto de este in-
vento es el de crear un nuevo recubrimiento de cromo ca-
racterizado por su alta resistencia a la corrosión, par-
5 ticularmente bajo condiciones de extensa duración. Otros
objetos resultarán evidentes para los técnicos en la mate-
ria por inspección de la siguiente descripción.

De acuerdo con ciertos aspectos suyos, el
nuevo procedimiento de este invento para preparar una su-
10 perficie de níquel caracterizada por su aptitud de reci-
bir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de
resistencia a la corrosión, comprende depositar electrolí-
ticamente sobre un metal de base, primero un recubrimiento
de níquel que tiene una baja resistencia a la tracción
15 (carga de tracción), menor de aproximadamente 2100 kg/cm²;
y depositar electrolíticamente sobre dicho primer recubri-
miento de níquel un recubrimiento exterior de níquel que
tiene una alta resistencia a la tracción de al menos apro-
ximadamente 8400 kg/cm² y un espesor de aproximadamente
20 0,1 a 0,5 micras.

El metal de base que puede ser recubierto de
acuerdo con el procedimiento de este invento puede ser
hierro, incluyendo aleaciones de hierro tales como acero;
cobre; níquel; latón; bronce; zinc; o aleaciones de cual-
25 quiera de estos metales; etc. Los sobresalientes resulta-
dos de este invento pueden ser particularmente evidentes
cuando el metal de base es acero. Una característica par-
ticular del nuevo procedimiento de este invento es que
puede permitir lograr productos recubiertos o chapeados
30 que tienen sobresalientes e inesperadas propiedades cuan-

7.12.67.



do el material sobre el que se puede depositar el recubrimiento es una pieza fundida a presión a base de zinc.

De acuerdo con ciertos aspectos suyos, la primera etapa del procedimiento de este invento puede incluir la deposición sobre el metal de base de un depósito de cobre citado en lo que sigue como "cobreado de base". En el caso de piezas fundidas a presión a base de zinc, esto puede ser esencial; en el caso de otros metales de base, por ejemplo acero, puede ser omitido. La deposición sobre la pieza fundida a presión a base de zinc del deseado recubrimiento de cobre de base (cobreado de base) puede efectuarse depositando cobre por ejemplo a partir de un baño de recubrimiento de cianuro de cobre. Típicamente, dicho baño puede tener la composición indicada en la Tabla I en que todos los valores están en gramos por litro (g/l) excepto cuando se indica otra cosa.

Tabla I

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
20 Cu ^(*)	45	60	52
KCN libre (o NaCN)	15	22	18

(*) Añadido en forma de cianuro de cobre CuCN.

La deposición de recubrimiento de cobre de base puede realizarse por recubrimiento electrolítico durante 8 a 12 minutos, por ejemplo 10 minutos, a 60-70°C, por ejemplo 65°C, y con una densidad de corriente de cátodo de 3 a 6 amperios por dm², preferiblemente 4,5 amperios por dm². Preferiblemente, el baño puede ser agitado, por

7.12.67.

344368



ejemplo por agitación con aire o con cátodo oscilante. Durante este tiempo, el cobre puede ser depositado hasta tener un espesor de 7,5 a 15 micras, típicamente 12 micras.

5 El metal de base, típicamente (a) una pieza fundida a presión a base de zinc que posee el recubrimiento de cobre de base antes descrito, o (b) un metal base de acero que puede poseer opcionalmente un recubrimiento de cobre de base, puede ser tratado entonces adicionalmente de acuerdo con el procedimiento de este invento. Preferentemente, se puede depositar sobre el metal de base, 10 incluyendo la pieza fundida a presión a base de zinc que posee el recubrimiento de cobre de base, una primera capa de un recubrimiento de níquel semibrillante, ductil y exento de azufre. El recubrimiento de níquel semibrillante puede ser depositado típicamente por deposición electrolítica a partir de un baño del tipo de Watts, un baño 15 de sulfamato, un baño del tipo de fluoborato, un baño de sulfato exento de cloruros, un baño de sulfamato exento de cloruros, etc, o por otros medios incluyendo la descomposición de níquel carbonilo con deposición resultante de 20 níquel.

Un baño típico de Watts que se puede utilizar en la práctica de este invento puede incluir los siguientes componentes en solución acuosa, estando todos los valores en gramos por litro (g/l), excepto el pH (el cloruro 25 de níquel utilizado puede ser $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; el sulfato de níquel puede ser $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cuando se citan el cloruro de níquel o el sulfato de níquel en las tablas, se entiende su hexahidrato).

8.12.67.

344368



Tabla II

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfato de níquel. $6H_2O$	200	500	300
Cloruro de níquel. $6H_2O$	30	80	45
5 Acido bórico	35	55	45
Aditivo semibrillante	0,2	3	0,75
pH electrométrico	3	5	4,0

Un baño típico del tipo de sulfamato que se puede utilizar en la práctica de este invento puede incluir los siguientes componentes.

Tabla III

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfamato de níquel	330	600	375
Cloruro de níquel . $6H_2O$	15	60	45
15 Acido bórico	35	55	45
Aditivo semibrillante	0	3	0,75
pH electrométrico	3	5	4,0

Un baño típico del tipo de fluoborato que puede utilizarse en la práctica del invento puede incluir los siguientes componentes:

TABLA IV

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Fluoborato de níquel	250	400	300
Cloruro de níquel . $6H_2O$	10	60	20
25 Acido bórico	15	30	20
Aditivo semibrillante	0,2	3	0,75
pH electrométrico	2	4	3,0

Un baño típico del tipo de sulfato exento de cloruros que puede utilizarse en la práctica de este invento, puede incluir los siguientes componentes:

30
7.12.67.



TABLA V

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfato de níquel $.6H_2O$	300	500	400
Acido bórico	35	55	45
5 Aditivo semibrillante	0,2	3	0,75
pH electrométrico	3	5	4,0

Un baño típico del tipo de sulfamato exento de cloruros que puede utilizarse en la práctica de este invento puede incluir los siguientes componentes:

10

TABLA VI

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfamato de níquel	300	600	350
Acido bórico	35	55	45
15 Aditivo semibrillante	0,2	3	0,75
pH electrométrico	3	5	4,0

20

Resultará evidente que los baños anteriores pueden contener componentes en cantidades que caigan fuera de los mínimos y máximos preferidos indicados; pero el trabajo más satisfactorio y económico se puede realizar normalmente cuando los componentes están presentes en los baños en las cantidades indicadas.

25

Los aditivos semibrillantes que pueden emplearse en la práctica de esta primera etapa del procedimiento de este invento (utilizando los baños de las Tablas II a VI) pueden incluir típicamente, por ejemplo, cumarina, butino diol, hidrato de cloral, formaldehido, piperonal, butino diol dietoxilado, hidrato de bromal, etc. El aditivo semibrillante preferido puede ser cumarina, utilizada en la concentración de 0,2-3 g/l, típicamente de 0,75 g/l.

30

7.12.67.

344368



La deposición electrolítica del primer recubrimiento de níquel semibrillante, dúctil y exento de azufre puede realizarse a partir de los baños de recubrimiento semibrillante de las Tablas II a VI, utilizando una densidad de corriente de cátodo de 1 a 10 amperios por dm^2 , por ejemplo 5 amperios por dm^2 , a temperaturas de 50 a 60°C , por ejemplo 55°C , durante 20 a 30 minutos, típicamente 25 minutos. Durante este tiempo, puede ser posible depositar sobre el metal de base un depósito de níquel semibrillante que tiene típicamente un espesor de 5 a 40 micras, por ejemplo 25 micras.

El recubrimiento de níquel semibrillante puede estar esencialmente exento de azufre, es decir puede contener menos de aproximadamente 0,004% de azufre y típicamente 0,002%-0,004%, y algunas veces tan poco como 0,0010%-0,0015% de azufre. La ductilidad del recubrimiento semibrillante puede ser tal que $T/2R$ pueda tener un valor de aproximadamente 0,5 cuando se mide por el ensayo de micrómetro de Chrysler normalizado, bien conocido.

Se encontrará que el primer recubrimiento de níquel depositado de acuerdo con la práctica de este invento puede tener una baja resistencia a la tracción menor de aproximadamente 2100 Kg/cm^2 . Típicamente, la resistencia a la tracción de este primer recubrimiento de níquel puede ser medida por procedimientos normalizados utilizando el contractómetro de Brenner-Senderhoff que permite leer directamente la resistencia a la tracción. Típicamente, la resistencia a la tracción del primer recubrimiento de níquel puede ser de 700 a 2100 Kg/cm^2 ; comúnmente, puede ser de 1400 Kg/cm^2 (kilogramos por centímetro cuadrado).

30
7.12.67.



De acuerdo con la práctica de la realización preferida de este invento, se puede depositar electrolíticamente sobre el primer recubrimiento de níquel, que tiene una baja resistencia a la tracción menor de aproximadamente 2100 Kg/cm², una capa de recubrimiento de níquel brillante. Los resultados de este invento pueden lograrse por la utilización, ya de la primera capa semibrillante sin la presencia de esta capa de recubrimiento de níquel brillante, ya por utilización de la segunda capa de recubrimiento de níquel brillante sin la primera capa o capa semibrillante. Se puede encontrar, sin embargo, que se pueden lograr resultados sobresalientes e inesperados, en términos de extensa duración frente a la corrosión, cuando están presentes tanto la primera capa semibrillante como la segunda capa de recubrimiento de níquel brillante.

La deposición electrolítica de níquel brillante puede llevarse a cabo recubriendo o depositando a partir de baños que contienen sulfato de níquel; un cloruro, típicamente cloruro de níquel; un agente tamponador, típicamente ácido bórico; y un agente humectante. Dichos baños pueden incluir el baño de Watts y el baño de alto contenido de cloruros. Otros baños pueden contener, en calidad de manantial del níquel, una combinación de fluoroborato de níquel con sulfato de níquel y cloruro de níquel, o una combinación de sulfamato de níquel y cloruro de níquel. Baños típicos del tipo de Watts y baños típicos de alto contenido de cloruro están indicados en las Tablas VII y VIII.

7.12.67.

344368



TABLA VII

Baños del tipo de Watts

	<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
5	Sulfato de níquel.6H ₂ O	200	400	300
	Cloruro de níquel.6H ₂ O	30	75	60
	Acido bórico	30	50	40
	Temperatura	38°C.	65°C.	50°C.
	Agitación	mecánica y/o por aire o por bombeo de solución, etc.		
10	pH	2,5	4,5	3,5

TABLA VIII

Baños de alto contenido de cloruro

	<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
15	Cloruro de níquel.6H ₂ O	150	300	225
	Sulfato de níquel.6H ₂ O	40	150	85
	Acido bórico	30	50	40
	Temperatura	38°C.	65°C.	55°C.
	Agitación	mecánica y/o por aire o por bombeo de solución		
20	pH	2,5	4,5	3,5

También pueden estar presentes en los baños de recubrimiento electrolítico de las Tablas VII-VIII, abrillantadores de níquel primarios en cantidades de 0,002 a 0,2 g/l, por ejemplo de 0,2 g/l; abrillantadores secundarios en cantidades de 1 a 30 g/l, por ejemplo de 5 g/l; y abrillantadores auxiliares secundarios en cantidades de 0,5 a 3 g/l, por ejemplo de 1 g/l. Abrillantadores primarios típicos pueden incluir compuestos acetilénicos tales como butino diol, butino diol dietoxilado, fenil propiol

30
7.12.67.

344368



amida o compuestos de piridinio tales como derivados de piridina cuaternizados, por ejemplo alfa, alfa'bis(yoduro de pridinio)2,6-lutidina. Abrillantadores secundarios típicos pueden incluir, por ejemplo, compuestos sulfo-oxigenados ilustrados por sacarina, benceno monosulfonato, etc. 5 Abrillantadores auxiliares secundarios típicos pueden incluir alil sulfonato de sodio, 3-cloro buteno-1-sulfonato de sodio.

La deposición del recubrimiento de níquel brillante puede llevarse a cabo a temperaturas de 40 a 60°C, 10 por ejemplo de 50°C, a pH de 2,5 a 4,5, por ejemplo de 3,5, durante 8 a 14 minutos, por ejemplo de 10 minutos, para permitir lograr un recubrimiento de níquel brillante que tiene un espesor de 7 a 12 micras, por ejemplo 10 micras. 15 Se puede encontrar comúnmente que este recubrimiento de níquel brillante tiene una baja resistencia a la tracción que es típicamente de compresión, por ejemplo de + 700 a - 700 Kg/cm² y comúnmente de 0 a - 700 Kg/cm². Un signo menos indica una resistencia a la compresión.

En la práctica del nuevo procedimiento de este invento, se puede depositar sobre el primer recubrimiento de níquel que tiene una baja resistencia a la tracción, 20 (que contiene opcionalmente, pero preferiblemente una capa de un segundo recubrimiento de níquel o recubrimiento de níquel brillante), un recubrimiento de níquel exterior que tiene una resistencia a la tracción de al menos aproximadamente 8400 Kg/cm² y un espesor de 0,1 a 0,5 micras. 25

La deposición del recubrimiento de níquel exterior de alta resistencia a la tracción puede llevarse a cabo preferiblemente sumergiendo el metal de base que po-

30
7.12.67,



see dicho recubrimiento o recubrimientos en un baño de re-
cubrimiento electrolítico que contiene (a) ión níquel,
(b) cloruro de níquel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (c) fluoborato de ní-
quel $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, (d) un abrillantador primario, (e) un abri-
llantador secundario, (f) un aditivo heterocíclico que
tiene al menos 2 átomos de nitrógeno en una estructura de
anillo por lo demás carbocíclica. Típicamente, dichos ba-
ños pueden ser tal como se indica en la Tabla IX.

TABLA IX

<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Ni^{++}	120	187	150
Cloruro de níquel. $6\text{H}_2\text{O}$	110	225	150
Fluoborato de níquel	300	900	450
Abrillantador primario	0,002	0,4	0,2
Abrillantador secundario	0,1	1	0,25
Aditivo	0,1	0,8	0,25
Temperatura	20°C.	65°C.	55°C.
Agitación	mecánica y/o por aire o por bombeo de solución		
pH	3	5	4

Los abrillantadores primarios que pueden uti-
lizarse en esta etapa del invento pueden incluir los mate-
riales (presentes en concentraciones muy bajas o relati-
vamente bajas, típicamente de 0,002 a 0,4 g/l, por ejem-
plo de 0,2), que por sí mismos pueden o no pueden produ-
cir ninguna acción abrillantadora visible.

Estos abrillantadores primarios pueden permi-
tir lograr depósitos de níquel brillante cuando se utili-
zan en compuestos de abrillantadores secundarios. Los abri-

30
7.12.67.



llantadores secundarios, que se utilizan ordinariamente en combinación con abrillantadores primarios pero en concentraciones mayores, típicamente de 0,1 g/l a 1 g/l, pueden producir algún efecto de abrillantamiento o de refinación de grano, pero cuando se utilizan solos no tienen de pósitos brillantes de espejo con grados de abrillantamiento deseados. Los abrillantadores primarios típicos que se pueden utilizar en esta etapa del procedimiento de este invento pueden incluir compuestos acetilénicos tales como butino diol, butino diol dietoxilado, fenil propiolamida, alcohol propargílico, 3-butino-1-ol, 2-metil-3-butino-2-ol o compuestos de piridinio tales como derivados de piridina cuaternizados. Abrillantadores secundarios típicos que se pueden utilizar en esta etapa del procedimiento de este invento pueden incluir, por ejemplo, compuestos sulfooxigenados tales como sacarina, benceno monosulfonato de sodio, vinil sulfonato de sodio, metabenceno disulfonato de sodio, etc.

El abrillantador primario preferido puede ser de compuesto acetilénicos, típicamente 2-butino diol-1,4 y los abrillantadores secundarios preferidos pueden ser compuestos sulfo-oxigenados, preferiblemente sacarina.

Los baños de recubrimiento electrolítico a partir de los que se pueden depositar los recubrimientos de níquel exteriores de alta resistencia a la tracción, pueden contener un compuesto químico heterocíclico aditivo que tiene al menos 2 átomos de nitrógeno en una estructura de anillo por lo demás carbocíclica. Estos compuestos heterocíclicos pueden ser monocíclicos, dicíclicos, bicíclicos, tricíclicos, etc., aunque comúnmente pue

7.12.67.



den ser monocíclicos. Pueden contener 2, 3, 4, etc. átomos de nitrógeno en una estructura de anillo por lo demás carbocíclica. Estructuras de anillo típicas que se pueden emplear pueden incluir: pirazol (es decir 1,2-diazol), 2-isoimidazol (es decir 1,3-isodiazol), 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, piridazina (es decir 1,2-diazina), pirimidina (es decir 1,3-diazina), pirazina (es decir 1,4-diazina), piperazina, s-triazina (es decir 1,3,5-triazina), triazina asimétrica (es decir 1,2,4-triazina), triazina vecinal (es decir 1,2,3-triazina), 1,5-pirindina (es decir 4-pirindina) isoindazol (es decir benzopirazol), cinnolina (es decir 1,2-benzodiazina), quinazolina (es decir 1,3-benzodiazina), naftiridina, pirido [3,4-b]-piridina, pirido [3,2-b]-piridina, pirido [4,3-b]-piridina, purina, hexametenotetramina, compuestos de bis-piridinio.

Se pueden emplear compuestos con sustituyentes inertes que tienen las anteriores estructuras de anillo. Sustituyentes inertes típicos que pueden ser llevados por cualquiera de estos anillos pueden incluir grupos hidrocarbonados inertes, ilustrados por grupos aromáticos tales como naftilo, xileno, toliilo, o grupos alifáticos ilustrados por grupos alcoholo, metilo, etilo, propilo y butilo. Los sustituyentes preferidos pueden incluir alcoholos inferiores, por ejemplo los que tienen menos de 5 a 6 átomos de carbono; y estos grupos alcoholo inferiores pueden estar sustituidos en los átomos de carbono presentes, en los átomos de nitrógeno presentes (por ejemplo 2,6-dimetilpirazina) o pueden estar presentes como grupos de puente que forman anillos adicionales (tal como se puede dar el caso con halogenuros de 1:1' etileno 2:2'-dipi-

30
7.12.67.



5 ridinio tales como el dibromuro o el dicloruro). Los com-
puestos heterocíclicos aditivos pueden tener uno o más de
sus átomos de nitrógeno cuaternizados por ejemplo por
reacción del compuesto heterocíclico con ácido clorhídri-
co, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, etc.; en este úl-
timo caso, los compuestos por lo demás de menor utilidad
a causa de su baja solubilidad pueden ser hechos sustan-
cialmente más solubles en forma cuaternizada.

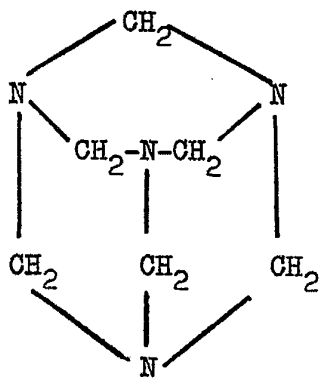
10 Compuestos ilustrativos típicos que pueden ser
empleados en la práctica de este invento pueden ser los
siguientes: s-triazina, u-triazina, v-triazina, piridazi-
na, pirimidina, indol, isobenzazol, pirindina, isoindazol,
cinnolina, quinazolina, naftiridina, pirido [3,4-b]piri-
dina, pirido [3,2-b] piridina, pirido [4,3-b]piridina,
15 hexametenotetramina, piperazina, pirazina, 2,6-dimetil
pirazina.

20 Aunque se pueden encontrar que se pueden lo-
grar en la práctica del presente invento resultados sus-
tancialmente mejorados utilizando compuestos heterocícli-
cos aditivos que caen dentro de las clases anteriores, se
pueden lograr resultados sobresalientemente superiores uti-
lizando los siguientes compuestos ilustrativos específi-
cos:

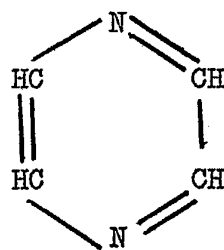
25 (I) hexametileno tetramina; (II) pirazina;
(III) 2,6-dimetil pirazina; (IV) dicloruro de 1:1'etileno
2:2'dipiridinio

7.12.67.

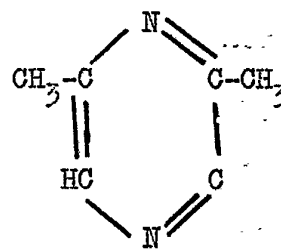
344368



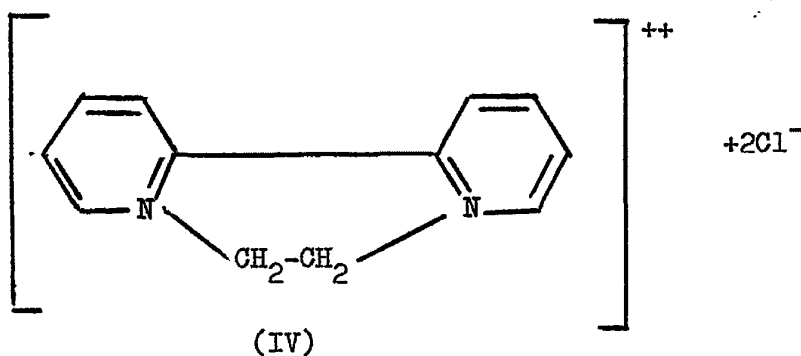
(I)



(II)



(III)



(IV)

Estos compuestos heterocíclicos aditivos pueden estar presentes en los baños para producir el recubrimiento de níquel exterior de alta resistencia a la tracción en cantidades eficaces que pueden ser típicamente de 0,1 a 0,8 g/l, típicamente de aproximadamente 0,25 g/l. Preferiblemente, el compuesto empleado puede utilizarse en la forma de su compuesto cuaternizado (es decir al menos uno de los átomos de nitrógeno puede estar cuaternizado), con, por ejemplo, ácido clorhídrico o un halogenuro de hidrocarburo, tal como cloruro de metilo.

7.12.67.



vendido por la California Chemical Company.

Baños ilustrativos típicos que se pueden utilizar en esta etapa del procedimiento de este invento, pueden contener lo siguiente:

5

TABLA X

<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Ni ⁺⁺	120	187	150
Cloruro de níquel.6H ₂ O	110	225	150
10 Fluoborato de níquel	300	900	450
Abrillantador primario, por ejemplo butino diol	0,002	0,4	0,2
Abrillantador secundario, por ejemplo sacarina	0,1	1	0,25
15 Aditivo, por ejemplo dicloruro de 1:1'etileno 2:2'dipiridinio	0,1	0,8	0,25

TABLA XI

<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Ni ⁺⁺	120	187	150
20 Cloruro de níquel.6H ₂ O	110	225	150
Fluoborato de níquel	300	900	450
Abrillantador primario, por ejemplo butino diol	0,002	0,4	0,2
Abrillantador secundario, por ejemplo sacarina	0,1	1	0,25
25 Compuesto aditivo, por ejemplo hexametileno tetramina	0,1	0,8	0,25

7.12.67.

344368



TABLA XII

	<u>Componentes</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
	Ni ⁺⁺	120	187	150
	Cloruro de níquel.6H ₂ O	110	225	150
5	Fluoborato de níquel	300	900	450
	Abrillantador primario, por ejemplo butino diol	0,002	0,4	0,2
	Abrillantador secundario, por ejemplo sacarina	0,1	1	0,25
10	Compuesto aditivo, por ejemplo pirazina	0,1	0,8	0,25

La deposición del depósito de níquel de alta resistencia mecánica se puede llevar a cabo a 40-60°C, por ejemplo a 50°C, a un pH de 2,5 a 4,5, por ejemplo de 3,5, durante 0,5 a 2 minutos, por ejemplo 1 minuto, para permitir lograr un recubrimiento de níquel brillante que tiene un espesor de aproximadamente 0,1 a 0,5 micras, por ejemplo de 0,25 micras.

Una característica particular del recubrimiento de níquel exterior así depositado es que tiene una alta resistencia a la tracción de al menos aproximadamente 8400 Kg por cm², medido en el contractómetro de Brenner - Senderhoff. Normalmente, la alta resistencia a la tracción de este nuevo depósito puede ser típicamente de 8400 a 14000 Kg/cm², y típicamente puede ser de 9800 Kg/cm². Una característica de este recubrimiento de níquel exterior es que puede ser brillante como un espejo y cuando es depositado de la manera anteriormente indicada, puede permitir alcanzar una superficie brillante como un espejo muy uniforme, particularmente caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo y que permitirá lograr un

30
7.12.67.



3 2 DIC.

material compuesto cromado o recubierto con cromo, que tiene un inesperado grado de resistencia a la corrosión.

5 El cromo puede ser depositado sobre el recubrimiento de níquel brillante de acuerdo con la práctica del procedimiento de este invento, por deposición desde el baño de recubrimiento de cromo que tiene la composición indicada en la Tabla XIII.

TABLA XIII

10	<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
	CrO_3	250	400	250
	$\text{SO}_4^{=}$	2,5	4,0	2,5

15 El sulfato puede ser proporcionado en la forma de sulfato de sodio o ácido sulfúrico. También pueden estar presentes en el baño de recubrimiento con cromo o de cromado otros ingredientes ilustrados por los que hacen al baño auto-regulable o de alta velocidad. Típicos de dichos otros componentes del baño pueden ser el ión estroncio (proporcionado en la forma de sulfato de estroncio o

20 de cloruro de estroncio) o $\text{SiF}_6^{=}$ (proporcionado en la forma de fluosilicato de potasio).

El recubrimiento con cromo o cromado de acuerdo con el procedimiento de este invento puede llevarse a cabo a 45-55°C, por ejemplo 50°C durante 2 a 4 minutos,

25 por ejemplo 3 minutos, con una densidad de corriente de cátodo de 12 a 20 amperios por dm^2 , por ejemplo de 14 amperios por dm^2 . Típicamente, esto puede permitir lograr un recubrimiento de cromo o cromado que tiene un espesor de 0,1 a 1,0 micras, por ejemplo de 0,25 micras.

30
7.12.67.

Una característica particularmente sobresaliente



te del nuevo producto de este invento es que es extrema-
damente resistente a los efectos de atmósferas corrosivas
durante un extenso período de tiempo. Se puede encontrar,
por ejemplo, que si un producto recubierto con cromo o
5 cromado, preparado de acuerdo con el procedimiento de es-
te invento, es sometido a severas condiciones corrosivas,
tal como por ejemplo en el ensayo CASS o ensayo Corrodkote,
este nuevo producto puede no exhibir inesperadamente sus-
tancialmente ninguna corrosión visible al final de los
10 tres ciclos del ensayo. Los depósitos típicos recubier-
tos con cromo brillante pueden exhibir, incluso bajo las
condiciones más favorables, un grado sustancialmente visi-
ble de corrosión después del primer ciclo del ensayo
Corrodkote.

15 La práctica del nuevo procedimiento del in-
vento puede ser observada a partir de los siguientes ejem-
plos ilustrativos, en los cuales, salvo que se indique lo
contrario, todas las partes están en peso.

EJEMPLOS

20 En estos ejemplos, salvo que se indique espe-
cíficamente lo contrario, el recubrimiento se llevó a ca-
bo sobre una placa de metal de base de acero aleado 1010
que tenía un espesor de aproximadamente 1,5 mm y dimensio-
nes de 10 cm x 15 cm.

25 En todos los casos, salvo que se especifique
otra cosa, el acero fue sometido a un ciclo normal de lim-
pieza antes del tratamiento ulterior, para eliminar man-
chas de óxido, grasa, aceite, etc. No se aplicó recubri-
miento de cobre al acero antes del ulterior tratamiento.

30
7.12.67.

Quando un recubrimiento de níquel semibrillan



te fue depositado sobre el metal de base de acero limpio, fue depositado a partir de un baño de recubrimiento con níquel o niquelado, que contenía 45 g/l de cloruro de níquel $6H_2O$, 300 g/l de sulfato de níquel $6H_2O$, 45 g/l de ácido bórico y 0,75 g/l de cumarina, con el pH electrométrico mantenido a aproximadamente 4,0. El recubrimiento se llevó a cabo con una densidad de corriente de cátodo de 5 amperios por dm^2 a $55^\circ C$ durante 25 minutos, para producir un depósito de níquel semibrillante que tiene un espesor de 25 micras.

Quando se cita un depósito de níquel brillante en estos ejemplos, éste se obtuvo por deposición electrolítica a partir de un baño de recubrimiento que contiene 60 g/l de cloruro de níquel $6H_2O$, 300 g/l de sulfato de níquel $6H_2O$, 40 g/l de ácido bórico y butino diol como abrillantador primario en la cantidad de 0,2 g/l, sacarina como abrillantador secundario en la cantidad de 1 g/l, y monosulfonato de butino diol como abrillantador auxiliar secundario en cantidad de 1 g/l. El baño fue mantenido a un pH electrométrico de 3,5 durante los 10 minutos del recubrimiento electrolítico a $50^\circ C$, para permitir lograr un recubrimiento de níquel brillante que tenía un espesor de 10 micras. La deposición electrolítica de recubrimiento de níquel de alta resistencia a la tracción en la práctica de este invento, se llevó a cabo en estos ejemplos a partir de un baño que contenía 150 g/l de cloruro de níquel $6H_2O$ 450 g/l de fluoroborato de níquel, 0,2 g/l de abrillantador primario de butino diol, 0,25 g/l de abrillantador secundario de sacarina, junto con las cantidades designadas, que se indican seguidamente, de compuesto he-

30
7.12.67.

344368



terocíclico aditivo. El baño fue mantenido a un pH electro-
métrico de 4 y a una temperatura de 55°C durante el tiem-
plo de recubrimiento que varió tal como se indica seguida-
mente, para producir el espesor de recubrimiento.

5 Cuando se indica recubrimiento de cromo deco-
rativo, este se obtuvo por deposición a partir de un baño
que contenía 250 g/l de ácido crómico y 25 g/l de sulfato
proporcionado como ácido sulfúrico. La deposición durante
3 minutos con una densidad de corriente de cátodo de 14
10 amperios por dm² permitió lograr un recubrimiento de cro-
mo decorativo que tenía un espesor de 0,25 micras. Aquí,
igual que en todos los sitios, la abreviatura "Asd" desig-
na amperios por dm².

Ejemplo 1

15 En este ejemplo testigo o de control, el panel
de metal de base de acero normalizado fue recubierto con
recubrimiento de níquel semibrillante, recubrimiento de
níquel brillante y después con recubrimiento de cromo.

Ejemplo 2

20 En este ejemplo, que representa la práctica
de una realización preferida del procedimiento de este in-
vento, el panel de metal de base de acero normalizado fue
recubierto con recubrimiento de níquel semibrillante, re-
cubrimiento de níquel brillante, y níquel de alta resis-
25 tencia a la tracción. El níquel de alta resistencia a la
tracción fue depositado a partir de un baño que contenía
0,25 g/l de hexametenotetramina durante 1 minuto para
producir un recubrimiento de 0,5 micras de espesor.

Ejemplo 3

30 En este ejemplo, que representa la práctica
7.12.67.



de una realización preferida del procedimiento de este invento, el panel de metal de base de acero normalizado fue recubierto con un recubrimiento de níquel semibrillante, recubrimiento de níquel brillante y níquel de alta resistencia a la tracción. El níquel de alta resistencia a la tracción fue depositado a partir de un baño que contenía 0,25 g/l de pirazina durante un minuto, para producir un recubrimiento de 0,5 micras de espesor.

Ejemplo 4

En este ejemplo, que representa la práctica de una realización preferida del procedimiento de este invento, el panel de metal de base de acero normalizado fue recubierto con recubrimiento de níquel semibrillante, recubrimiento de níquel brillante, y níquel de alta resistencia a la tracción. El níquel de alta resistencia a la tracción fue depositado a partir de un baño que contenía 0,25 g/l de 2,6-dimetilpirazina durante un minuto para producir un recubrimiento de 0,5 micras de espesor.

Ejemplo 5

En este ejemplo, que representa la práctica de una realización preferida del procedimiento de este invento, el panel de metal de base de acero normalizado fue recubierto con recubrimiento de níquel semibrillante, recubrimiento de níquel brillante y níquel de alta resistencia a la tracción. El níquel de alta resistencia a la tracción fue depositado a partir de un baño que contenía 0,25 g/l de piperazina durante un minuto, para producir un recubrimiento de 0,5 micras de espesor.

Ejemplo 6

En este ejemplo, que representa la práctica



de una realización preferida del procedimiento de este invento, el panel de metal de base de acero normalizado fue recubierto con recubrimiento de níquel semibrillante, recubrimiento de níquel brillante y níquel de alta resistencia a la tracción. El níquel de alta resistencia a la tracción fue depositado a partir de un baño que contenía 0,25 g/l de dicloruro de 1:1'etileno, 2:2'dipiridinio durante 1 minuto, para producir un recubrimiento de 0,5 micras de espesor.

5
10

Ejemplo 7

En este ejemplo testigo o de control, el panel de metal de base de acero normalizado fue recubierto con un recubrimiento de níquel brillante y después fue recubierto con cromo.

15

Ejemplo 8

En este ejemplo control o de testigo, el panel de metal de base de acero normalizado fue recubierto con un recubrimiento de níquel semibrillante y después fue recubierto con cromo.

20

Ejemplo 9

En este ejemplo, que representa la práctica de una realización preferida del procedimiento de este invento, el panel de metal de base de acero normalizado fue recubierto con recubrimiento de níquel brillante, un recubrimiento de níquel de alta resistencia a la tracción, durante un minuto, en un baño que contenía 0,25 g/l de hexametilenotetramina (para obtener un recubrimiento de níquel de alta resistencia a la tracción de 0,5 micras de espesor), y después fue recubierto con cromo.

25
7.12.67.

Ejemplo 10

En este ejemplo, que representa la práctica de una realización preferida del procedimiento de este invento, el panel de metal de base de acero normalizado fue recubierto con recubrimiento de níquel semibrillante, un recubrimiento de níquel de alta resistencia a la tracción, durante un minuto, en un baño que contenía 0,25 g/l de hexametenotetramina (para obtener un recubrimiento de níquel de alta resistencia a la tracción de 0,5 micras de espesor), y después fue recubierto con cromo.

Ejemplo 11

En este ejemplo, que ilustra la práctica del procedimiento de este invento, la pieza fundida a presión a base de zinc normalizado que tenía un espesor de 1,5 cm y dimensiones de 10 cm x 10 cm fue recubierta primeramente con cobre a partir de un baño que contenía 52 g/l de cobre (añadido en forma de cianuro de cobre) y 18 g/l de cianuro de sodio. El recubrimiento electrolítico se llevó a cabo a 65°C durante 10 minutos con agitación de cátodo oscilante con una densidad de corriente de cátodo de 4,5 amperios por dm², para producir un recubrimiento de cobre que tenía un espesor de 12 micras. Sobre la pieza fundida a presión se aplicó entonces un recubrimiento de níquel semibrillante, un recubrimiento de níquel brillante, un recubrimiento de níquel de alta resistencia a la tracción, y un recubrimiento de cromo.

Ejemplo 12

En este ejemplo control o de testigo, la base de zinc normalizada fue tratada exactamente como en el ejemplo 11, excepto que no se depositó electrolíticamente

7.12.67.



el recubrimiento de níquel de alta resistencia a la tracción.

5 Cada uno de los doce paneles de metal de base de acero o paneles a base de zinc fundidos a presión de estos ejemplos fue sometido al ensayo normalizado de CASS anteriormente detallado. El ensayo se llevó a cabo manteniendo a cada panel bajo condiciones de ensayo durante 3 ciclos de 16 horas y, después del ensayo, la superficie fue examinada en cuanto a corrosión visible que fue registrada como grave, ligera o nula.

TABLA XIII

	<u>Ejemplo</u>	<u>Calificación</u>
	1 (control)	grave
15	2	ninguna
	3	ninguna
	4	ninguna
	5	ninguna
	6	ninguna
20	7 (control)	grave
	8 (control)	grave
	9	ligera
	10	ligera
	11	ninguna
25	12 (control)	grave

30 La inspección de las muestras al final de los tres ciclos del ensayo CASS indicaron que las muestras testigos o de control de los ejemplos 1, 7, 8 y 12 estaban gravemente corroidas, todas las otras muestras no mostraban sustancialmente corrosión, sino que eran de aspecto de

7.12.67.

N 2 DIC.



brillo de espejo. Los panales de los ejemplos 9 y 10 indi-
caron una alta resistencia a la corrosión bajo las condi-
ciones de ensayo y mostraron solo un número mínimo de im-
perfecciones superficiales y no mostraron gruesas manchas
5 de óxido ni indicaciones de grave perforación de la super-
ficie de níquel. Los paneles de los ejemplos 2 a 6, y 11
mostraron una alta y sobresaliente resistencia a la corro-
sión; en efecto, a la conclusión del ensayo muy severo,
eran sustancialmente idénticas en su brillo a los ejemplos
10 antes del ensayo.

La comparación del Ejemplo 1 (que es típico
de níquel duplex recubierto con cromo de la técnica ante-
rior) con los ejemplos 2 a 6 (que son ilustrativos del
procedimiento de este invento), demuestra claramente la
15 superioridad del nuevo procedimiento de este invento. Si-
milarmenre, la comparación de los ejemplos 7 y 8 testigos
o de control, con los ejemplos 9 y 10 experimentales, de-
muestra claramente la superioridad del nuevo procedimien-
to; y la comparación del ejemplo 12 testigo o de control
20 con el ejemplo 11 experimental, muestra particularmente
los sobresalientes resultados logrados en el caso de pie-
zas fundidas a presión a base de zinc.

Así, a partir de la Tabla XIII resultará evi-
dente que el nuevo procedimiento de este invento permite
25 lograr un producto recubierto con cromo o cromado que es-
tá caracterizado por su inesperadamente alta resistencia
a la corrosión. Resultará particularmente evidente que los
paneles preparados de acuerdo con las realizaciones prefe-
ridas del procedimiento de este invento (Ejemplos 2 a 6 y
30 11) son particularmente sobresalientes.

7.12.67.



Es un aspecto particularmente inesperado de este invento el que el nuevo recubrimiento de níquel exterior está caracterizado por una resistencia a la tracción, inesperadamente alta, de al menos aproximadamente 8400 kg por cm², con el espesor preferido de 0,1 a 0,5 micras.

Aunque este invento ha sido descrito con referencia a ejemplos ilustrativos preferidos, resultará evidente a los técnicos en la materia que se pueden efectuar en el mismo diversas modificaciones y cambios que caen dentro del alcance de este invento.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 25 de Agosto de 1966, bajo el número 574.923, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión, que comprende depositar electrolíticamente

7.12.67.

2 DIC.



5 mente sobre un metal de base un primer recubrimiento de níquel que tiene una baja resistencia a la tracción (carga de tracción) menor de aproximadamente 2100 kg/cm²; y depositar electrolíticamente sobre dicho primer recubrimiento de níquel un recubrimiento de níquel exterior que tiene una alta resistencia a la tracción de al menos aproximadamente 8400 kg/cm² y un espesor de aproximadamente 0,1 a 0,5 micras.

10 2.- El procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión tal como se reivindica en la reivindicación 1, en que dicho recubrimiento de níquel exterior es depositado a partir de un baño de recubrimiento electrolítico que contiene una cantidad eficaz de un compuesto heterocíclico aditivo que tiene al menos dos átomos de nitrógeno en una estructura de anillo por lo demás carbocíclica.

15 3.- El procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión según se reivindica en la reivindicación 1, en que dicho recubrimiento de níquel exterior es depositado a partir de un baño de recubrimiento electrolítico que contiene una cantidad eficaz de un compuesto heterocíclico aditivo seleccionado del grupo que consiste en hexametileno tetramina, piperazina, pirazina, 2,6-dimetil pirazina, y dicloruro de 1:1'-etileno 2:2'-piridinio.

20 4.- El procedimiento para preparar una superficie
25
30
7.12.67.



5 ficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión según se reivindica en la reivindicación 1, en que dicho recubrimiento de níquel exterior es depositado a partir de un baño de recubrimiento electrolítico que contiene una cantidad eficaz de un compuesto heterocíclico aditivo de dicloruro de 1:1'-etileno 2:2'dipiridinio.

10 5.- El procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión según se reivindica en la reivindicación 1, en que dicho primer recubrimiento de níquel es un recubrimiento de níquel semibrillante exento de azufre.

15 6.- El procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión según se reivindica en la reivindicación 1, en que dicho primer recubrimiento de níquel es un recubrimiento de níquel brillante.

20 7.- El procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión según se reivindica en la reivindicación 1, en que dicho primer recubrimiento de níquel es un recubrimiento de níquel brillante que tiene una resistencia a la tracción de menos de aproximadamente 2100 kg/cm².

30 8.- El procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un

7.12.67.

344368



recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión según se reivindica en la reivindicación 1, en que dicho primer recubrimiento de níquel incluye una capa de recubrimiento de níquel semibrillante exento de azufre debajo de una capa de recubrimiento de níquel brillante.

9.- El procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión, que comprende depositar electrolíticamente sobre un metal de base un primer recubrimiento de níquel que tiene una baja resistencia a la tracción de menos de aproximadamente 2100 kg/cm².; sumergir dicho primer recubrimiento de níquel en calidad de cátodo en un baño de recubrimiento electrolítico que contiene 120 g/l-187 g/l de Ni⁺⁺, 110 g/l - 225 g/l de NiCl₂.6H₂O, 150 g/l - 450 g/l de Ni(BF₄)₂, abrillantador primario, abrillantador secundario y una cantidad eficaz de un compuesto heterocíclico aditivo que tiene al menos dos átomos de nitrógeno en una estructura de anillo por lo demás carbocíclica; mantener un ánodo en dicho baño; hacer pasar corriente entre dicho ánodo y dicho cátodo para depositar de esta manera sobre dicho cátodo un recubrimiento de níquel exterior que tiene una resistencia a la tracción de al menos aproximadamente 8400 kg/cm² y un espesor de aproximadamente 0,1 a 0,5 micras.

10.- El procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión, según se reivindica en la rei-

7.12.67.



vindicación 9, en que dicho compuesto heterocíclico aditivo está presente en la cantidad de 0,1 g/l a 0,8 g/l.

5 11.- El procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión, según se reivindica en la reivindicación 10, en que dicho compuesto heterocíclico aditivo está seleccionado del grupo que consiste en hexametileno tetramina, piperazina, pirazina, 2,6-dimetilpirazina y dicloruro de 1:1'-etileno 2:2'-dipiridinio.

10 12.- El procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión según se reivindica en la reivindicación 11, en que dicho recubrimiento de níquel exterior es depositado a partir de un baño de recubrimiento electrolítico que contiene una cantidad eficaz de un compuesto heterocíclico aditivo de dicloruro de 1:1'-etileno 2:2'-dipiridinio.

20 13.- El procedimiento para preparar una superficie de níquel caracterizada por su aptitud de recibir un recubrimiento de cromo que posee un alto grado de resistencia a la corrosión, que comprende depositar electrolíticamente sobre un metal de base un primer recubrimiento de níquel que tiene una baja resistencia a la tracción de menos de aproximadamente 2100 Kg/cm²; y sumergir dicho primer recubrimiento de níquel en calidad de cátodo en un baño de recubrimiento electrolítico que contiene 120 g/l - 187 g/l de Ni⁺⁺, 110 g/l - 225 g/l de NiCl₂·6H₂O, 150 g/l - 450 g/l de Ni(BF₄)₂, abrillantador primario, abrillan

30
7.12.67.

27 AGO 1968

5 tador secundario y 0,1 g/l - 0,8 g/l de un aditivo seleccionado del grupo que consiste en exametileno tetramina, piperazina, pirazina y 2,6-dimetil pirazina; mantener un ánodo en dicho baño; hacer pasar corriente entre dichos ánodo y cátodo para depositar de esta manera sobre dicho cátodo un recubrimiento de níquel exterior que tiene una resistencia a la tracción de al menos aproximadamente 8400 Kg/cm² y un espesor de aproximadamente 0,1 a 0,5 micras.

10 14.- Un procedimiento para preparar una superficie de níquel.

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

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

Madrid, 27 AGO. 1968

P. A.

Alberto de Elorza
P. A.

344368

13.8.68
A. A. B.