

405586

28 FEB. 1975



PATENTE DE INVENCION

9000/E172.12E.28

F.E. 24-4-75

Int. Cl.²: C23C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR ARTICULOS METALICOS.

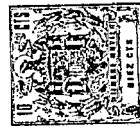
=====

Solicitante: MICROMATIC INDUSTRIES, INC., entidad norteamericana, residente en 345 East 48th Street Holland, Michigan, EE. UU. de A.

=====

COMPENDIO DE LA INVENCION

5. Un artículo que comprende un sustrato metálico de fundición en matriz a base de hierro, acero, aluminio, titanio, acero inoxidable, bronce o zinc y un revestimiento metálico sobre el mismo, de un espesor de 12,7 a 254 micras aproximadamente, que comprende predominantemente cobre,



5. níquel, cobalto, cromo, bronce, estaño, plata, hierro o cadmio y que normalmente está prácticamente libre de azufre, teniendo una microestructura listada inducida por abrasión mecánica durante la deposición del mismo y una dureza sustancialmente superior a la dureza del mismo material de revestimiento cuando ha sido depositado por los métodos convencionales.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

10. Esta invención se relaciona con artículos revestidos y, más particularmente, con un tipo de artículo que comprende un sustrato metálico y un nuevo revestimiento metálico sobre el mismo, proporcionado por una técnica de electrodeposición con bruído tal y como se describe en las solicitudes de patente copendientes de esta entidad solicitante No. de Serie 838.113, ahora Patente USA No. , y No. de Serie 864.086, ahora Patente USA No. . Los revestimientos de esta invención poseen unas propiedades superiores no obtenibles con las técnicas convencionales de electrodeposición.

15. La primera patente mencionada se relaciona con una técnica de electrodeposición con bruído que utiliza un bruído electroquímico para limpiar la superficie metálica de una pieza de trabajo con flujo de corriente en una dirección, invirtiendo entonces el flujo de corriente, utilizando un ciclo de electrodeposición con bruído para chapar o depositar metal sobre la superficie de la pieza de trabajo, terminando entonces finalmente el flujo de corriente y utilizando un ciclo de bruído para generar el acabado superficial deseado mediante abrasión mecánica. La segunda patente se relaciona con una técnica de electrodeposición con bruído similar que utiliza abrasión o bruído mecánico para lim-
- 20.
- 25.
- 30.

405586



- piar la superficie metálica de una pieza de trabajo, actuando entonces la herramienta como un electrodo, utilizando un ciclo de electrodeposición con bruñido para chapar o depositar metal sobre la superficie de la pieza de trabajo, terminando luego el flujo de corriente y utilizando un ciclo de bruñido para generar el acabado superficial deseado mediante abrasión mecánica. Estos métodos de electrodeposición con bruñido combinan las características de limpieza superficial del bruñido mecánico o electroquímico, la elevada velocidad de deposición metálica de la electrodeposición de elevada densidad de corriente y la segura abrasión o bruñido. Estos métodos eliminan la necesidad de un ataque químico con ácidos de la superficie a chapar y/o el enmascarado de las superficies adyacentes. El metal se deposita solamente sobre las superficies que están muy próximas al electrodo, el cual, en este caso, es también la herramienta de bruñido.
- Ya es conocido que la mayor parte de los revestimientos electrodepositados, aplicados por electrólisis convencional, tienen propiedades físicas similares al metal trabajado de la misma composición. Los electrodeósitos no aleados son normalmente deformados a medida que se depositan y se contraerían sino fuera porque son limitados por el sustrato que los soporta. El crecimiento cristalino tiene lugar perpendicularmente a la superficie del sustrato lo cual puede ser demostrado mediante las técnicas convencionales de examen metalográfico. La modificación en la dureza, tensiones internas y estructura pueden llevarse a cabo empleando aditivos en los electrolitos que introduzcan uno o más agentes de aleación. Estos agentes de aleación pueden ser átomos metálicos o no metálicos, tales como
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



405586

azufre y fósforo.

- El método de electrodeposición con bruñido, denominado en esta Memoria "bruñido-formación" aplica un revestimiento metálico libre de agentes de aleación, tales como
5. fósforo y azufre, que está caracterizado por un esfuerzo de compresión, por una dureza superior a la normal y por una estructura cristalográfica listada. La estructura cristalográfica columnar de los revestimientos electrodepositados puede modificarse a una estructura listada, añadiendo un
 10. aditivo que induce a la codeposición de materiales tales como azufre o fósforo. Esto constituye un cambio deseable a causa de que el depósito es más fuerte, más duro y tiene un esfuerzo de tracción más pequeño. El esfuerzo de tracción más pequeño, o con preferencia el esfuerzo de compresión, es deseable ya que los límites de resistencia son
 15. más elevados cuando la superficie de una estructura es esforzada por compresión. Sin embargo, el azufre tiene los inconvenientes de reducir la ductilidad del metal, incrementar la velocidad de corrosión y provocar que el revestimiento sea frágil en caliente (fragilidad en los metales ca-
 20. lientes). En adición, el efecto reductor de los esfuerzos no es lo suficientemente fuerte para contrarrestar el esfuerzo de tracción normal o para causar un nivel de esfuerzo de compresión deseablemente elevado en el depósito.
 25. Por otro lado, los revestimientos bruñido-formados poseen todas las ventajas obtenidas con los aditivos de azufre pero ninguna de sus desventajas. Igualmente, pueden inducirse unos esfuerzos de compresión más grandes, los cuales son especialmente deseables para mejorar los límites de
 30. resistencia.



405586

RESUMEN DE LA INVENCION

- Un artículo típico, de acuerdo con la presente invención, comprende un sustrato metálico y un revestimiento metálico sobre el mismo que tiene una microestructura listada inducida por abrasión mecánica durante la deposición del mismo, y una dureza sustancialmente más elevada que la dureza del mismo material de revestimiento cuando se deposita por métodos convencionales. El sustrato comprende normalmente una fundición en matriz a base de hierro colado, acero, aluminio, titanio, acero inoxidable, bronce o zinc.
5. El revestimiento comprende normalmente de forma predominante cobre, níquel, cobalto, cromo, bronce, estaño, hierro, plata o cadmio; su espesor es de 12,7 a 254 micras aproximadamente; y está prácticamente libre de azufre, conteniendo preferiblemente menos de 0,01 % de azufre aproximadamente.
10. Cuando el revestimiento comprende predominantemente níquel o cobalto, su dureza Knoop es normalmente de por lo menos 500 aproximadamente; cuando comprende predominantemente cobre, su dureza Knoop es normalmente de por lo menos 200 aproximadamente; y cuando comprende predominantemente cromo, su dureza Knoop es normalmente de por lo menos 1300 aproximadamente.
15. La tensión interna en el revestimiento es normalmente una tensión de compresión y tiene un valor de 560 a 630 kg/cm² cuando el revestimiento comprende predominantemente cobre, de 2450 a 3150 kg/cm² cuando el revestimiento comprende predominantemente níquel, o de 2380 a 3710 kg/cm² cuando el revestimiento comprende predominantemente cobalto, siendo todas estas cifras aproximadas.
- 20.
- 25.
- 30.

405586



La superficie del revestimiento, tal y como se deposita, tiene normalmente una forma dentro de una tolerancia de 5,08 micras aproximadamente de una forma predeterminada.

5. BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una fotomicrografía de 200 aumentos que muestra una sección transversal de un revestimiento mordentado de cobre o hierro colado, tal y como ha sido depositado por una técnica de electrodeposición convencional de la técnica anterior.

10.

La figura 2 es una fotomicrografía similar a la de la figura 1, excepto que el revestimiento de cobre fué bruñido-formado sobre el sustrato de hierro colado de acuerdo con la presente invención.

15.

La figura 3 es una fotomicrografía de 200 aumentos que muestra una sección transversal de un revestimiento mordentado de níquel sobre acero 4130, tal y como ha sido depositado por una técnica de electrodeposición convencional de la técnica anterior.

20.

La figura 4 es una fotomicrografía similar a la de la figura 3, excepto que el revestimiento de níquel ha sido bruñido-formado sobre el sustrato de acero 4130 de acuerdo con la presente invención.

DESCRIPCION GENERAL

25.

Revestimientos de cobre, níquel y cobalto fueron electrodepositados, mediante métodos convencionales, sobre muestras cilíndricas, con fines comparativos con cilindros bruñido-formados y se evaluaron las propiedades físicas seleccionadas del revestimiento y de los materiales compuestos.



Procedimientos de electrodeposición

Se seleccionaron composiciones de las soluciones y los procedimientos que representaban los métodos preferidos para la producción de superficies internas chapadas de

5. partes cilíndricas. Estos procedimientos incluían el empleo de ánodos insolubles en todas las soluciones de electrodeposición. Los ánodos insolubles para proporcionar una distribución de corriente uniforme sobre la superficie interna del taladro, en combinación con un sistema exterior de regeneración y mantenimiento de las soluciones, se utilizaron en los métodos de producción establecidos. Se emplearon ánodos de aleación de plomo conteniendo 7 % de estaño en soluciones de tipo sulfato, indicándose en la Tabla A composiciones de dichas soluciones.
10. Los procedimientos de limpieza y de activación superficial incluían (1) desengrasado con vapor en tricloroetileno, (2) limpieza electrolítica en una solución de limpieza alcalina caliente y (3) inmersión en ácido clorhídrico 3N para neutralizar el álcali y separar los óxidos superficiales. Muestras de hierro colado fueron primeramente chapadas con cianuro de cobre antes de la electrodeposición ácida del cobre. Las muestras de acero de aleación 4130 y 5615 fueron suministradas con un revestimiento de níquel antes de la electrodeposición de níquel o de cobalto. La composición de este revestimiento de níquel se resume en la Tabla A.
- 15.
- 20.
- 25.

405586

- 8 -



T A B L A A

COMPOSICIONES DE LAS SOLUCIONES Y
CONDICIONES PARA LA ELECTRODEPOSICION

Electrodeposición de cobre

Composición de la solución

Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	210 g/l
Acido sulfúrico	52 g/l

Condiciones de electrodeposición

Temperatura	35°C
Agitación	Aire
Densidad de corriente	6,42 amp/dm ²
Periodo de tiempo	7,0 minutos/mm

Electrodeposición de níquel

Composición de la solución

Sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	330 g/l
Acido bórico	30 g/l

Condiciones de electrodeposición

Temperatura	54,4°C
Agitación	Aire
Densidad de corriente	6,42 amp/dm ²
Periodo de tiempo	7,8 minutos/mm

Electrodeposición de cobalto

Composición de la solución

Sulfato de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	330 g/l
Acido bórico	30 g/l

Condiciones de electrodeposición

Temperatura	54,4°C
Agitación	Aire
Densidad de corriente	6,42 amp/dm ²
Periodo de tiempo	7,8 minutos/mm

405586 - 9 -



T A B L A A (Continuación)

Imprimado de níquel

Composición de la solución

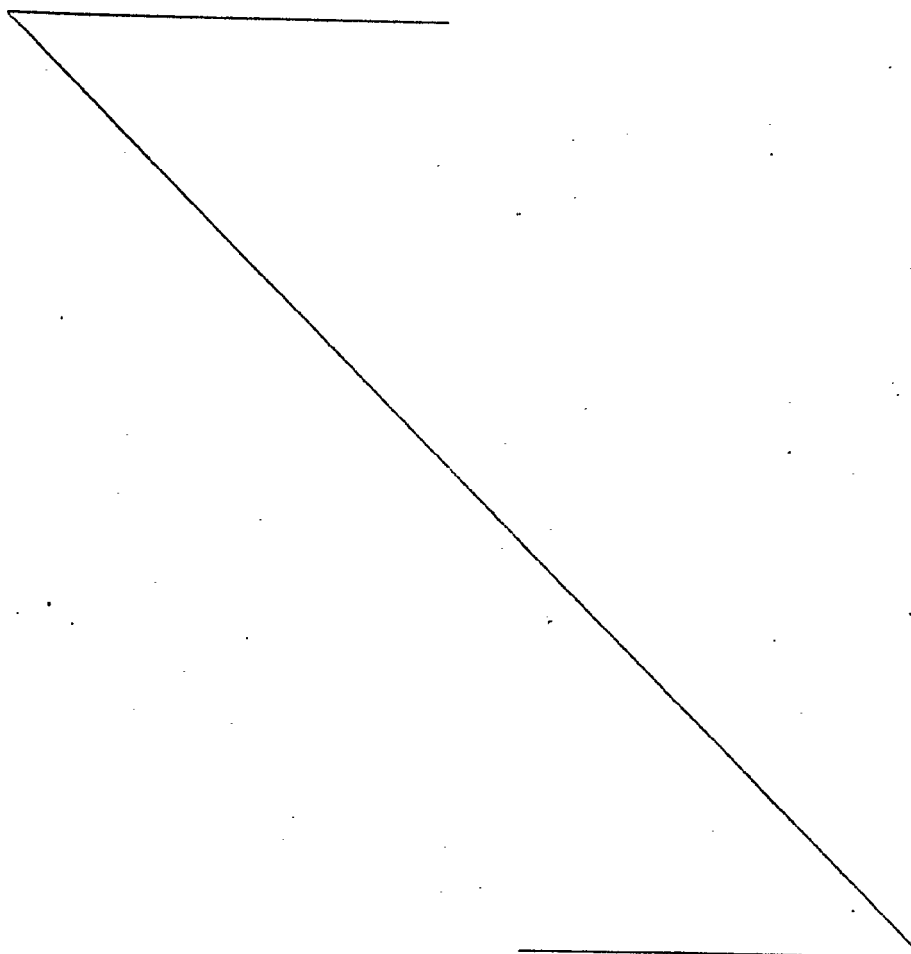
Sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	240 g/l
Acido sulfúrico	50 g/l

Condiciones de electrodeposición

Temperatura	35°C
Tiempo	5 minutos
Densidad de corriente	16,5 amp/dm ²

Procedimiento de bruñido-formación

En la Tabla B se proporcionan las condiciones utilizadas para el bruñido-formación de las mezclas empleadas en este programa



405586

T A B L A B

405586

CONDICIONES DE BRUNIDO-FORMACION PARA LOS CILINDROS DE ENSAYO

Cilindro No. Metal	Condiciones del bruñido		Tiempo, seg.	Solución	Condiciones de electrodeposición			Tiempo, min.	Depósito	
	Abrasivo	Presión kg/cm ² (b)			Temp, °C	Amps	Presión, kg/cm ² (c)		Espesor, micras	Metal
17	4130	(d)	15	5(e)	27,8	50	0,35	3,5	63,5	Cobre
16	4130	(d)	15	5(e)	27,8	60	0,35	3,5	45,7	Cobre
28	4130	(d)	15	5(e)	27,8	50	0,35	3,5	48,2	Cobre
23	4130	(d)	15	5(e)	27,8	50	0,35	12	190,5	Cobre
22	4130	(d)	15	5(e)	27,8	50	0,35	12	228,6	Cobre
33	4130	(d)	15	5(e)	27,8	50	0,35	15	228,6	Cobre
39	4130	(d)	15	5(e)	32,2	50	0,35	15	241,3	Cobre
18	CI	(d)	15	5(e)	37,8	50	0,35	15	223,5	Cobre
19	CI	(d)	15	5(e)	37,8	50	0,35	3,5	63,5	Cobre
20	CI	(d)	15	5(e)	37,8	50	0,35	3,5	63,5	Cobre
59	4130	(f)	15	2(g)	63,3	20	0,70	7,0	55,8	Niquel
63	4130	(f)	15	2(g)	64,4	20	0,70	7,0	55,8	Niquel
71	4130	(f)	15	2(g)	60,0	20	0,70	15,0	121,9	Niquel
26	CI	(f)	15	2(g)	62,8	20	0,70	15,0	101,6	Niquel
24	CI	(f)	15	2(g)	64,4	20	0,70	7,0	58,4	Niquel
21	CI	(f)	15	2(g)	65,6	20	0,70	7,0	58,4	Niquel
67	4130	(d)	15	(h)	65,6	84	0,35	2,0	76,2	Cobalto
36	4130	(d)	15	(h)	65,6	84	0,35	2,0	76,2	Cobalto
77	4130	(d)	15	(h)	65,6	84	0,35	5,0	172,7	Cobalto
39	CI	(d)	15	(h)	64,4	42	0,70	4,0	83,8	Cobalto
22	CI	(d)	15	(h)	65,6	42	0,70	4,0	76,2	Cobalto

405586

T A B L A B

CONDICIONES DE BRUÑIDO-FORMACION PARA LOS						
<u>Cilindro</u>		<u>Condiciones del bruñido</u>		<u>Tiempo,</u> <u>seg.</u>	<u>Solución</u>	<u>Condicio</u> <u>Temp,</u> <u>°C</u>
<u>No.</u>	<u>Metal</u>	<u>Abrasivo</u>	<u>Presión</u> <u>kg/cm² (b)</u>			
17	4130	(d)	3,5	15	5(e)	27,8
16	4130	(d)	3,5	15	5(e)	27,8
28	4130	(d)	3,5	15	5(e)	27,8
23	4130	(d)	3,5	15	5(e)	27,8
22	4130	(d)	3,5	15	5(e)	27,8
33	4130	(d)	3,5	15	5(e)	27,8
39	4130	(d)	3,5	15	5(e)	32,2
18	CI	(d)	3,5	15	5(e)	37,8
19	CI	(d)	3,5	15	5(e)	37,8
20	CI	(d)	3,5	15	5(e)	37,8
59	4130	(f)	3,5	15	2(g)	63,3
63	4130	(f)	3,5	15	2(g)	64,4
71	4130	(f)	3,5	15	2(g)	60,0
26	CI	(f)	3,5	15	2(g)	62,8
24	CI	(f)	3,5	15	2(g)	64,4
21	CI	(f)	3,5	15	2(g)	65,6
67	4130	(d)	3,5	15	(h)	65,6
36	4130	(d)	3,5	15	(h)	65,6
77	4130	(d)	3,5	15	(h)	65,6
39	CI	(d)	3,5	15	(h)	64,4
22	CI	(d)	3,5	15	(h)	65,6

405586



CONDICIONES PARA LOS CILINDROS DE ENSAYO

Condiciones de electrodeposición				Depósito	
Temp, °C	Amps	Presión, kg/cm ² (c)	Tiempo, min.	Espesor, micras	Metal
27,8	50	0,35	3,5	63,5	Cobre
27,8	60	0,35	3,5	45,7	Cobre
27,8	50	0,35	3,5	48,2	Cobre
27,8	50	0,35	12	190,5	Cobre
27,8	50	0,35	12	228,6	Cobre
27,8	50	0,35	15	228,6	Cobre
32,2	50	0,35	15	241,3	Cobre
37,8	50	0,35	15	223,5	Cobre
37,8	50	0,35	3,5	63,5	Cobre
37,8	50	0,35	3,5	63,5	Cobre
63,3	20	0,70	7,0	55,8	Niquel
64,4	20	0,70	7,0	55,8	Niquel
60,0	20	0,70	15,0	121,9	Niquel
62,8	20	0,70	15,0	101,6	Niquel
64,4	20	0,70	7,0	58,4	Niquel
65,6	20	0,70	7,0	58,4	Niquel
65,6	84	0,35	2,0	76,2	Cobalto
65,6	84	0,35	2,0	76,2	Cobalto
65,6	84	0,35	5,0	172,7	Cobalto
64,4	42	0,70	4,0	83,8	Cobalto
65,6	42	0,70	4,0	76,2	Cobalto

405586

T A B L A E (Continuación)

CONDICIONES DE BRUÑIDO-FORMACION

Cilindro No. Metal	Condiciones del bruñido Abrasivo	Presión kg/cm ² (b)	Tiempo, seg.	Solución
17 CI	(d)	3,5	15	(h)
26 5616	(d)	2,8	10	2
22 5616	(d)	2,8	10	2
40 5616	(d)	2,8	10	2
73 4130	(d)	3,5	10	(j)
64 4130	(d)	3,5	10	(j)
12 4130	(d)	3,5	10	(j)
18 5616	(d)	3,85	10	(j)
25 5616	(d)	3,85	10	(j)
35 5616	(d)	3,85	10	(j)
38 5616	(f)	2,80	10	(k)
39 5616	(f)	2,80	10	(k)
29 5616	(f)	2,80	10	(k)
30 CI	(d)	1,75	10	(j)
28 CI	(d)	3,85	10	(j)
38 CI	(d)	3,85	10	(j)

ANOTACIONES APARECIDAS

- (a) Presión sobre la herramienta de bruñido antes de comenzar la deposición.
- (b) Presión sobre la herramienta de bruñido durante la deposición.
- (c) Piedra de bruñido C-120-1HF x 2.
- (d) Sulfato de cobre con acompanyador.
- (e) Piedra BC-220-H4-VEG.

405586

PARA LOS CILINDROS DE ENSAYO

Temp, °C	Condiciones de electrodeposición		Tiempo, min.	Depósito	
	Amps	Presión kg/cm ² (c)		Esesor, micras	Metal
65,6	42	0,70	8,0	139,7	Cobalto
65,6	42	0,70	4,0	71,1	Niquel
65,6	42	0,70	4,0	73,6	Niquel
63,3	42	0,70	8,0	139,7	Niquel
65,6	63	0,70	2,0	58,4	Niquel
65,6	63	0,70	2,0	50,8	Niquel
65,6	63	0,70	6,0	152,4	Niquel
60,0	42	0,56	2,0	38,1	Niquel
60,0	42	0,56	3,0	58,4	Niquel
65,6	43	0,56	8,0	139,7	Niquel
68,3	21	0,70	6,0	60,9	Cobalto
65,6	21	0,70	4,0	45,7	Cobalto
65,6	21	0,70	12,0	101,6	Cobalto
65,6	42	0,35	2,0	48,2	Niquel
65,6	42	0,35	2,0	38,1	Niquel
65,6	42	0,35	7,0	139,7	Niquel

EN LA TABLA B

- (f) Solución de sulfamato de níquel.
- (g) Número de la solución desconocido.
- (h) Piedra de bruñido C-220-J4-VEG.
- (i) Solución de sulfato de níquel - ácido bórico.
- (j) Solución de sulfato de cobalto.

405586

T A B L A B (Continuación)

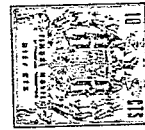
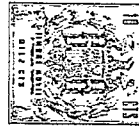
CONDICIONES DE BRUÑIDO-FORMACION						PARA :
<u>Cilindro</u>		<u>Condiciones del bruñido</u>		Tiempo, seg.	Solución	<u>Condi:</u> Temp, °C
No.	Metal	Abrasivo	Presión kg/cm ² (b)			
17	CI	(d)	3,5	15	(h)	65,6
26	5616	(i)	2,8	10	2	65,6
22	5616	(i)	2,8	10	2	65,6
40	5616	(i)	2,8	10	2	63,3
73	4130	(i)	3,5	10	(j)	65,6
64	4130	(i)	3,5	10	(j)	65,6
12	4130	(i)	3,5	10	(j)	65,6
18	5616	(i)	3,85	10	(j)	60,0
25	5616	(i)	3,85	10	(j)	60,0
35	5616	(i)	3,85	10	(j)	65,6
38	5616	(f)	2,80	10	(k)	68,3
39	5616	(f)	2,80	10	(k)	65,6
29	5616	(f)	2,80	10	(k)	65,6
30	CI	(i)	1,75	10	(j)	65,6
28	CI	(i)	3,85	10	(j)	65,6
38	CI	(i)	3,85	10	(j)	65,6

ANOTACIONES APARECIDAS

- (a) Presión sobre la herramienta de bruñido antes de comenzar la deposición.
- (b) Presión sobre la herramienta de bruñido durante la deposición.
- (c) Piedra de bruñido C-120-1BF x 2.
- (d) Sulfato de cobre con acomplejador.
- (e) Piedra BC-220-H4-VEC.

EN LA T

(f)
(g)
(h)
(i)
(j)



405586

ION

PARA LOS CILINDROS DE ENSAYO

Condiciones de electrodeposición			Tiempo, min.	Depósito	
Temp, °C	Amps	Presión kg/cm ² (c)		Espesor, micras	Metal
65,6	42	0,70	8,0	139,7	Cobalto
65,6	42	0,70	4,0	71,1	Niquel
65,6	42	0,70	4,0	73,6	Niquel
63,3	42	0,70	8,0	139,7	Niquel
65,6	63	0,70	2,0	58,4	Niquel
65,6	63	0,70	2,0	50,8	Niquel
65,6	63	0,70	6,0	152,4	Niquel
60,0	42	0,56	2,0	38,1	Niquel
60,0	42	0,56	3,0	58,4	Niquel
65,6	43	0,56	8,0	139,7	Niquel
68,3	21	0,70	6,0	60,9	Cobalto
65,6	21	0,70	4,0	45,7	Cobalto
65,6	21	0,70	12,0	101,6	Cobalto
65,6	42	0,35	2,0	48,2	Niquel
65,6	42	0,35	2,0	38,1	Niquel
65,6	42	0,35	7,0	139,7	Niquel

DAS EN LA TABLA B

- (f) Solución de sulfamato de níquel.
- (g) Número de la solución desconocido.
- (h) Piedra de bruñido C-220-J4-VEC.
- (i) Solución de sulfato de níquel - ácido bórico
- (j) Solución de sulfato de cobalto.



Mediciones de las propiedades físicas

Dureza

Se montan porciones de los cilindros para llevar a cabo un pulido y una inspección metalográficas. Las cifras de dureza se suministran en la Tabla C. Las impresiones de dureza se realizaron con un aparato de ensayo Tukon empleando un indentador Knoop para medir los números de dureza. Se utilizó el aparato de ensayo Tukon debido a que pueden medirse fácilmente revestimientos delgados.

10. Estructura

Las muestras seccionadas y pulidas fueron atacadas químicamente mediante técnicas convencionales metalográficas, para mostrar la estructura del interior. Las figuras 1 a 4 muestran estructuras de depósitos típicos. Las figuras 1 y 3 muestran las estructuras columnares típicas de revestimientos electrodepositados convencionales de la técnica anterior, mientras que las figuras 2 y 4 muestran las estructuras listadas que son típicas de los nuevos revestimientos bruñido-formados de la presente invención.

20. Tensión interna

Los metales electrodepositados tienen frecuentemente tensiones internas, bien de compresión o bien de tracción. Estas tensiones o esfuerzos inducen una fuerza en la interfase de metal depositado-metal sustrato que puede influenciar la adhesión, resistencia y ductilidad del revestimiento. Las tensiones internas fueron estimadas a partir del cambio de diámetro cuando los cilindros fueron cortados paralelamente al eje. Los cambios de diámetro se resumen en la Tabla C. A partir de estos datos, se calculó la tensión en el interior a partir de la siguiente fórmula



405586

405586 - 13 -

de Brenner, A., y Senderoff, S., "A Spiral Contractometer for Measuring Stress in Electrodeposits", J. Research NBS, 40, páginas 89-104 (1949).

T A B L A C

DUREZA DE LOS METALES EN EL DIAMETRO DE LOS CILINDROS (a.)		DEPOSITADOS Y CAMBIO							
Número de la Muestra	Metal depositado	Metal de sustrato	Espesor, micras	Cambio en el diámetro			Dureza		
				Pieza en toso	Chapada	Neto	Knoop	R _Q	R _B
20	Cobre (c)	Hierro colado	6,35	+1,5	+4,5	+3,0	234	---	97
39	Cobre (c)	Acero 4130	241,3	+3,2	+8,0	+4,6	234	---	97
44	Cobre (d)	Acero 4130	50,8	+3,2	+3,2	0	105	---	48
33	Cobre (d)	Hierro colado	50,8	+1,5	+2,5	+1,0	76	---	15
64	Niquel(e)	Acero 4130	50,8	+3,2	+7,7	+4,5	553	52	---
59	Niquel(f)	Acero 4130	55,8	+3,2	+9,6	+6,4	674	57	---
26	Niquel(f)	Hierro colado	101,6	+1,5	+21,3	+19,8	642	56	---
11	Niquel(g)	Hierro colado	53,3	+1,5	-1,5	-3,0	274	24	---
30	Niquel(e)	Hierro colado	48,2	+1,5	+10,3	+8,6	528	51	---
18	Niquel(e)	Acero 5616	38,1	-1,5	+2,1	+3,6	334	51	---
40	Niquel(g)	Acero 4130	50,8	+3,2	+2,0	-1,2	198	---	89
17	Cobalto(f)	Hierro colado	83,8	+1,5	+17,5	+16,0	604	55	---
38	Cobalto(h)	Acero 5616	60,9	-1,5	+3,8	+5,3	617	54	---
46	Cobalto(i)	Acero 4130	---	---	---	---	313	---	---
67	Cobalto(f)	Acero 4130	76,2	+3,2	+13,6	+10,4	546	52	---
97	Cromo (j)	Acero 4130	22,6	+3,2	+1,8	-1,4	1480	---	---
101	Cromo (j)	Acero 4130	23,3	+3,2	+1,3	-1,9	1363	---	---

de Brenner, A., y Senderoff, S., "A Spiral Contractometer for Measuring Stress in Electrodeposits", J. Research NBS, 40, páginas 89-104 (1949).

T A B L A C

DUREZA DE LOS METALES EN EL DIAMETRO DE LOS					DEPOSITO CILINDRICO
Número de la Muestra	Metal depositado	Metal de sustrato	Espesor, micras	Pieza e	
20	--	Cobre (c)	Hierro colado	6,35	+1
39	--	Cobre (c)	Acero 4130	241,3	+3
44	37B	Cobre (d)	Acero 4130	50,8	+3
33	36B	Cobre (d)	Hierro colado	50,8	+1
64	--	Niquel(e)	Acero 4130	50,8	+3
59	--	Niquel(f)	Acero 4130	55,8	+3
26	--	Niquel(f)	Hierro colado	101,6	+1
11	37A	Niquel(g)	Hierro colado	53,3	+1
30	--	Niquel(e)	Hierro colado	48,2	+1
18	--	Niquel(e)	Acero 5616	38,1	-1
40	36A	Niquel(g)	Acero 4130	50,8	+3
17	--	Cobalto(f)	Hierro colado	83,8	+1
38	--	Cobalto(h)	Acero 5616	60,9	-1
46	40A	Cobalto(i)	Acero 4130	--	--
67	--	Cobalto(f)	Acero 4130	76,2	+3
97	--	Cromo (j)	Acero 4130	22,6	+3
101	--	Cromo (j)	Acero 4130	23,3	+3



405586

er
BS,

C

pesor, ras	Cambio en el diámetro			Dureza		
	Pieza en tosco	Chapada	Neto	Knoop	R _C	R _B
6,35	+1,5	+4,5	+3,0	234	--	97
1,3	+3,2	+8,0	+4,8	234	--	97
0,8	+3,2	+3,2	0	105	--	48
0,8	+1,5	+2,5	+1,0	76	--	15
0,8	+3,2	+7,7	+4,5	553	52	--
5,8	+3,2	+9,6	+6,4	674	57	--
1,6	+1,5	+21,3	+19,8	642	56	--
3,3	+1,5	-1,5	-3,0	274	24	--
3,2	+1,5	+10,3	+8,8	528	51	--
3,1	-1,5	+2,1	+3,6	534	51	--
0,8	+3,2	+2,0	-1,2	198	--	89
3,8	+1,5	+17,5	+16,0	604	55	--
0,9	-1,5	+3,8	+5,3	617	54	--
-	--	--	--	313	--	--
5,2	+3,2	+13,6	+10,4	546	52	--
2,6	+3,2	+1,8	-1,4	1480	--	--
3,3	+3,2	+1,3	-1,9	1363	--	--



405586

- (a) Cambio de diámetro de los cilindros cuando se cortaron sobre uno de los elementos del cilindro.
- (b) Dureza medida en Knoop. La dureza Rockwell (R_C , R_B) se deriva de las tablas de conversión. Se utilizó una carga de 100 gramos sobre todos los metales, excepto para el cromo en el cual la carga fué de 50 gramos.
- (c) Bruñido-formado en un baño de sulfato de cobre que contiene un agente acomplexante alcalino.
- (d) Electrodepositado en un baño de sulfato de cobre-ácido sulfúrico.
- 5. (e) Bruñido-formado en un baño de sulfato.
- (f) Bruñido-formado en un baño de sulfamato que contiene reductor de la tensión.
- (g) Electrodepositado en un baño de sulfato de níquel.
- (h) Bruñido-formado en un baño de sulfato de cobalto.
- 10. (i) Electrodepositado en un baño de sulfato de cobalto.
- (j) Bruñido-formado en una solución de cromo.

$$S = \frac{Et^2}{6d} \times \text{cambio en } D,$$

en donde E es el módulo de elasticidad del sustrato en kg/cm^2 .

S es la tensión o esfuerzo en kg/cm^2 .

t es el espesor del sustrato en cm.

15. d es el espesor del depósito en cm.

D es el cambio de diámetro del cilindro.

En la Tabla D se indican los cálculos de las tensiones o esfuerzos para los artículos bruñido-formados y electrodepositados.

20. Los valores de la Tabla D son números aproximados a causa de que alguno de los términos de la ecuación solamente podían ser estimados. El cambio de diámetro de los cilindros, fué calculado restando el cambio para un cilindro sin revestir de los cambios medidos para los cilindros revestidos.

25. El módulo de elasticidad de los sustratos de acero y hierro colado, fué estimado en 2.100.000 y 1.050.000 kg/cm^2 , respectivamente. La relación de espesor de la pared del cilindro al revestimiento era tal que las deflexiones fueron



pequeñas e impracticables de medir de forma precisa. Las mediciones del espesor de la pared del cilindro y del revestimiento estaban también sujetas a errores.

T A B L A D

5. ESFUERZOS APROXIMADOS EN LOS CHAPADOS BRUÑIDO-FORMADOS (a)

Metal de chapado	Sustrato	Baño de bruñido-formación	Esfuerzo, kg/cm ² (b)
10. Cobre	Acero 4130	Sulfato alcalino	-630
Cobre	Hierro colado	Sulfato alcalino	-560 ^(c)
Niquel	Acero 4130	Sulfamato	-3.150
Niquel	Acero 5616	Sulfato	-2.590
Niquel	Hierro colado	Sulfamato	-2.625 ^(c)
15. Niquel	Hierro colado	Sulfato	-2.450 ^(c)
Niquel	Acero 4130	Sulfato	-2.450
Cobalto	Acero 4130	Sulfamato	-3.710
Cobalto	Acero 5616	Sulfato	-2.480
20. Cromio	Acero 4130	Desconocido	+1.680

25. (a) En comparación, la tensión o esfuerzo en el cobre y níquel convencionalmente electrodepositados sobre cilindros similares, era de tracción y tenía un valor aproximado de 266 y 630 a 990 kg/cm², respectivamente. Los datos de la literatura con respecto a la tensión o esfuerzo en el cobalto, muestran unos valores de 700 a 2.100 kg/cm².
- (b) Los esfuerzos de compresión tienen valores negativos y los de tracción valores positivos.
- (c) Este valor es probablemente elevado debido a las diferencias en los coeficientes de expansión entre el sustrato y el revestimiento.

Contenido en hidrógeno

30. Se analizaron secciones de muestras bruñido-formadas y electrodepositadas para determinar el contenido de hidrógeno residual, mediante técnicas de fusión en vacío. Los resultados de la Tabla E muestran los bajos contenidos en



hidrógeno para todas las muestras, excepto para el cobre
bruñido-formado.

405586

Análisis del azufre

5. A causa de que los revestimientos bruñido-formados muestran una estructura listada, que ha sido asociada en los electrodepósitos convencionales con los sulfuros inducidos con los agentes de adición orgánicos, se analizaron revestimientos representativos para determinar el contenido en azufre. Los electrodepósitos que contienen menos de 0,01 % de azufre tienen normalmente estructuras listadas. Los resultados fueron los siguientes:

	Solución de bruñido-formado	Contenido en azufre del depósito, % en peso
	Baño de cobre con un reductor de tensiones	0,016
15.	Baño de sulfamato de níquel con un reductor de tensiones	0,030
	Baño de sulfato de níquel con ningún reductor de tensiones	0,004
	Baño de sulfamato de cobalto con un reductor de tensiones	0,029
	Baño de sulfato de cobalto	0,007

T A B L A E

CONTENIDO EN HIDROGENO DE ACEROS CHAPADOS

20.

	Proceso	Chapado	Sustrato	Hidrógeno, ppm ^(a)
	Bruñido-formado	Cobre	Acero 4130	42
25.	Electrodepositado	Cobre	Acero 4130	2,0
	Bruñido-formado	Níquel ^(b)	Acero 4130	6,2
	Bruñido-formado	Níquel ^(b)	Acero 5616	2,7
	Electrodepositado	Níquel	Acero 4130	1,6
	Electrodepositado	Níquel	Acero 5616	2,6
30.	Bruñido-formado	Cobalto ^(b)	Acero 5616	5,1
	Electrodepositado	Cobalto	Acero 4130	4,2

(a) Análisis por la técnica de fusión en vacío.
(b) Bruñido-formado con soluciones de sulfato.

405586



Discusión de los resultados

Dureza

Los revestimientos bruñido-formados eran mucho más duros que los revestimientos electrodepositados convencionales, tal y como es evidente a partir de la Tabla F.

5. Los números de dureza más elevados de los depósitos bruñido-formados se atribuyen al trabajo mecánico introducido durante el proceso. La producción de depósitos duros sin aditivos especiales en el electrolito, parece ser que tiene ventajas cuando se desea una buena resistencia al desgaste.
10. Los revestimientos electrodepositados convencionales pueden hacerse más duros mediante aditivos adecuados en el electrolito. Sin embargo, el control de la concentración de dichos aditivos constituye un gasto adicional. Esto proporciona una ventaja al proceso de bruñido-formado, puesto que se forman depósitos duros sin que sea necesario añadir aditivos.
- 15.

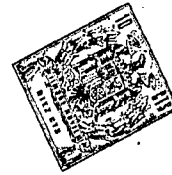
Estructura y contenido en azufre

- Debido a que las estructuras listadas no pueden producirse mediante los procesos convencionales de electrodeposición a menos que se añadan a la solución compuestos donadores de azufre, la estructura listada de los depósitos bruñido-formados es única.
- 20.

Tensión interna de cobre, níquel, cobalto y cromo

- Los revestimientos de cobre, níquel y cobalto bruñido-formados muestran inesperadamente una tensión o esfuerzo de compresión y se expandirían a no ser porque son retenidos o limitados por el sustrato. En contraste, la mayor parte de los electrodepósitos convencionales son deformados bajo tensión a menos que se utilicen aditivos y/o condicio-
- 25.

405586



nes especiales. Los esfuerzos de compresión fueron inducidos probablemente por la perturbación mecánica de la estructura cristalina durante el proceso de bruñido-formado. Esta misma acción cuenta evidentemente para la elevada dureza, la estructura listada y una resistencia al cizallamiento inferior a la esperada. El esfuerzo de compresión elevado es especialmente deseable cuando se revisten superficies internas de taladros.

5.

T A B L A F

10.

RESUMEN DE PROPIEDADES MECANICAS TÍPICAS

Metal	Método de deposición	Tensión interna		Números de dureza knoop carga de 100 g
		kg/cm ²	Tipo	
Cobre	Electrodeposición	4.000	Tracción	100
Cobre	Bruñido-formación	9.000	Compresión	235
Niquel	Electrodeposición	10.000	Tracción	200
Niquel	Bruñido-formación	40.000	Compresión	650
Cobalto	Electrodeposición	20.000	Tracción	300
Cobalto	Bruñido-formación	50.000	Compresión	600
Cromo	Electrodeposición	50.000	Tracción	900
Cromo	Bruñido-formación	25.000	Tracción	1400

15.

20.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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

25.



- 19 - 405586

de patente presentada en Norteamérica con el nº 169.386 de 5 de agosto de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR ARTICULOS METALICOS; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para revestir artícu-

10.

los metálicos, caracterizado porque comprende depositar sobre un sustrato metálico un revestimiento metálico que posee una microestructura listada inducida por abrasión mecánica durante la deposición del mismo, y que posee una dureza sustancialmente superior a la del mismo material de revestimiento depositado por los métodos convencionales.

15.

2ª.- Procedimiento según la reivindica-

20.

ción 1ª, caracterizado porque el sustrato metálico comprende una fundición en matriz a base de hierro colado, acero, aluminio, titanio, acero inoxidable, bronce o zinc.

3ª.- Procedimiento según la reivindica-

25.

ción 1ª, caracterizado porque el revestimiento comprende predominantemente cobre, níquel, cobalto, cromo, bronce, estaño, plata, hierro o cadmio.

4ª.- Procedimiento según la reivindica-

ción 1ª, caracterizado porque el revestimiento tiene un espesor de 0,0127 a 0,245 mm.

5ª.- Procedimiento según la reivindica-

30.

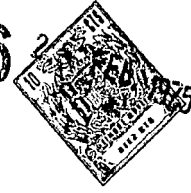
ción 1ª, caracterizado porque el revestimiento está prácticamente libre de azufre.



- 6a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el revestimiento contiene menos de 0,01 % en peso de azufre, aproximadamente
5. 7a.- Procedimiento según la reivindicación 6a, caracterizado porque el revestimiento comprende predominantemente níquel o cobalto y su dureza knoop es por lo menos de 500 aproximadamente.
10. 8a.- Procedimiento según la reivindicación 6a, caracterizado porque el revestimiento comprende predominantemente cobre y su dureza knoop es por lo menos de 200 aproximadamente.
15. 9a.- Procedimiento según la reivindicación 6a, caracterizado porque el revestimiento comprende predominantemente cromo y su dureza knoop es por lo menos de 1.300 aproximadamente.
- 10a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el esfuerzo interno del revestimiento es un refuerzo de comprensión.
20. 11a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el esfuerzo interno del revestimiento es de comprensión y tiene un valor de 560 a 630 kg/cm^2 cuando el revestimiento comprende predominantemente cobre de 2.450 a 3.150 kg/cm^2 cuando el revestimiento comprende predominantemente níquel, o de 2.380 a 3.710 cuando el revestimiento comprende predominantemente cobalto.
25. 12a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque la superficie del revestimiento, tal y como se deposita, tiene una forma dentro de una tolerancia de aproximadamente $0,00508 \text{ mm}$ de una configuración
- 30.

RA

405586



-21-

ración predeterminada.

13ª.- Procedimiento para revestir artículos metálicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 FEB. 1975

Madrid,

MICROMATIC FEDERIES, INC.

J. VILLAR V. JORDO Y MODET
p. p. Firmador: L. Gasta Fernández