

431419 E4 DIC. 1974

P. - 58.770

M&T Case No.  
1039

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. 2: C25D
------------------

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de M&T CHEMICALS INC.

entidad norteamericana

establecida en American Lane, Greenwich, Connecticut,  
Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE UN DEPOSITO  
ELECTROLITICO DE UNA ALEACION DE HIERRO"

(Clase Internacional C23b)

Esta invención se refiere a procedimientos y composiciones perfeccionados para la deposición electrolítica de aleaciones de hierro con níquel, o níquel-cobalto.

5 Más particularmente, esta invención se refiere al uso de un nuevo aditivo para mejorar la deposición electrolítica de aleaciones de níquel, y de níquel-cobalto, que contienen hierro.

#### FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

10 Por el coste mucho menor del hierro y sus sales en comparación con el del níquel y el cobalto y sus sales, sería muy deseable depositar electrolíticamente aleaciones de níquel o de níquel y cobalto con hierro que contienen un apreciable contenido de

15 hierro, reduciendo así los costes de metal y de sales. Se ha encontrado que de las dos formas de valencia corrientes del hierro,  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$ , la forma ferrosa ó  $Fe^{+2}$  es la óptima para permitir la deposición electrolítica de estas aleaciones, aunque los baños

20 pueden tolerar en general bajas concentraciones de hierro  $Fe^{+3}$ . Sin embargo, el problema con la electrodeposición de estas aleaciones de hierro ha sido que, a causa de la presencia de concentraciones excesivas de  $Fe^{+3}$ , que se pueden formar por oxidación con aire

25 u oxidación anódica de  $Fe^{+2}$ , el  $Fe^{+3}$  tiende a separar-

se por precipitación en forma de sales básicas, que no sólo tienden, indeseablemente, a obstruir las cavidades anódicas y los filtros, sino que también se codeposita, dando depósitos insatisfactorios. Estos últimos pueden mostrar turbiedad o mateado localizado, especialmente en áreas salientes, o, si la concentración de sal férrica básica en suspensión es excesivamente alta, puede determinar una formación global de micro-montículos, conocida frecuentemente como "piel de naranja". Por lo tanto, este problema de la precipitación de sales férricas básicas ha hecho que sea impracticable hasta ahora la deposición electrolítica comercial de aleaciones de hierro con níquel, o níquel y cobalto.

También en la técnica de la deposición electrolítica de níquel, o níquel y cobalto, o cobalto, tanto para aplicaciones funcionales o decorativas como para dar resistencia a la corrosión, el hierro férrico o  $Fe^{+3}$  presenta los mismos problemas. El hierro en estos baños puede no añadirse voluntariamente, ya que el objeto no es electrodepositar una aleación de níquel-hierro, o níquel-cobalto-hierro o cobalto-hierro, sino que puede introducirse procedente del agua empleada para completar y reponer el baño, de impurezas de hierro de los ánodos de níquel, cobalto o níquel-cobal-

to empleados, de las sales usadas para completar y re-  
poner el baño, y del ataque del electrolito a metales  
de base ferrosa que se recubren electrolíticamente,  
especialmente en áreas de muy baja densidad de corrien-  
5 te catódica, o que pueden caer en el depósito proceden-  
tes de los soportes o sujeciones que mantienen las pie-  
zas. Si el hierro, que inicialmente puede entrar en el  
baño en forma de hierro ferroso,  $Fe^{+2}$ , se oxida par-  
cial o completamente al estado férrico,  $Fe^{+3}$ , incluso  
10 en concentraciones de, por ejemplo, 25 a varios cientos  
de miligramos por litro, formará un precipitado de sal  
férrica básica, que causará los problemas antes enume-  
rados.

Para resolver los problemas asociados a la  
15 formación de precipitados de sal férrica básica hay  
dos sistemas posibles. Uno sería emplear un agente re-  
ductor, que tendería a mantener sustancialmente todo el  
hierro en el estado de  $Fe^{+2}$ . Aunque se dispone de estos  
agentes reductores, la mayoría tienden a ser inestables,  
20 formar productos de reducción perjudiciales, o a per-  
judicar las características del depósito, o el control  
y el rendimiento general del baño.

La mejor solución sería incorporar en el ba-  
ño de deposición un aditivo que solubilizara el  $Fe^{+3}$   
25 por una acción formadora de complejos o quelatos. Para

que fuera útil, este aditivo tiene que tener las características siguientes:

- 5 1. Ha de ser relativamente estable a la electrolisis, es decir, a condiciones reductoras (cátodo) y oxidantes (ánodo).
- 10 2. Ha de ser compatible con otros aditivos que se usan, aislados o en combinación, como agentes de refino de grano o abri-llantadores, es decir, no ha de perjudi-car el rendimiento de estos otros aditi-  
vos.
- 15 3. Ha de ser relativamente no costoso, y de límites no críticos de concentración per-misible.
4. Ha de tolerar fluctuaciones bastante am-  
plias en la concentración de  $Fe^{+2}$  en el  
baño.

Hay algunos compuestos formadores de comple-  
jos que pueden tener algunas de las características an-  
teriores, pero generalmente se encuentra que son defi-  
cientes en otras. Por ejemplo, los aniones citrato,  
tartrato y gluconato tienden a mantener el  $Fe^{+3}$  en for-  
ma de complejo y solubilizado, pero están limitados en  
la característica, extremadamente importante, de las  
25 concentraciones de  $Fe^{+2}$  que pueden tolerar cuando el

objetivo principal es electrodepositar aleaciones que tienen un contenido de hierro sustancialmente superior al que se introduciría por causa de los niveles de concentración de impurezas que se encuentran normalmente.

5 Si se sobrepasan ciertos límites de concentración de  $Fe^{+2}$ , que comprenden algunos que son de esperar normalmente, los depósitos pueden mostrar características indeseables tales como formación de ampollas, poca adhesión, agrietamiento espontáneo, y falta de uniformidad en el brillo y el aspecto general.

10

Se ha descubierto que el anión glucoheptonato tiene todas las características deseables anteriores.

15

Es un objeto de esta invención mejorar la deposición electrolítica de aleaciones de níquel y hierro y aleaciones de níquel-cobalto-hierro. Un objeto especial de esta invención es proporcionar procedimientos y composiciones para la producción de depósitos electrolíticos perfectos, que contienen hierro y níquel, o hierro y níquel y cobalto en una amplia gama de concentraciones de aditivos, sin precipitación sustancial de sales férricas básicas. Un objeto concomitante de esta invención es electrodepositar níquel, cobalto o níquel-cobalto en el que el contenido de hierro depositado será muy bajo, generalmente muy por debajo de 1% en peso, gracias al contenido de impurezas de hierro del baño.

20

25

Otros objetos de la invención se harán evidentes en la siguiente descripción detallada de la invención.

#### DESCRIPCION DETALLADA

Según algunos de sus aspectos, esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un depósito electrolítico de aleación de hierro, que contiene, además de hierro, níquel o níquel y cobalto, que comprende hacer pasar corriente de un ánodo a un cátodo, a través de una disolución electrolítica acuosa que contiene al menos un compuesto de hierro y compuestos de níquel o de níquel y cobalto, que proporcionan iones de níquel, cobalto y hierro para depositar electrolíticamente aleaciones de níquel o níquel y cobalto con hierro, y al perfeccionamiento que comprende la presencia de 2 gramos por litro a 50 gramos por litro de al menos un compuesto o sal que proporciona anión glucoheptonato, durante un período de tiempo suficiente para formar un depósito electrolítico metálico perfecto sobre dicha superficie del cátodo.

Los baños contienen una proporción efectiva de al menos un miembro seleccionado del grupo que consta de:

- (a) abrillantador primario
- (b) abrillantador secundario
- (c) abrillantador auxiliar secundario, y

(d) agente anticipado.

En el baño de esta invención, una parte del níquel puede sustituirse por cobalto en forma de sulfato de cobalto o cloruro de cobalto, para obtener una aleación ternaria Ni-Co-Fe. Sin embargo, y debido al coste relativamente elevado del cobalto, se prefiere electrodepositar sólo una aleación de Ni y Fe para lograr una máxima economía de operación.

Aunque pueden aplicarse electrolíticamente depósitos de cobalto funcionales o decorativos y resistentes a la corrosión, que pueden tener contenidos de hierro relativamente bajos, por ejemplo menos de 2% en peso, por ejemplo por el procedimiento cubierto por la solicitud de patente de nº de Serie 884.050 del autor de la presente invención, los intentos de depositar electrolíticamente aleaciones de cobalto-hierro cuando el contenido de hierro es sustancialmente mayor, no han tenido éxito hasta ahora, particularmente cuando se han perseguido depósitos mate, semibrillantes o brillantes con espesores del orden de magnitud empleado en general para aplicaciones decorativas y resistentes a la corrosión. Para ciertas aplicaciones funcionales, por ejemplo para fines magnéticos y electrónicos, en los que sólo son importantes las propiedades físicas del depósito y un buen as

pecto puede no ser asunto de importancia fundamental, y, asimismo, en que se usan muy bajos espesores de depósito, estas aleaciones de cobalto-hierro con altos contenidos de hierro pueden electrodepositarse de manera aprovechable.

5 El anión glucoheptonato puede añadirse preferiblemente en forma de glucoheptonato de sodio, fácilmente disponible en el comercio y relativamente poco costoso. Este material es relativamente puro tal como puede encontrarse en el comercio, y ha de estar en forma de cristales finos ligeramente blanquecinos o de color crema claro. Puede obtenerse también en forma de disolución oscura de sales de sodio de glucoheptonato y otros subproductos de fabricación; esta forma no se prefiere, ya que puede introducir en el baño impurezas orgánicas perjudiciales que pueden perjudicar las propiedades físicas del depósito y el rendimiento global del baño. El anión glucoheptonato puede introducirse también en forma de una sal de metal alcalino, preferiblemente sodio, de boroglucoheptonato, que también puede obtenerse en el comercio en forma de su sal de sodio cristalina relativamente pura, y que por adición al baño suministra los aniones de glucoheptonato y borato, estando este último presente en general en concentración relativamente elevada y añadiendo-

se en forma de ácido bórico para efectos de tamponamiento y otros fines. El glucoheptonato puede añadirse también en forma de la sal de otros cationes compatibles con el baño, además de la de sodio (tales como potasio, níquel, magnesio, litio, etc.), pero estas sales no están disponibles usualmente en el comercio, y serían más costosas si tuvieran que sintetizarse.

Si se desea una aleación de níquel y hierro que no ha de ser brillante ni tener un espesor muy uniforme, pero que sí ha de ser de muy buena calidad y dúctil para fines distintos de los decorativos, puede eliminarse el empleo de un abrillantador primario y de abrillantador auxiliar secundario, y puede usarse sólo un compuesto contra la picadura y sulfo-oxigenado, preferiblemente sacarina. Para obtener depósitos brillantes, de espesor muy uniforme, pueden usarse abrillantadores primarios tales como 2-butino-1,4-diol dietoxilado o 2-butino-1,4-diol dipropoxilado, en cooperación con un abrillantador secundario sulfo-oxigenado, preferiblemente sacarina, un abrillantador auxiliar secundario y un agente contra la picadura. Si no se desea un brillo y una uniformidad de espesor perfectos, puede obtenerse un depósito bastante brillante con suficiente uniformidad de espesor usando, como

abrillantador primario, un compuesto nitrogenado heterocíclico, tal como bromuro de N-alil quinoleinio, a una concentración de aproximadamente 5 a 20 mg/l, en cooperación con un abrillantador secundario sulfo-oxigenado, un abrillantador auxiliar secundario y un agente contra la picadura.

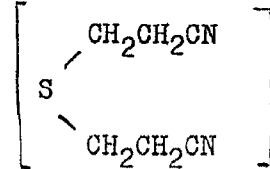
Los sustratos sobre los que pueden aplicarse los depósitos electrolíticos de esta invención que contienen níquel-hierro o cobalto-níquel-hierro, pueden ser metales o aleaciones metálicas, tales como las que se recubren electrolíticamente de modo corriente, y se emplean en la técnica del recubrimiento electrolítico, tales como níquel, cobalto, níquel-cobalto, cobre, estaño, latón, etc. Otros sustratos metálicos de base típicos, de los que están fabricados los artículos que han de recubrirse electrolíticamente, pueden incluir metales ferrosos tales como el acero, cobre, estaño, y sus aleaciones, tales como con plomo; aleaciones de cobre, tales como latón, bronce, etc; zinc, particularmente en forma de piezas coladas en coquilla de base zinc, pudiendo llevar todos ellos revestimientos de otros metales, tales como cobre, etc. Los sustratos metálicos de base pueden tener una variedad de acabados superficiales, que dependen del aspecto final deseado, que a su vez depende de factores tales como

lustre, brillo, uniformidad de espesor, espesor, etc, del depósito electrolítico que contiene níquel-hierro y níquel-cobalto-hierro aplicado sobre dichos sustratos.

5 La expresión "abrillantador primario" tal como se usa aquí, incluye compuestos aditivos de electrodeposición, tales como productos de reacción de epóxidos con alcoholes alfa-hidroxiacetilénicos, tales como 2-butino-1,4-diol dietoxilado, ó 2-butino-1,4-diol  
10 dipropoxilado, otros compuestos acetilénicos, compuestos heterocíclicos nitrogenados, compuestos de azufre activos, colorantes, etc. Son ejemplos específicos de éstos aditivos de electrodeposición:

1,4-di-(beta-hidroxi etoxi)-2-butino  
15 1,4-di-(beta-hidroxi-gamma-cloropropoxi)-2-butino  
1,4-di-(beta-gamma-epoxipropoxi)-2-butino  
1,4-di-(beta-hidroxi-gamma-butenoxi)-2-butino  
1,4-di-(2'-hidroxi-4'-oxa-6'-heptenoxi)-2-butino  
Cloruro de N-1,2-dicloropropenil piridinio  
20 Bromuro de 2,4,6-trimetil-N-propargil piridinio  
Bromuro de N-alil quinaldino  
Bromuro de N-alil quinoleino  
2-butino-1,4-diol  
Alcohol propargílico  
25 2-metil-3-butino-2-ol

Tiodipropionitrilo



Tiourea

5

Fenosafranina

Fucsina

10 Cuando se usa sólo o en combinación, un  
abrillantador primario puede no producir ningún efec-  
to visual en el depósito electrolítico, o puede pro-  
ducir depósitos semilustrosos, de grano fino. Sin em-  
bargo, los mejores resultados se obtienen cuando se  
usan abrillantadores primarios con, o bien un abri-  
llantador secundario, un abrillantador auxiliar se-  
cundario, o ambos, para dar un lustre, un grado de  
15 brillo, una uniformidad de espesor, un intervalo de  
densidad de corriente para obtener un depósito bri-  
llante, un cubrimiento a baja densidad de corriente,  
etc. óptimos.

20 La expresión "abrillantador secundario",  
tal como se usa aquí, incluye sulfonatos, sulfonami-  
das, sulfonimidias, sulfinatos, etc, aromáticos. Son  
ejemplos específicos de estos aditivos de electrode-  
posición:

1. Sacarina
- 25 2. 1,3,6-naftalentrissulfonato trisódico

3. Benceno monosulfonato de sodio
4. Dibenceno sulfonimida
5. Benceno monosulfinato de sodio

5 Estos compuestos aditivos de electrodeposición, que pueden usarse sólo o en combinación adecuada, tienen una o más de las funciones siguientes:

- 10 1. Obtener depósitos semilustrados o producir un refinado sustancial del grano en comparación con los depósitos mates, deslustrados, granulados, no reflectantes, de los baños exentos de aditivos.
- 15 2. Actuar como agentes ductilizantes cuando se usan en combinación con otros aditivos, tales como abrillantadores primarios.
3. Controlar las tensiones internas de los depósitos, generalmente haciendo que las tensiones sean deseablemente compresivas.
- 20 4. Introducir contenidos controlados de azufre en los depósitos electrolíticos, para afectar de modo deseable a la reactividad química, a las diferencias de potenciales en sistemas compuestos de recubrimiento, etc, disminuyendo con ello la corrosión, protegiendo mejor el metal de base contra
- 25 la corrosión, etc.

La expresión "abrillantador auxiliar secundario", tal como se usa aquí incluye sulfonatos, sulfonamidas, sulfonimidias, etc., alifáticos o aromáticos-alifáticos, olefínica o acetilénicamente no saturados. Son ejemplos específicos de estos aditivos de electrodeposición:

1. Alil sulfonato de sodio
2. 3-cloro-2-buten-1-sulfonato de sodio
3. beta-estirensulfonato de sodio
4. Propargil sulfonato de sodio
5. Monoalil sulfamida ( $H_2N-SO_2-NH-CH_2-CH=CH_2$ )
6. Dialil sulfamida



7. alil sulfonamida

Estos compuestos, que pueden usarse sólo (lo usual) o en combinación, tienen todos ellos las funciones dadas para los abrillantadores secundarios, y además pueden tener una o más de las funciones siguientes:

1. Pueden actuar para evitar o minimizar la picadura (probablemente actuando como aceptadores de hidrógeno).
2. Pueden cooperar con uno o más abrillantadores secundarios y uno o más abrillantadores

primarios, para dar grados mucho mayores de brillo y uniformidad de espesor que los que se pueden alcanzar con uno cualquiera, o dos cualesquiera, de los compuestos seleccionados de la totalidad de las tres clases:

- (1) abrillantador primario,
- (2) abrillantador secundario, y
- (3) abrillantador auxiliar secundario, bien sólo o en combinación.

3. Pueden acondicionar la superficie del cátodo por envenenamiento catalítico, etc., de modo que pueden reducirse sustancialmente las proporciones de consumo de aditivos auxiliares. (usualmente del tipo de abrillantador primario), permitiendo una mejor economía de operación y mejor control.

Entre los abrillantadores secundarios auxiliares pueden incluirse también iones o compuestos de ciertos metales y metaloides, tales como zinc, cadmio, selenio, etc., que aunque en general no se usan actualmente, se han empleado para aumentar el lustre del depósito, etc. Otros aditivos cooperantes de naturaleza orgánica que pueden ser útiles son los compuestos de sulfonatos hidroxilados de la Patente de los EE.UU. nº 3.697.391,

es decir, típicamente, el bisulfito de formaldehído de sodio, cuya función es hacer a los baños más tolerantes a las concentraciones de abrillantador primario, aumentar la tolerancia respecto a las impurezas metálicas tales como el zinc, etc.

La expresión "agente contra la picadura", tal como se usa aquí, quiere decir un material (diferente del abrillantador secundario auxiliar y además del mismo) que actúa evitando o minimizando la picadura por desprendimiento de gas. Un agente anti-picadura puede actuar también haciendo a los baños más compatibles con contaminantes tales como aceite, grasa, etc., por su acción emulsionante, dispersante, solubilizante, etc., sobre dichos contaminantes, y por lo tanto ayudan a obtener depósitos más perfectos. Los agentes anti-picado son aditivos opcionales que pueden usarse o no en combinación con uno o más miembros seleccionados del grupo que consta de un abrillantador primario, un abrillantador secundario, y un abrillantador auxiliar secundario. Los agentes anti-picadura preferidos pueden comprender el lauril sulfato de sodio, sulfato de éter de lauril sodio, y dialcohilsufosuccinatos de sodio.

Más adelante se resumen composiciones típicas de baños que contienen níquel-hierro y níquel-cobalto-

hierro, que pueden usarse en combinación con proporciones efectivas de aproximadamente 0,005-0,2 gramos por litro del abrillantador primario, con aproximadamente 1,0-30 gramos por litro del abrillantador secundario, con aproximadamente 0,5-10 gramos por litro del abrillantador auxiliar secundario, y con aproximadamente 0,05-1 gramo por litro de agente anti-picado, descrito aquí. Pueden usarse también combinaciones de abrillantadores primarios y de abrillantadores secundarios, estando comprendida la concentración total de miembros de cada clase dentro de los límites típicos de concentración indicados.

Los baños acuosos típicos de deposición electro-lítica que contienen níquel (que pueden usarse en combinación con proporciones efectivas de aditivos cooperantes) incluyen los siguientes, en los que todas las concentraciones son en gramos por litro (g/l) a no ser que se indique otra cosa.

Las sales para completar el baño son de los tipos empleados generalmente para deposición electro-lítica de níquel y cobalto, es decir, los sulfatos y cloruros, y usualmente combinaciones de los mismos. El hierro ferroso puede añadirse en forma de sulfato ferroso o cloruro ferroso, o sulfamato ferroso, preferiblemente el sulfato, que puede adquirirse fácilmente

te a bajo coste y con buen grado de pureza (en forma de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

TABLA I

BAÑOS ACUOSOS DE DEPOSICION ELECTROLITICA QUE CONTIENEN NIQUEL

5

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfato de níquel	200	500	300
Cloruro de níquel	30	80	45
Sulfato ferroso	5	80	40
10 Acido bórico	35	55	45
pH (electrométrico)	3	5	4

Un baño típico de electrodeposición de níquel de tipo sulfamato, que puede usarse en la práctica de esta invención, puede incluir los componentes siguientes:

15

TABLA II

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfamato de níquel	330	400	375
Cloruro de níquel	15	60	45
20 Sulfamato ferroso	5	80	40
Acido bórico	35	55	45
pH (electrométrico)	3	5	4

Un baño típico de deposición electrolítica de níquel de tipo sulfato, exento de cloruros, que puede usarse en la práctica de esta invención, puede in-

25

cluir los componentes siguientes:

TABLA III

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfato de níquel	300	500	400
5 Sulfato ferroso	5	80	40
Acido bórico	35	55	45
pH (electrométrico)	2,5	4	3 - 3,5

Un baño típico de deposición electrolítica de níquel de tipo sulfamato, exento de cloruros, que puede usarse en la práctica de esta invención, puede  
10 incluir los siguientes componentes:

TABLA IV

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfamato de níquel	300	400	350
15 Sulfamato ferroso	5	80	40
Acido bórico	35	55	45
pH (electrométrico)	2,5	4	3 - 3,5

Se observará claramente que los baños anteriores pueden contener compuestos en proporciones que caen fuera del mínimo y máximo preferidos indicados, pero la operación más satisfactoria y económica puede efectuarse normalmente cuando los compuestos están presentes en los baños en las proporciones indicadas. Una  
20 ventaja particular de los baños exentos de cloruros de las Tablas III y IV anteriores, es que los depósitos  
25

obtenidos pueden estar sustancialmente exentos de tensiones de tracción, y pueden permitir una deposición electrolítica a alta velocidad que implica el uso de ánodos de alta velocidad.

5 El que sigue es un baño acuoso de electrodeposición que contiene cobalto-níquel-hierro, en el que la combinación de proporciones efectivas de uno o más aditivos cooperantes según esta invención determina unos efectos beneficiosos.

10

TABLA V

BAÑO ACUOSO DE DEPOSICION ELECTROLITICA QUE CONTIENE COBALTO-NIQUEL-HIERRO

(Todas las concentraciones són en g/l, a no ser que se indique otra cosa)

	<u>Máximo</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Preferido</u>
15 <u>Baño de aleación de cobalto-níquel</u>			
NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	400	200	300
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	225	15	80
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	75	15	60
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50	37	45

20 En el baño anterior se incluye sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) en concentración de aproximadamente 5 g/l a 80 g/l.

25 El pH de todas las anteriores composiciones acuosas ilustrativas que contienen hierro-níquel y níquel-cobalto-hierro puede mantenerse durante la electrol

deposición en valores de 2,0 a 4,0, y preferiblemente de 3,0 a 3,5. Durante el funcionamiento del baño, el pH puede tender normalmente a elevarse, y puede ajustarse con ácidos tales como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, etc.

Los intervalos de temperaturas de trabajo de los baños anteriores pueden ser de aproximadamente 30 a 70°C, prefiriéndose las temperaturas en el intervalo de 45 a 65°C.

La agitación de los baños anteriores durante la deposición puede consistir en un bombeo de la disolución, una varilla catódica móvil, agitación con aire, o combinaciones de estos sistemas.

Los ánodos empleados en los baños anteriores pueden constar de los metales particulares aislados que se están depositando electrolíticamente en el cátodo, tales como hierro y níquel para depositar níquel-hierro, o níquel, cobalto y hierro para depositar níquel-cobalto-hierro. Los ánodos pueden constar de los metales separados implicados, suspendidos de modo adecuado en el baño en forma de barras, tiras o en forma de pequeños trozos en cestas de titanio. En estos casos se ajusta la relación de las áreas anódicas de los metales separados para que correspondan a la composición particular de aleación catódica deseada. Para de-

positar electrolíticamente aleaciones binarias o ternarias, se pueden usar también como ánodos aleaciones de los metales implicados, en una relación en tanto por ciento en peso de los metales por separado tal que  
5 corresponde con la relación en tanto por ciento en peso de los mismos metales en los depósitos de aleación catódica deseados. Estos dos tipos de sistemas de ánodos dan como resultado en general una concentración de iones metálicos en el baño bastante constante para los  
10 metales respectivos. Si con ánodos de aleación con una relación fija de metales tiene lugar algún desequilibrio de iones metálicos en el baño, pueden hacerse ajustes ocasionales añadiendo la concentración correctora adecuada de las sales metálicas individuales. Usualmente,  
15 todos los ánodos o cestas anódicas están cubiertos adecuadamente con bolsas de tela o de plástico de porosidad deseada, para minimizar la introducción en el baño de partículas metálicas, fango anódico, etc., que pueden emigrar al cátodo, bien mecánicamente o por electroforesis, dando rugosidad en los depósitos del cátodo.  
20 do.

Los ejemplos siguientes se exponen con fines de ilustración solamente, y no han de considerarse como limitativos del alcance de la invención en modo alguno.  
25

### EJEMPLO 1

Se preparó una composición de un baño de deposición electrolítica de níquel-hierro, combinando en agua los ingredientes siguientes para dar las concentraciones que se indican:

	Sulfato de níquel	300 g/l
	Cloruro de níquel	60 g/l
	Acido bórico	45 g/l
10	Sulfato ferroso	50 g/l
	Sacarinato de sodio (0.6H <sub>2</sub> O)	4,0 g/l
	Alil sulfonato de sodio	2,3 g/l
	2-butin-1,4-diol dietoxilado	50 mg/l
	di-n-hexilsulfosuccinato de sodio	0,25 g/l
15	Sal de Rochelle (KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O)	60 g/l
	pH	3,8

Un panel de latón pulimentado se rayó con un sólo paso horizontal de esmeril de grano 2/0 dando una banda de una anchura de aproximadamente 1 cm, a una distancia de aproximadamente 2,5 cm. del fondo del panel. Una vez limpiado el panel, incluyendo el uso de una primera capa fina de cianuro de cobre para asegurar una excelente limpieza física y química, se recubrió electrolíticamente en una cuba Hull de 267 ml., a una in-

tensidad de corriente de 2 amperios y durante 10 minutos, a una temperatura de 50°C, y empleando agitación magnética. El depósito de la cuba Hull era brillante y de bastante uniformidad de espesor, con buen  
5 cubrimiento a baja densidad de corriente; al doblar el borde de alta densidad de corriente, tuvo lugar un descascarillado del depósito.

Al añadir 20 g/l más de sulfato ferroso se obtuvo un depósito brillante, pero con dos áreas grandes dispersas de depósito muy delgado, con ampollas,  
10 turbio.

#### EJEMPLO 2

Se repitió el Ejemplo 1, usando 60 g/l de citrato de potasio monohidratado en lugar de la sal de  
15 Rochelle. El depósito fué brillante en general, pero con dos áreas grandes dispersas, estriadas y turbias de depósito muy delgado.

Al añadir 20 g/l más de sulfato ferroso, se obtuvo un depósito deficiente, con ampollas, estriado,  
20 turbio y mate.

#### EJEMPLO 3

Se repitió el Ejemplo 1 usando 60 g/l de gluconato de sodio en lugar de la sal de Rochelle. Se obtuvo un depósito turbio no uniforme, con poca uniformidad de espesor.  
25

Al añadir 20 g/l más de sulfato ferroso, se obtuvo un depósito no uniformemente turbio y con ampollas, con agrietamiento espontáneo en el extremo de alta densidad de corriente del intervalo.

5 EJEMPLO 4

Se repitió el Ejemplo 1, usando 10 g/l de glucoheptonato de sodio en lugar de la sal de Rochelle. Se obtuvo un depósito brillante, de mucha uniformidad de espesor y dúctil, con buen cubrimiento a baja densidad de corriente. Al aumentar el sulfato ferroso a 80 g/l se obtuvo un depósito brillante, de muy buena uniformidad, que tenía buena ductilidad y buen cubrimiento a baja densidad de corriente.

15 EJEMPLO 5

Se repitió el Ejemplo 4, usando la siguiente composición de baño de alto contenido de cloruros, con la misma concentración de aditivos, y usando 40 g/l de sulfato ferroso.

20	sulfato de níquel	150 g/l
	cloruro de níquel	150 g/l
	ácido bórico	45 g/l

Se obtuvo un depósito brillante, de muy buena uniformidad de espesor, con buen cubrimiento a baja densidad de corriente y buena ductilidad.

25

### EJEMPLO 6

Se efectuó un ensayo de duración de 4 litros con el baño del Ejemplo 4, usando una adición de 40 g/l de sulfato ferroso y empleando las siguientes condiciones de ensayo:

5

Cuba de electrodeposición: de 5 litros, sección rectangular (13 cm x 15 cm) hecha de Pyrex

10

Volumen de disolución - 4 litros para dar una profundidad de la disolución, en ausencia de ánodo, de aproximadamente 20,5 cm.

Temperatura: 55°C (mantenida sumergiendo la cuba en un baño de agua controlado termotáticamente)

15

Agitación: varilla catódica móvil

20

Anodo: dos cestas de titanio, una que contiene níquel electrolítico, y la otra hierro Armco. La cesta anódica de níquel contenía aproximadamente 1200 gramos de níquel electrolítico, mientras que la cesta de hierro contenía aproximadamente 226 gramos de láminas de hierro Armco apiladas, con una relación estimada de área anódica de níquel a área anódica de hierro de aproximadamente 10:1.

25

Cátodo: Tira de latón (2,54 cm x 20,3 cm x 0,071 cm) pulida y bruñida por una cara, y sumergida hasta una profundidad de aproximadamente 17,8 cm, con un dobléz horizontal a 2,54 cm. del fondo y los 2,54 cm. siguientes doblados para dar un ángulo interno, sobre la cara pulimentada del cátodo, de aproximadamente 45°, y con la cara pulimentada frente al ánodo a una distancia aproximada de 10,2 cm, y rayada verticalmente en el centro con una banda de 1 cm. de anchura de una sola pasada de rayaduras de papel esmeril de grano 2/0.

Intensidad de corriente de la cuba: 5,0 amperios  
Tiempo: la disolución se electrolizó aproximadamente 7 horas por día; ocasionalmente se recubrieron unos cátodos durante 30 minutos para evaluar la regularidad de espesor, la uniformidad, ductilidad y brillo del depósito (globalmente y en un área rebajada de baja densidad de corriente)

Filtración: discontinua y ocasional  
Adiciones: el pH se ajustó periódicamente cuando fué necesario con ácido sulfúrico diluído a un intervalo de 3,0 a 3,5 por medida elec-

trométrica; se hicieron adiciones periódicas de reposición del abrillantador primario y del abrillantador secundario auxiliar para mantener el brillo y la uniformidad de espesor del depósito. El contenido de hierro ferroso del baño se mantuvo con sistemas anódicos independientes de níquel y hierro Armco en cestas de titanio en el interior de bolsas, con adiciones ocasionales correctoras de sulfato ferroso, basadas en el análisis de hierro ferroso, para mantener los contenidos de níquel y hierro ferroso del baño prácticamente constantes.

Se obtuvieron, en una serie de cátodos curvados, depósitos brillantes, dúctiles y de buena uniformidad de espesor, de una aleación de hierro-níquel que contenía un promedio de aproximadamente 40% en peso de hierro. Se depositó un total de 436 gramos de aleación durante aproximadamente 400 amperios-hora de electrolisis a una intensidad de corriente de la cuba de 5 amperios. Los depósitos se mantuvieron fácilmente brillantes, con buena uniformidad de espesor y dúctiles a tensiones de tracción muy bajas. Con la agitación vigorosa por aire empleada, un pH de 3,0 a 3,5 a 55°C, y una concentración de sulfato ferroso de aproximadamente

60 g/l, mostraron ser óptimos para dar la concentración máxima práctica de hierro de aproximadamente 40% en el depósito. No tuvo lugar oscurecimiento sustancial de la disolución, las bolsas anódicas se mantuvieron limpias y sin recubrimientos de sales básicas férricas, y no pudieron detectarse sales férricas básicas en suspensión en el baño de electrodeposición. Durante el período de electrolisis, el baño se rellena adecuadamente con níquel y hierro Armco en las respectivas cestas de titanio para mantener en 10:1 la relación de áreas anódicas. También los abrillantadores primario y auxiliar secundario se repusieron periódicamente.

Aunque esta invención se ha ilustrado haciendo referencia a realizaciones específicas, para los expertos en la técnica serán evidentes modificaciones de las mismas que están comprendidas claramente en el objeto de la invención.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 5 de Noviembre de 1973, bajo el número 412.534, se adoga a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

## REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1a.— Procedimiento mejorado para la preparación de un depósito electrolítico de una aleación de hierro que contiene níquel y/o níquel y cobalto, y que comprende hacer pasar una corriente de un ánodo a un cátodo a través de una disolución ácida y acuosa de electrodeposición, que contiene al menos un compuesto ferroso y al menos un compuesto de níquel o una combinación de compuestos de níquel y cobalto, que proporciona iones para depositar electrolíticamente aleación de níquel-hierro, o aleación de níquel-cobalto-hierro, en el que la mejora comprende la presencia de al menos un compuesto o una sal que da una concentración de anión de glucoheptonato de 2 gramos por litro a 50 gramos por litro.

2a.— Procedimiento según la reivindicación 1a, en el que dichos compuestos de níquel son sulfato de níquel y cloruro de níquel.

3a.— Procedimiento según la reivindicación

1ª, en el que dichos compuestos de níquel son sulfamato de níquel y cloruro de níquel.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dichos compuestos de cobalto son sulfato de cobalto y cloruro de cobalto.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dichos compuestos de cobalto son sulfamato de cobalto y cloruro de cobalto.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto ferroso es sulfato ferroso, cloruro ferroso o sulfamato ferroso.

15 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que comprende hacer pasar corriente de un ánodo a un cá todo a través de una disolución acuosa de electrodeposi ci ción que contiene sulfato ferroso, o cloruro ferroso, y al menos un miembro seleccionado del grupo que consta de compuestos de níquel o una combinación de compuestos de cobalto y níquel, que dan iones de níquel o iones de ní que quel y cobalto, para depositar electrolíticamente alea ci ciones de hierro que contienen níquel o níquel y cobal to to, y en combinación una proporción efectiva de: (1) al menos un miembro seleccionado del grupo de aditivos cooperantes que consta de: (a) abrillantador primario, (b) abrillantador secundario, (c) abrillantador secun da rio auxiliar, (d) agente anti-picadura, y (2) 10

20

25

gramos por litro a 50 gramos por litro, en concentración de compuesto aislado o combinado, de al menos un compuesto o sal que proporciona anión glucoheptonato, durante un período de tiempo suficiente para formar un depósito electrolítico metálico perfecto sobre dicha superficie catódica.

5 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que dichos compuestos de níquel son sulfato de níquel y cloruro de níquel.

10 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que dichos editivos cooperantes son sacarinato de sodio, alil sulfonato de sodio, 1,4-di-(betahidroxietoxi)-2-butino, lauril sulfato de sodio.

15 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que dichos aditivos cooperantes son sacarinato de sodio, alil sulfonato de sodio, 1,4-di-(betahidroxipropoxi)-2-butino, y lauril sulfato de sodio.

20 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que comprende hacer pasar corriente desde un ánodo hasta un cátodo a través de una disolución ácido acuosa de electrodeposición que contiene compuestos de níquel o compuestos de níquel y cobalto, en el que la mejora comprende la presencia de al menos un compuesto o una sal que proporciona una concentración de anión glucoheptonato de 2 gramos por litro a 50 gramos por litro.

25 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, en el que dichos compuestos de níquel y dichos compuestos

de cobalto son sulfatos, sulfamatos y cloruros de níquel y de cobalto.

13ª.- Procedimiento mejorado para la preparación de un depósito electrolítico de una aleación de hierro.

5

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

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

17 AGO 1975

Madrid,

10

P.A.

Fernando de Elzaburu  
Por Apdo.  
/ <

15

20

25

8.7.75