



ESPAÑA

1 FEB. 1977

**CONCEDIDA**  
PATENTE DE INVENCION

NUMERO	438.351
FECHA DE PRESENTACION	9-6-1975

10 A.1

40 PRIORIDADES: 41 NUMERO 554.843	42 FECHA 3-3-1975	43 PAIS Estados Unidos
---	----------------------	---------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL C25D	49 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION  
UN METODO PARA ELECTROGALVANIZAR UN ARTICULO.

51 SOLICITANTE (S)  
OXY METAL INDUSTRIES CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
21441 Hoover Road, WARREN, Michigan 48089 Estados Unidos

52 INVENTOR (ES)  
Richard John Clauss; Robert Arnold Tremmel ambos de nacionalidad estadounidense, los cuales han cedido sus derechos a la Cia. solicitante.

53 TITULAR (ES)

54 REPRESENTANTE  
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

**POOR  
QUALITY**

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

5 Se consiguen resultados sensiblemente mejores en cuanto a duración y aspecto mediante electrodeposición sobre un sustrato metálico de una pluralidad de capas de una aleación níquel-hierro, la interior de las cuales  
10 tendrá un contenido relativamente alto de hierro y la superior un contenido de hierro relativamente más bajo, sobre la cual se liga electroquímicamente una capa de níquel y una capa superior de cromo o material equivalente de acabado decorativo, microdiscontinuo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Es conocido en la técnica a la que esta invención pertenece el disponer una estructura metálica compuesta en la cual el material de base es generalmente cobre, acero o similar, sobre el cual se establece un revestimiento galvánico semi-brillante esencialmente exento de azufre. En este revestimiento compuesto se deposita a continuación electroquímicamente una capa de níquel brillante contentiva de azufre sobre la cual se sitúa un revestimiento galvánico en  
20 forma de capa de cromo. Si bien la combinación electro-ligada tal como se ha descrito ha cumplido una necesidad de larga existencia en esta técnica en cuanto a brillo, nivelación, ductilidad y grado de níquelado, se ha comprobado ahora, después de una importante exposición a un ambiente  
25 corrosivo, que la duración y el aspecto del producto final revestido galvánicamente pueden lograrse más económicamente si la capa de semi-níquel esencialmente exenta de azufre y el depósito superior de cromo-níquel brillante contentivo de azufre, se sustituyen por una primera capa sobre el  
30 cobre o sustrato similar, y un depósito relativamente elevado

de níquel-hierro, sobre el cual se establece un revestimiento galvánico de níquel-hierro que posea un contenido en hierro relativamente bajo, seguido de una tapa superior de níquel que induzca microdiscontinuidades en el revestimiento superior de cromo o similar. De esta manera, se consiguen resultados sensiblemente mejorados en cuanto a duración y aspecto.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto ahora que utilizando una pluralidad de capas depositadas galvánicamente de una aleación níquel-hierro en la que una de las capas es relativamente alta en hierro y otra de las capas es relativamente más baja en contenido de hierro, se puede lograr una alta duración y un aspecto extremadamente atractivo, sin coloración. Se encuentra también dentro del ámbito de esta invención el hecho de que la reducción del contenido de hierro se puede también lograr mediante fases de más de dos etapas. Ilustrativamente, es posible emplear agitación de aire para el alto contenido de hierro, una agitación moderada como segunda etapa para reducir el contenido de hierro, y esencialmente ninguna agitación para el bajo contenido de hierro en la capa final precisamente antes del picado del níquel que crea microdiscontinuidades en la capa de cromo. Es obvio que esta sucesión de etapas se puede realizar en una sola solución o en una pluralidad de soluciones.

#### DESCRIPCION DE LA FORMA DE EJECUCION PREFERIDA

El sustrato sobre el cual ha de realizarse el revestimiento galvánico es generalmente una superficie metálica, por ejemplo, de acero, cobre o latón. Si el sustrato ha de ser un depósito de cobre revestido galvánicamente, el

grueso típico será de aproximadamente 10 milésimas de  $\mu m$ , pero esto depende de la aplicación final.

5 El grueso del chapado de la capa inferior del compuesto doble níquel-hierro para condiciones de exposición relativamente severas es típicamente de 10  $\mu m$  o más; sin embargo, esto puede naturalmente variar según factores tales como consideraciones de costo y grado de protección que se requiera. La aleación inicial hierro-níquel que se deposita galvánicamente sobre un sustrato adecuado es relativamente elevada en contenido de hierro, por ejemplo, entre 10 15 aproximadamente 15 y 40 % de hierro en peso. La aleación hierro-níquel superpuesta, según se ha indicado, es de un contenido de hierro relativamente inferior y el porcentaje de hierro en peso puede variar entre 5 y 14 %. Debido a esta importante reducción en el contenido de hierro, cuando 15 se utiliza una agitación pequeña o ninguna agitación en la solución de revestimiento galvánico, puede anticiparse que incluso en aleaciones contentivas de hasta un 40 % de hierro seguido de capas de níquel-hierro de 5 a 14 % de hierro y revestidas de níquel y de cromo microdiscontinuo, la 20 coloración se reducirá en grado importante.

Este depósito relativamente más bajo en contenido de hierro tendrá de preferencia un grueso de entre 2,5 y 10  $\mu m$ . La aleación de hierro-níquel electrodepositada en las 25 dos capas o más de dos capas se obtiene por electrólisis de un baño contentivo de una o más sales de níquel, una o más sales de hierro y un agente de complejo soluble en el baño. Un abrillantador de níquel soluble en el baño, apropiado, que se puede también añadir es el que se cita en la Patente de EEUU número 3.806.429. 30

Para introducir iones de hierro y níquel en el baño, puede emplearse cualquier compuesto soluble en el baño que contenga hierro o níquel; sin embargo, el anión correspondiente, como es bien sabido no debe ser nocivo al baño. De preferencia, se emplean sales inorgánicas de níquel, tales como sulfato de níquel, cloruro de níquel y similares, así como otros compuestos que contengan níquel, tales como el sulfamato de níquel y compuestos correspondientes.

5

Las sales inorgánicas de hierro que se han comportado bien en la práctica corriente son las sales ferrosas, como el sulfato ferroso, el cloruro ferroso y similares. Otras sales de hierro solubles en el baño, que se pueden emplear son el fluoroborato ferroso o el sulfamato soluble y los compuestos correspondientes en general.

10

15

El agente de complejo de hierro empleado en la presente invención es naturalmente soluble en el baño y pertenece al grupo constituido por grupos carboxi e hidroxilo, siempre que por lo menos uno de los grupos de complejo sea un grupo carboxi y siempre además que se hallen presente por lo menos dos grupos de complejo. El agente de complejo que se puede emplear estará presente en una cantidad de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 g/l, en general. Son agentes de complejo adecuados los ácidos carboxilico-alifáticos inferiores hidroxilo-sustituidos, de 2 a 8 átomos de carbono, de uno a seis grupos hidroxilo y de uno a tres grupos carboxilo, tales como el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido glutárico, el ácido glucónico, el ácido mucónico, el ácido glutámico, el glucoheptonato, el ácido glicólico, el ácido aspártico, y similares. Se pue-

20

25

30

de introducir el hierro en el baño como una sal del agente de complejo.

5 Deseamos significar con la palabra "carboxi" el grupo  $-COOH$ ; sin embargo, se disocia el protón del grupo carboxi en solución, y, por consiguiente, se entiende que queda incluido en el significado de carboxi.

10 El valor pH del baño será de preferencia entre 2,5 y 5,5. La temperatura del baño se mantendrá preferentemente entre  $120^{\circ}F$  y aproximadamente  $180^{\circ}F$  ( $48,88$  y  $82,22^{\circ}C$ ) y actualmente una temperatura óptima del baño es la de aproximadamente  $150^{\circ}F$  ( $65,55^{\circ}C$ ).

15 El promedio de densidad de la corriente catódica puede ser de entre aproximadamente 10 amperios y aproximadamente 70 amperios por pie cuadrado ( $929,03 \text{ cm}^2$ ), y de preferencia es de aproximadamente 40 amperios por pie cuadrado.

20 Se prefiere que la concentración de agente de complejo sea de por lo menos tres veces la concentración de iones de hierro total del baño. La proporción de concentración de agente de complejo respecto a la concentración total de iones de hierro puede ser de entre 3:1 y 50:1.

25 Como se ha descrito antes, se puede utilizar el baño con o sin agitación, y el tipo de agitación se puede realizar por cualquier método práctico, tal como aire, o medios mecánicos o hidráulicos. Como también se ha señalado más arriba, la presente invención prevé que la reducción en contenido de hierro se puede lograr mediante fase de  
30 más de dos etapas, e ilustrativamente, la agitación por aire se puede utilizar para la capa de alto contenido de hierro, la agitación moderada como una segunda etapa para

reducir el contenido de hierro, y prácticamente ninguna agitación para el bajo contenido de hierro en la capa final justamente antes del picado del níquel.

5                   Esencialmente puede emplearse cualquier agente  
abrillantador en el baño para impartir brillo, ductilidad  
y uniformidad en los depósitos de hierro-níquel. Los agen-  
tes abrillantadores pueden ser compuestos de sulfo-oxígeno,  
abrillantadores de níquel acetilénico, sulfuros orgánicos  
10 del tipo descrito en la Patente de EEUU número 3.806.429  
o materiales similares. Naturalmente, estos abrillantado-  
res han de ser solubles en el baño de revestimiento galvá-  
nico.

15                   La capa superior, de acuerdo con esta invención  
es una electrodeposición microdiscontinua de cromo. Tal co-  
mo aquí se emplea, la palabra "microdiscontinuo" se refie-  
re genéricamente a un depósito de cromo que presenta una  
multiplicidad de microaberturas. Dentro de esta definición  
de microdiscontinuo, queda comprendida una superficie micro-  
porosa en la que las microaberturas son poros generalmente  
20 en número de entre aproximadamente sesenta mil y quinientos  
mil por pulgada cuadrada ( $6,4516 \text{ cm}^2$ ). Se refiere también  
el término "microdiscontinuo" a una superficie micro-rajada,  
en la cual las microaberturas son grietas en número de  
aproximadamente trescientas a dos mil grietas por pulgada  
25 lineal (2,54 cm).

Puede verse, pues, que la capa superior de cromo  
presenta microaberturas con respecto a la capa situada por  
debajo. Se puede obtener la microdiscontinuidad mediante  
la deposición de níquel contentivo de partículas inorgánicas  
30 microfinas. La microdiscontinuidad se puede también inducir

mediante electrodeposición de la capa inferior de níquel en tal estado que quede micro-rajada y la capa de cromo subsiguientemente depositada quedará dispuesta de modo microrrajado, según se describe claramente en la Patente de EEUU número 3.761.363.

Otra forma de obtener la microdiscontinuidad es la expuesta en la Patente de EEUU número 3.563.864, donde el depósito de níquel se dispone electroquímicamente de tal modo que el depósito de níquel queda micro-rajado durante o despues de la deposición del cromo, lo que da como resultado un depósito de cromo micro-rajado. También se ha demostrado que un depósito de níquel-hierro abrillantado por cobre cuando se ha dispuesto galvánicamente con la capa continua de cromo normal no se comporta tanefectivamente como el cromo microdiscontinuo.

Antes de exponer mediante ejemplos específicos los resultados altamente deseables conseguidos mediante este invento, deseamos hacer notar que se pueden emplear otros diversos aditivos para efectuar los resultados deseados; así, por ejemplo se pueden añadir agentes activos en superficie que son efectivos para resolver situaciones particulares, tales como propiedades indeseables, por ejemplo picaduras o similares. También ha de observarse que cuando se utilizan cantidades importantes de hierro, se prefiere emplear ánodos solubles de hierro o ánodos de aleación de níquel-hierro. De preferencia, la proporción del níquel respecto al hierro en la zona de ánodos se mantendrá en aproximadamente ocho a uno.

Los resultados claramente mejorados que se logran procediendo de acuerdo con esta invención quedarán mejor in-

terpretados a través de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

5 Se tomó una capa de cobre de un grueso de 15  $\mu\text{m}$   
y se dispuso sobre un sustrato de acero galvánicamente, se-  
quida de una capa de níquel-hierro que contenía aproximada-  
mente un 21 % en peso de hierro efectuándose el depósito  
de níquel-hierro en aproximadamente un espesor de 15  $\mu\text{m}$ . Se  
depositó una segunda capa de níquel-hierro contentiva de  
aproximadamente 9 % en peso de hierro sobre la primera capa  
10 de níquel-hierro hasta un grueso de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ .  
Se depositó níquel con inclusiones inorgánicas sobre las  
capas antedichas y una capa de cromo por encima que hizo  
microdiscontinuo el conjunto debido a las partículas incor-  
gánicas del anterior depósito de níquel. Se depositó el  
15 níquel con las inclusiones inorgánicas en un grueso de apro-  
ximadamente 3  $\mu\text{m}$  y se mantuvo el cromo en un grueso de apro-  
ximadamente 0,35  $\mu\text{m}$ . La parte galvanizada fue expuesta a  
los elementos en Kure Beach, Carolina del Norte, durante  
aproximadamente 40 días y durante 75 días en Detroit, Mi-  
chigan sobre el tejado de una fábrica.  
20

El tipo de ASTM (B 537) correspondiente a la pie-  
za después de la prueba de exposición indicada fue de 10/9,  
donde el primer miembro indica la protección del sustrato  
y el segundo número describe el aspecto. Para ser más claros:  
25 un espécimen perfecto respecto a la corrosión, que no pre-  
sente deterioro marcará 10/10. Los grados progresivos de  
fallo son indicados por números inferiores. Un grado infe-  
rior a siete, tanto respecto a protección como respecto a  
apariencia se considera insatisfactorio.

30 EJEMPLO II

Se galvanizó una plancha de acero con 15  $\mu$ m de cobre, seguido de una electrodeposición en forma de capa de níquel-hierro de aproximadamente 15  $\mu$ m de grueso contentivas de 22 % de hierro en peso, con agitación por aire.

5 Se galvanizó una segunda capa de níquel-hierro sobre la primera; no obstante, sólo estaba presente un 9 % de hierro y se depositó en un grueso de 5  $\mu$ m. A continuación se dispuso un depósito de níquel que contenía partículas inorgánicas, en aproximadamente un grueso de 3  $\mu$ m y se aplicó una  
10 capa microporosa de cromo en un grueso de aproximadamente 0,4  $\mu$ m. Se expuso la plancha en Kure Beach, durante 11 meses. Después de esta exposición utilizando el sistema de graduación ASTM se asignó a la plancha una puntuación de 10/9.

15 Se preparó una segunda plancha exactamente como en el primer caso, excepto el hecho de que la capa de níquel-hierro contentiva de un 9 % de hierro se depositó antes que la capa de hierro al 22 %. Se expuso la plancha en Kure Beach juntamente con la primera citada y después de  
20 11 meses de exposición se le asignó la puntuación de 10/6 lo que demuestra que es importante que la concentración más elevada de hierro en la deposición de níquel-hierro se electrodeposite antes que la capa contentiva de un porcentaje de hierro inferior, con el fin de lograr una alta duración y un aspecto extremadamente atractivo sin manchas

25

### EJEMPLO III

30

Se prepararon planchas de acero en la misma forma descrita en el Ejemplo II y se expusieron en un lugar de condiciones atmosféricas duras, en Detroit, Michigan, durante 15 meses. Los resultados de la prueba en este lugar in-

dicaron también la importancia de que haya un contenido bajo de hierro en la capa superior de la aleación níquel-hierro. Los resultados de Detroit mostraron que el grado ASTM para la plancha de prueba con un 9% de hierro en la  
5      capa superior de aleación era de 10/7, mientras que la plancha de prueba con un 22% de hierro en la parte superior o capa final de níquel-hierro presentaba un grado ASTM de 10/4.

Ambas planchas protegieron perfectamente el sustrato de acero, pero la que llevaba el contenido más bajo de  
10      hierro en la parte superior de la capa final de aleación presentaba un aspecto mucho mejor, con un grado de 7 frente a un grado de 4 que presentaba la otra plancha de prueba. Esta mejora en el aspecto mostrada por los números de graduación indica que se ha producido un deslustre sensiblemente  
15      menor en el sistema recomendado de depósitos galvánicos.

#### EJEMPLO IV

Se produjeron dos planchas, cada una de las cuales llevaba una primera capa electrodepositada de níquel-hierro brillante contentiva de 20,5 a 24,5% de hierro depo-  
20      sitada en un espesor de 17,5  $\mu$ m. Se depositó una segunda capa de níquel-hierro brillante contentiva de 9,0 a 10,0 % de hierro, sobre la primera capa de aleación. Se depositó níquel con inclusiones inorgánicas sobre las citadas capas,  
25      con diferentes gruesos sobre diferentes planchas. Finalmente, se depositó cromo sobre las capas de níquel en un grueso de 0,25  $\mu$ m. El cromo resultó microporoso, debido a las inclusiones inorgánicas existentes en la capa de níquel. Después de aproximadamente tres meses de exposición en un ambiente  
30      industrial relativamente severo, se examinaron las planchas

1 de prueba para determinar el efecto del grueso de la capa  
de níquel en cuanto a la conservación de un buen aspecto  
de los depósitos decorativos. La influencia del grueso de  
5 la capa de níquel se aprecia muy bien por los grados que  
presentan las planchas, utilizando el sistema de graduación  
ASTM. Siendo el espesor de la capa de níquel de 1,75 um, el  
grado fue de 10/5 mientras que cuando la capa de níquel te-  
nía un grueso de 3,25 um, la graduación fue de 10/9. Un gra-  
do en el aspecto de 9 frente a un grado de 5, indica una me-  
10 jora muy importante, con un depósito de níquel relativamen-  
te más grueso depositado sobre el depósito de aleación.

Se ha descrito aquí diversos cambios y modifica-  
ciones respecto a las fórmulas y procedimientos, y éstos y  
otros pueden, naturalmente, llevarse a la práctica sin por  
15 ello salir del espíritu de la invención ni del ámbito de las  
reivindicaciones que se acompañan.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes

#### REIVINDICACIONES

20 1. Un método para electrogalvanizar un artículo -  
constituido por un sustrato metálico, una pluralidad de ca-  
pas de una aleación níquel-hierro, la más baja de las cuales  
tiene un contenido de hierro relativamente alto, poseyendo -  
la más alta de ellas un contenido en hierro relativamente -  
25 más bajo, una capa de níquel ligada electroquímicamente a di-  
cha capa de contenido en hierro más bajo y una capa superior  
de cromo o su equivalente, microdiscontinuo, ligada a la ca-  
pa de níquel, cuyo método consiste en:

30 a) opcionalmente depositar una capa de cobre sobre  
dicho artículo.

1            b) depositar una capa de aleación níquel-hierro sobre el sustrato siendo el contenido en hierro de la aleación de aproximadamente 15 a 40% en peso con agitación opcional durante la deposición.

5            c) depositar una capa de aleación níquel-hierro sobre las capas anteriormente depositadas, teniendo un contenido en hierro de aproximadamente 5 a 14% en peso, empleando poca o ninguna agitación durante la deposición.

10           d) depositar, además, opcionalmente, sobre dicha segunda capa de níquel-hierro una capa de níquel con inclusiones en ella.

            e) depositar, además, opcionalmente, una capa de cromo sobre dicha capa de níquel con inclusiones, con lo que la citada capa de cromo se hace microdiscontinua.

15           2. Un método según la reivindicación 1, para electrogalvanizar un artículo que comprende las fases sucesivas de electrodepositar una aleación de níquel-hierro de un contenido relativamente alto de hierro en peso, sobre un sustrato, y a continuación electrodepositar encima capas adicionales de una aleación de níquel-hierro en la que el contenido en hierro, 20 en peso, es relativamente inferior.

25           3. Un método según la reivindicación 1, para electrogalvanizar un artículo, que comprende las fases sucesivas de electrodepositar una aleación de níquel-hierro de un contenido de hierro en peso de 15 a 40% sobre un sustrato, y a continuación electrodepositar sobre dicho sustrato capas adicionales de una aleación de níquel-hierro en la que el contenido de hierro en peso es de aproximadamente 5 a 14 %, o inferior.

30           4. Un método según la reivindicación 1, en el que la capa más inferior expuesta a condiciones de exposición relati-

1 vamente severas, es de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  o más.

5. Un método según la reivindicación 1, en el que la capa más inferior tiene un contenido de hierro de aproximadamente 15 a 40 % en peso.

5 6. Un método según la reivindicación 1, en el que la capa de contenido en hierro relativamente más bajo tiene un contenido en hierro de entre aproximadamente 5 y 14% en peso.

10 7. Un método según la reivindicación 1, en el que la capa más superior del compuesto es de aproximadamente 2,5  $\mu\text{m}$  o más.

8. Un método según la reivindicación 1, en el cual - la capa de níquel tiene unas inclusiones en forma de partículas inorgánicas.

15 9. Un método según la reivindicación 1, en el que dicho sustrato comprende una capa de cobre sobre la cual se deposita la capa más inferior de la aleación níquel-hierro.

10. Un método según la reivindicación 1, en el que la capa microdiscontinua de cromo ligada a la capa de níquel está micro-agrietada.

20 11. Un método según la reivindicación 1, en el que la capa de níquel está micro-agrietada.

12. Un método según la reivindicación 1, en el que se micro-agrieta la capa de níquel cuando se deposita sobre la misma una subsiguiente capa de cromo.

25 13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

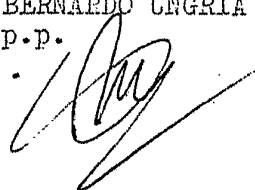
UN METODO PARA ELECTROGALVANIZAR UN ARTICULO.

1            Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

Madrid, 9 de Junio de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



5

10

15

20

25

30