

371102



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: 51482.

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C 23

SUBCLASE b

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para recubrir artículos metálicos con una aleación de níquel-cinc.

=====

Solicitante: WHEELING-PITTSBURGH STEEL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en: 100 West Tenth Street, Wilmington, Delaware, EE.UU. de A.

=====

371102



- 2 -

5. El presente invento provee un procedimiento para la aplicación galvanoplástica de una aleación de níquel-cinc sobre una tira o banda de acero, en el que el baño de galvanoplastia se mantiene dentro de una gama preseleccionada de pH mediante el empleo de una relación pre-alegida entre el contenido de cinc y el contenido de níquel en el baño y una densidad de corriente de galvanización preseleccionada, con lo que se forma una capa galvanoplástica cuyo contenido de níquel es de 9,5 a 12,5 %, cuya capa de cobertura presenta tensiones internas bajas y resistencia aumentada a la corrosión.

15. En la Patente EE.UU. Nº 3.420.754 se describe un procedimiento de aplicación galvanoplástica de una aleación dúctil de níquel-cinc sobre tira o banda de acero, según el cual se hace que la banda atraviese un baño acuoso de aplicación galvánica cuyo pH es de entre 2,5 y 3,5, en el cual se han disuelto cloruro de cinc y cloruro de níquel en cantidades suficientes para que cada litro de solución del baño contenga entre 66,6 y 74,6 gramos de cinc, y entre 33,3 y 37,3 gramos de níquel, y en el cual la banda se convierte en cátodo al pasar por el baño, manteniéndose una densidad de corriente de entre 0,0535 y 0,107 amperios por cm^2 de su superficie del cátodo, con lo que se deposita galvánicamente una cubierta laminar de aleación de níquel-cinc sobre la

20.

25. banda de acero, cuya cubierta está compuesta de aproximada-

371102



- 3 -

mente 6,5 a 9,5 % de níquel, con el resto de cinc. El baño se mantiene a una temperatura de aproximadamente entre 46,11 y 51,65 grados centígrados.

5. La capa de cubierta antedicha se caracteriza por el hecho de presentar una tensión interna expansiva de aproximadamente $-35,19$ a $-98,53$ kg/cm^2 , y tiene una resistencia a la corrosión substancialmente mayor que la del cinc.

10. Con vistas a aumentar la resistencia de tales cubiertas a la corrosión, es descable aumentar el contenido de níquel hasta una gama de aproximadamente más de 9,5 %, pero la referencia a la gráfica 1 de la antedicha Patente EE.UU. indica que la tensión interna de contracción de la capa crece muy rápidamente con tal aumento de contenido de níquel, y, ya que tal aumento de la tensión interna de contracción es una medida de la ductilidad decreciente de la capa, se han buscado medios y modos para oponerse y obviar este decrecimiento de la ductilidad.

15. Hemos descubierto, mediante una serie de experimentos, que, al aumentar el pH del baño de galvanoplastia, efectuando simultáneamente ciertos cambios en la relación níquel-cinc en el baño, el porcentaje de níquel en la cubierta electrodepositada puede aumentar hasta la gama de 9,5 a 12,5 % dando lugar al mismo tiempo a un descenso substancial de la tensión interna del depósito, así como también a un aumento substancial de la resistencia a la corrosión de la cubierta.

20.

25.

371102



- 4 -

5. En particular, hemos observado que, al aumentar el pH del baño galvánico hasta 3,5 a 4,0 aumentando simultáneamente la relación níquel-cinc metálicos en el baño sólo muy ligeramente, es decir de 0,56:1 hasta 0,60:1, la tensión interna o de depósito se reduce desde una tensión de contracción de + 190 kg/cm² hasta + 2,11 kg/cm², y, que, aumentando el pH del baño hasta 4,5, con aumento de la relación níquel-cinc hasta 0,63:1, la tensión interna o de depósito se reduce aún más hasta alcanzar un valor de tensión expansiva de -84,45 kg/cm².

10. Al mismo tiempo, la resistencia a la corrosión, o vida bajo aspersión salina ("salt spray life"), expresada en horas, de la capa de cubierta plana, aumentó de 122 a 160 y 156, respectivamente; la vida, bajo aspersión salina, del borde doblado de la cubierta (en un doblado de 90°) aumenta de 133 a 156 y 172, respectivamente, y la vida, bajo aspersión salina, del borde doblado de la cubierta (en un doblado de 180°) aumenta de 98 a 133 y 145, respectivamente.

15. Los resultados de los experimentos antedichos, y de otros experimentos, se tabulan más abajo para propósitos de comparación:

20.

371102

371102

- 5 -

EFFECTO DEL PH SOBRE LA TENSION DE DEPOSITO Y LA RESISTENCIA A LA CORROSION DE ALEACIONES DE NIQUEL-CINC :

APLICADAS COMO CUBIERTA SOBRE TIRA O BANDA DE ACERO.

PH DEL BAÑO	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5
TENSION MEDIA DE DEPOSITO (kg/cm ²)	-84,37	+2,11	+189,8	+225,0	+316,4
VIDA BAJO ASPERSION SALINA (HORAS):					
CUBIERTA PLANA	156	160	122	145	110
CUBIERTA DOBLADA EN 90°	172	156	133	133	122
CUBIERTA LOBIADA EN 180°	145	133	98	110	98
COMPOSICION DEL BAÑO:					
NI METALICO (GRAMOS/LITRO)	36,6	38,1	33,6	34,4	32,91
Zn METALICO (GRAMOS/LITRO)	58,7	63,5	59,8	58,3	56,8
RELACION Ni/Zn METALICOS	0,63	0,60	0,56	0,59	0,58
ACIDO ACETICO, EN % DEL VOLUMEN DEL BAÑO	2,5	2,0	2,0	2,7	2,4
AGENTE HUECTANTE, EN % DEL VOLUMEN DEL BAÑO	0,20	0,19	0,20	0,20	0,20
CONDICIONES DE OPERACION:					
TEMPERATURA DEL BAÑO (°C)	54,4	54,4	54,4	54,4	54,4
DENSIDAD DE CORRIENTE DEL CATORO (amperios/pié cuadrado de superficie del cátodo)	50	50	50	50	50
ESPEZOR DE LA CUBIERTA (milímetros)	25,4.10 ⁻⁴	30,4.10 ⁻⁴	27,9.10 ⁻⁴	27,9.10 ⁻⁴	27,9.10 ⁻⁴
INCREMENTO EN NIQUEL EN LA CUBIERTA	10,3	9,9	10,7	10,0	9,9

5.

10.

15.

20.

25.

371102

- 5 -

EFFECTO DEL pH SOBRE LA TENSION DE DEPOSITO Y LA RESIS-
TENCIA A LA CORROSION DE ALEACIONES DE NIQUEL-CINC
APLICADAS COMO CUBIERTA SOBRE TIRA O BANDA DE ACERO

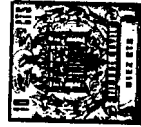
	pH DEL BAÑO	4,5	4,0	3,5	3,0
5.	TENSION MEDIA DE DEPOSITO (kg/cm ²)	-84,37	+2,11	+189,8	+225,1
	VIDA BAJO ASPERSION SALINA (HORAS):				
	CUBIERTA PLANA	156	160	122	145
	CUBIERTA DOBLADA EN 90°	172	156	133	133
10.	CUBIERTA DOBLADA EN 180°	145	133	98	110
	COMPOSICION DEL BAÑO:				
	Ni METALICO (GRAMOS/LITRO)	36,6	38,1	33,6	34,4
	Zn METALICO (GRAMOS/LITRO)	58,7	63,5	59,8	58,1
15.	RELACION Ni/Zn METALICOS	0,63	0,60	0,56	0,58
	ACIDO ACETICO, EN % DEL VO LUMEN DEL BAÑO	2,5	2,0	2,0	2,5
	AGENTE HUMECTANTE, EN % DEL VOLUMEN DEL BAÑO	0,20	0,19	0,20	0,20
	CONDICIONES DE OPERACION:				
20.	TEMPERATURA DEL BAÑO (°C)	54,4	54,4	54,4	54,4
	DENSIDAD DE CORRIENTE DEL CATODO (amperios/pié cuadrado de superficie del cátodo)	50	50	50	50
	ESPESOR DE LA CUBIERTA (milímetros)	25,4.10 ⁻⁴	30,4.10 ⁻⁴	27,9.10 ⁻⁴	27,9.10 ⁻⁴
25.	PORCENTAJE DE NIQUEL EN LA CUBIERTA	10,3	9,9	10,7	10,0



371102

Y LA RESIS-
JEL-CINC
DE ACERO

3,5	3,0	2,5
+189,8	+225,0	+316,4
122	145	110
133	133	122
98	110	98
33,6	34,4	32,91
59,8	58,3	56,8
0,56	0,59	0,58
2,0	2,7	2,4
0,20	0,20	0,20
54,4	54,4	54,4
50	50	50
$27,9 \cdot 10^{-4}$	$27,9 \cdot 10^{-4}$	$27,9 \cdot 10^{-4}$
10,7	10,0	9,9



371102

- 6 -

En los experimentos y pruebas anteriormente mencionados, el cinc contenido en el baño se provee bajo forma de cloruro de cinc ($ZnCl_2$), y el níquel bajo forma de cloruro de níquel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$).

5. El agente humectante se emplea para reducir la tensión superficial del baño con el fin de eliminar la formación de cráteres, si apareciesen, y de mejorar la apariencia uniforme del depósito. La identidad de los agentes humectantes elegidos no es de importancia crítica, aunque deben, por supuesto, ser compatibles con la composición del baño, y no causar efectos deletéreos. Se ha encontrado que algunos de los agentes humectantes empleados en el niquelado comercial son satisfactorios para nuestros fines, así, por ejemplo, el alcohol laurílico sulfatado o sulfonado, que es uno de los de empleo más usual. Es posible que se prefieran otros que produzcan menos espuma, pero la selección de tales agentes humectantes que sean más adecuados para condiciones específicas es bien conocida para las personas adiestradas en el arte de la galvanoplastia, y existe una amplia gama disponible que puede obtenerse de cualquier proveedor de materiales para procedimientos de niquelado.
- 10.
- 15.
- 20.

Los puntos referentes a tensión interna residual, tensión interna expansiva y tensión interna de contracción, y tensión de depósito, se discuten en la Patente EE.UU. ante-



371102

- 7 -

riórmente citada, a la que referimos para una mayor comprensión de los mismos.

En general, observamos que, en nuestro procedimiento de cobertura galvanoplástica de tira o banda de acero, el

5. valor del pH del baño debería mantenerse entre 4,0 y 4,5, la temperatura del baño entre 51,65 y 57,20 grados centígrados, la densidad de corriente a aproximadamente entre 0,043 y 0,1075 amperios/cm², y el porcentaje de níquel en el depósito entre 9,5 y 12,5 %, siendo 11,0 % el valor óptimo. Dentro de esta gama, los cambios o alteraciones del contenido

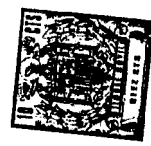
10. de níquel en el depósito se llevan a cabo primariamente mediante cambios en la relación Níquel/Cinc metálicos en el baño. Un aumento del pH del baño más allá del valor de 4,5 es indeseable, ya que tendría como resultado un aumento de la tensión expansiva producida en el depósito.

15.

Si bién, en teoría, es lo más deseable el mantener una tensión igual a cero, deberá notarse que, aunque un aumento del pH del baño hasta el valor de 4,5 aumenta la tensión expansiva del depósito hasta -84,45, ésto queda compensado por el aumento resultante de la vida bajo aspersion sa

20. lina de las cubiertas dobladas.

El ejemplo siguiente demuestra un ejemplo práctico preferente del presente invento:



371102

	<u>Composición del Baño</u>	<u>Optimo</u>	<u>Límites</u>
	Zn (como metal) gramos/litro	59,92	52,43 - 67,41
	Ni (como metal) gramos/litro	33,70	29,96 - 37,45
	ZnCl ₂ gramos/litro	125,08	109,35 - 140,81
5.	NiCl ₂ .6H ₂ O gramos/litro	136,31	121,33 - 152,04
	Acido acético % del volumen del baño	2,2	2,0 - 2,5
	pH	4,25	4,0 - 4,5
	<u>Condiciones de Operacion</u>		
10.	Densidad de Corriente del Cátodo (Amp/cm ²)	0,054	0,043 - 0,107
	Temperatura (°C)	45,44	51,66 - 57,22
	<u>Composición del Depósito</u>		
	Zn %	89	90,5 - 87,5
	Ni %	11	9,5 - 12,5

15.

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 31 de enero de 1.969, bajo el número 795.713, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que

25.



-371102

constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR ARTICULOS METALICOS CON UNA ALEACION DE NIQUEL-CINC; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para recubrir artículos metálicos con una aleación de níquel-cinc, caracterizado porque comprende hacer que el artículo metálico atraviese un baño acuoso de galvanoplastia que tiene un pH del orden de 4,0 a 4,5, obtenido por disolución de cloruro de níquel y cloruro de cinc en cantidades tales que, la concentración de cinc en dicho baño esté comprendida entre 51,02 a 67,40 g/l y la concentración de níquel esté comprendida entre 29,95 a 37,44 g/l; conectar dicho artículo metálico como cátodo a medida que pasa a través de dicho baño y mantener una densidad de corriente de electrodeposición comprendida entre 4,30 y 10,76 amperios por decímetro cuadrado.

10.

15.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura del baño de galvanoplastia está comprendida entre 51,6° C y 57,2° C.

20.

3ª.- Procedimiento para recubrir artículos metálicos con una aleación de níquel-cinc, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid 30 ABO. 1971

WHEELING-PITTSBURGH STEEL CORPORATION

L. GOMEZ ACEBO Y MOJER
s. p. Firmado: F. Hernández Ruiz