



19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 445.738	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	3-3-76	

PATENTE DE INVENCION

A1 445738 770901 C25C 1/24

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
9147/75	5-3-75	Gran Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA OBTENER UNA ALEACION QUE CONTIENE AL MENOS UNO DE LOS METALES NIQUEL, COBALTO Y HIERRO".

71 SOLICITANTE (S)
INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Thames House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

72 INVENTOR (ES)
Anthony Christopher Hart y William Ronald Wearmouth

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	P.- 62.465
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	PC-5757/SPN/O



La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una aleación.

Es conocida la deposición conjunta de dos o más metales sobre un sustrato por galvanoplastia, ya sea como revestimientos permanentes o como revestimientos que subsiguientemente se retiran del sustrato, tal como piezas de galvanoplastia sobre matriz, para formar una aleación con o sin tratamiento térmico de difusión. Sin embargo, la galvanoplastia está sujeta a restricciones electroquímicas que en el mejor de los casos limitan la composición de la aleación que se puede depositar, o hacen necesario el uso de condiciones de procedimiento comercialmente insatisfactorias, y en el peor de los casos impiden producir ciertas aleaciones como piezas de galvanoplastia sobre matriz, o incluso producirlas en modo alguno por galvanoplastia.

Por ejemplo, aunque se han hecho intentos de producir un depósito de galvanoplastia de aleación de níquel-cromo codepositando níquel y cromo metálicos, no ha resultado posible producir de esta manera depósitos de galvanoplastia comercialmente satisfactorios de aleación de níquel-cromo que contengan cantidades útiles de cromo en la matriz de níquel. Ciertamente, los procedimientos de deposición usados en estos intentos han padecido de defectos que han tendido a hacer a los propios procedimientos inadecuados para uso comercial.

Los autores de la presente invención han hallado ahora que es posible producir una aleación satisfactoria por un procedimiento en el que al menos uno de entre níquel, cobalto y hierro, con o sin molibdeno, wolframio y/o titanio, se codepositan por galvanoplastia con partículas



que incorporan metal en estado químicamente combinado, para formar un revestimiento de galvanoplastia en el que las partículas están presentes en una matriz del níquel, cobalto y/o hierro, con o sin molibdeno, wolframio y/o titanio, y las partículas, que son estables en un ambiente acuoso, pero que se pueden hacer reaccionar para desprender al menos algo del metal incorporado, se hacen reaccionar para desprender al menos algo del metal incorporado en la matriz, formando así una aleación.

Aunque el procedimiento de la invención se destina primordialmente a la producción de aleaciones que son difíciles o incluso imposibles de producir por técnicas usuales de galvanoplastia, es igualmente aplicable, desde luego, a la producción de aleaciones que se pueden producir fácilmente por técnicas usuales de galvanoplastia. Además, el procedimiento de la invención se puede usar para formar revestimientos permanentes de aleación sobre un sustrato, o para formar revestimientos que subsiguientemente se retiran del sustrato, tal como piezas de galvanoplastia sobre matriz, y se ha de considerar que en las referencias a "revestimientos", en toda esta memoria descriptiva, se incluyen las piezas de galvanoplastia sobre matriz que se han retirado del sustrato sobre el que se formaron.

Las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado pueden ser uno más entre carburos, nitruros, boruros o hidruros de cromo, molibdeno, wolframio o titanio, o intermetálicos adecuadamente reactivos.

Además, las partículas reactivas que incorporan metal en estado químicamente combinado se pueden codepositar conjuntamente con partículas que no reaccionan



bajo las condiciones usadas para hacer que reaccionen las partículas reactivas. De esta manera se puede producir una aleación que contiene partículas que constituyen, por ejemplo, un dispersoide de endurecimiento por dispersión. Las partículas reactivas que incorporan metal en estado químicamente combinado se pueden codepositar, alternativa o adicionalmente a las anteriores partículas no reactivas, con partículas metálicas y/o con partículas metálicas revestidas, por ejemplo partículas metálicas revestidas de carbono.

Aunque se ha propuesto en el pasado depositar por galvanoplastia revestimientos constituidos por partículas, que incorporan metal en estado químicamente combinado, en una matriz metálica, para mejorar la dureza y/o resistencia al desgaste del metal de la matriz, tales propuestas solo han dado como resultado la producción de un revestimiento compuesto de partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado en una matriz metálica, y no una aleación. Se cree que la producción de aleación estaba impedida por el uso de partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado no reactivas, o metal o metales que no son correctos, o el uso de condiciones de procedimiento o de proporciones relativas de partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado, y metal de matriz, que evitaban la reacción de las partículas. Por ejemplo, se han codepositado carburo de cromo (Cr_3C_2) y cobalto para formar un revestimiento compuesto de $\text{Co} - \text{Cr}_3\text{C}_2$ con valores iniciales de dureza mejorados, pero no se han usado para formar una aleación.

Preferiblemente, el procedimiento de la



invención se usa para codepositar níquel, o níquel y cobalto, con partículas de carburo de cromo, para formar un revestimiento de níquel-cromo o níquel-cobalto-cromo depositado por galvanoplastia. Ventajosamente, se deben utilizar las partículas de carburo de cromo suficientes para dar al menos 13% de cromo en el revestimiento depositado por galvanoplastia.

Cuando el revestimiento depositado por galvanoplastia contiene partículas de tanto cobalto como cromo, debe ser cobalto menos del 50% en peso de la matriz.

Las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado se pueden hacer reaccionar de cualquier manera adecuada, tal como por calentamiento, por ejemplo en aire, en una atmósfera reductora tal como hidrógeno, o en una atmósfera inerte tal como argon, por ejemplo durante al menos 24 horas, a una temperatura de hasta 1000°C, o incluso hasta 1400°C. El grado de reacción de las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado se puede controlar, por ejemplo, por variación de la temperatura, tiempo y/o atmósfera de tratamiento térmico, para permitir que se desprendan diferentes cantidades deseadas de metal incorporado en las partículas. De esta manera se pueden conseguir diferentes propiedades en los revestimientos depositados por galvanoplastia. Un tratamiento térmico ventajoso es calentar a 1000°C durante 24 horas, y enfriar en aire.

El procedimiento de la invención se puede aplicar electrolíticamente, usando cualquier solución conveniente de chapado electrolítico, tal como una solución de Watts o sulfamato, y se puede usar para formar piezas de



galvanoplastia sobre matriz. Preferiblemente se debe usar una solución acuosa de chapado electrolítico, aunque cuando sea adecuado se puede emplear una solución no acuosa. Ya sea acuosa o no acuosa, la solución usada en el procedimiento según la presente invención se puede deteriorar con el tiempo, y se recomienda que tales soluciones se usen mientras estén recién preparadas, y/o que se tiren y reemplacen frecuentemente por soluciones recientes. Cuando se está preparando una pieza de galvanoplastia sobre matriz por el procedimiento según la invención, las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado se deben hacer reaccionar, por ejemplo por calentamiento, preferiblemente después de haber retirado la pieza de galvanoplastia sobre matriz del sustrato sobre el que se formó.

Las aleaciones preparadas según la invención pueden ser más duras o más blandas, en el estado en que se depositan, que lo sería un revestimiento depositado por galvanoplastia del metal de matriz de la aleación, en el estado en que se deposita, dependiendo del metal o metales concretos que se estén considerando. Sin embargo, sin importar que la aleación, en el estado en que se deposita, sea más dura o más blanda que lo sería el revestimiento depositado por galvanoplastia del metal de matriz solo, en el estado en que se deposita, la aleación conserva su dureza, tras o por calentamiento; en medida mucho mayor que lo hace el metal de matriz solo. Además, tales mejoras de la propiedad de dureza, con las aleaciones preparadas según la invención, se pueden obtener sin afectar indebidamente la aptitud de las aleaciones para formación de piezas por galvanoplastia sobre matriz.



La invención se describirá ahora con referencia a los ejemplos siguientes:

EJEMPLO I

5 En este ejemplo se codepositó carburo de cromo con níquel o con níquel-cobalto. Para ello, muestras de 31,75 milímetros cuadrados de chapa de acero inoxidable tipo 304 (composición nominal 19% de cromo, 10% de níquel, 2% máximo de manganeso, 1% máximo de silicio, 0,08% máximo de carbono, el resto hierro) se chaparon electrofíticamente
10 te en un electrolito normal para níquelado, que contenía en solución acuosa 600 g/l (gramos/litro) de sulfamato de níquel, 10 g/l de cloruro de níquel, 40 g/l de ácido bórico, y cantidades diversas de adiciones de sulfamato de cobalto y carburo de cromo, según se expone en la siguiente Tabla I.
15 Las partículas de carburo de cromo usadas tenían un tamaño nominal de partícula de 2,5 micras.

20

25

30

TABLA I

Revestimiento depositado por galvanoplastia	Cobalto (1) en solución (g/l)	Carburo de cromo suspendido en electrolito (g/l)	Contenido de cobalto (2) según se deposita (% en peso)	Contenido de carbono (2) según se deposita (% en peso)	Contenido de carbono de cromo (2) según se deposita (% en peso)
A	0,03	0	1	0,003	0
1	0,03	300	1	3,05	23,2
B	4,1	0	30	0	0
2	4,25	300	19	2,55	19,1

(1) Como sulfamato de cobalto

(2) Tanto por ciento en peso de los revestimientos totales depositados por galvanoplastia

(3) Deducido del contenido de carbono

13





Los revestimientos depositados por galvanoplastia A, B, 1 y 2, de los que los revestimientos A y B depositados por galvanoplastia estaban fuera de la invención, y los revestimientos 1 y 2 depositados por galvanoplastia se produjeron según la invención, fueron chapados sobre las muestras a una densidad de corriente de 4,3 amperios/decímetro cuadrado (A/dm^2), a una temperatura del baño de 60°C y con un pH del baño de 4,0, en un baño mecánicamente agitado, y se ensayaron para determinar la tensión interna tal como se depositaron. El revestimiento A de níquel depositado por galvanoplastia no se levantó de la muestra de acero inoxidable, lo cual, para un experto en la técnica, es indicación de baja tensión interna que hace al revestimiento A depositado por galvanoplastia adecuado para piezas de galvanoplastia sobre matriz. El revestimiento B de níquel-cobalto depositado por galvanoplastia tenía una tensión interna de tracción grande, tal como se depositó, de $110 N/mm^2$, medida en un contractómetro de espiral, que le hizo inadecuado para galvanoplastia sobre matriz. El gran valor de tensión de tracción apoyó la observación de que el borde del revestimiento B depositado por galvanoplastia se levantó de la muestra de chapa, lo que para un experto en la técnica es indicación de alta tensión de tracción interna en el revestimiento depositado por galvanoplastia. La adición de carburo de cromo en el revestimiento 1 de níquel depositado por galvanoplastia, virtualmente exento de cobalto, y en el revestimiento 2 de níquel-cobalto depositado por galvanoplastia, produjo depósitos que no se levantaron de la muestra, lo que para los expertos en la técnica es indicación de baja tensión interna, haciendo a las composiciones 1 y 2 de



galvanoplastia de la invención, adecuadas para formación de
piezas de galvanoplastia sobre matriz. Esto es contrario a
la antes mencionada técnica propuesta de codeposición de
cobalto-carburo de cromo, que era inadecuada para galvano-
5 plastia sobre matriz debido a la fragilidad generada en el
depósito de galvanoplastia.

Los revestimientos 1 y 2 depositados por
galvanoplastia se separaron luego de las muestras de acero
inoxidable y se analizaron, antes y después de calentar, pa-
10 ra establecer el contenido de carbono, para determinar el
tanto por ciento en peso de incorporación de cromo en la ma-
triz de níquel del revestimiento 1 depositado por galvano-
plastia, y en la matriz de níquel-cobalto del revestimiento
2 depositado por galvanoplastia, con los resultados que se
15 muestran en la siguiente Tabla II.

20

25

30



TABLA II

Revestimiento depositado por galvanoplastia	Según se depositó				Tras calentamiento en hidrógeno durante 24 horas a 1000°C			Tras calentamiento en argón durante 24 horas a 1000°C		
	Contenido de cromo (% en peso) (4)	Contenido de cobalto (% en peso) (4)	Contenido de carbono (% en peso) (5)	Contenido de cromo (% en peso) (4)	Contenido de cobalto (% en peso) (4)	Contenido de carbono (% en peso) (5)	Contenido de cromo (% en peso) (4)	Contenido de cobalto (% en peso) (4)	Contenido de carbono (% en peso) (5)	
1	0	aprox. 1,0	3,05	22	aprox. 1,0	0,023	11	aprox. 1,0	2,26	
2	0	18 - 19	2,55	21	18 - 19	<0,002	13 - 14	18 - 19	0,86	

(4) Determinado por microanálisis con sonda electrónica, como tanto por ciento en peso de la matriz.

(5) Determinado en una muestra macroscópica, por combustión, y medido como tanto por ciento en peso del total.



Por los resultados de la Tabla II se puede ver que el calentamiento en hidrógeno, una atmósfera reductora, y en argon, una atmósfera inerte, tuvo como resultado la introducción de una cantidad considerable de cromo metálico en la matriz de níquel del revestimiento 1 depositado por galvanoplastia, y en la matriz de níquel-cobalto del revestimiento 2 depositado por galvanoplastia. Esto es contrario al antes mencionado depósito de galvanoplastia conocido, de cobalto-carburo de cromo, en el que, por calentamiento, hubo más formación de carburo sin introducción de cromo metálico en la matriz de cobalto.

Como también se puede ver en la Tabla II, el tratamiento térmico en atmósfera reductora eliminó más carbono del revestimiento depositado por galvanoplastia, e introdujo más cromo, que el tratamiento en atmósfera inerte. También se puede ver en la Tabla II una comparación del efecto del tratamiento térmico en atmósfera inerte o reductora sobre los contenidos de cromo y carbono.

Los revestimientos A y 3 depositados por galvanoplastia se retiraron luego de las muestras de acero inoxidable y, junto con los revestimientos 1 y 2 depositados por galvanoplastia, ya retirados de las muestras, se ensayaron para determinar la dureza según se habían depositado, y la dureza tras calentar en diversas atmósferas durante tiempos diversos, como se muestra en la Tabla III. Los valores de dureza en la Tabla III se midieron en la escala de dureza Vickers, usando un peso de 1 kilogramo.

5

10

15

20

25

30



TABLA III

Revestimiento depositado por galvanoplastia	Dureza según se depositó (DV)	Dureza tras 24 horas a 1000°C en hidrógeno (DV)	Dureza tras 24 horas a 1000°C en argón (DV)
A	249	55	54
1	445	223	264
B	405	60	56
2	397	215	213

Se puede ver por consideración de los resultados de la Tabla III que el revestimiento A de níquel depositado por galvanoplastia tenía una dureza relativamente pequeña según se depositó, igual a 249 DV, que no se conservó por calentamiento. El revestimiento B de níquel-cobalto depositado por galvanoplastia tenía una dureza, según se depositó, de 405 DV, que era considerablemente mayor que la del revestimiento A depositado por galvanoplastia, lo que muestra el efecto beneficioso del cobalto, pero esta dureza de 405 DV no se conservó por calentamiento. Los valores de dureza, en el estado en que se depositaron, de los revestimientos 1 y 2 depositados por galvanoplastia, fueron muy similares al del revestimiento B de níquel-cobalto depositado por galvanoplastia, y mayores que el del revestimiento A de níquel depositado por galvanoplastia, salvo en que el revestimiento 1 depositado por galvanoplastia, virtualmente exento de cobalto, tenía una dureza mayor, según se depositó, que la del revestimiento B de níquel-cobalto depositado por galvanoplastia, y una dureza, según se depositó, mucho mayor que la del



revestimiento A de níquel depositado por galvanoplastia.

En general, la cantidad de cobalto que se puede incorporar con el níquel en un revestimiento depositado por galvanoplastia está limitada por el hecho de que el deseable aumento de dureza resultante de aumentar el contenido de cobalto está acompañado por un aumento indeseable de la tensión interna, en el estado en que se depositó. La reducción aparente de la tensión interna en el estado en que se depositó, por codeposición de carburo de cromo, debe permitir, en un revestimiento de níquel-cobalto depositado por galvanoplastia, que se incorpore una cantidad de cobalto mayor antes de que aumente la tensión interna, permitiendo así conseguir una dureza mayor a tensión interna baja o cero.

Otra indicación del efecto del tratamiento en atmósfera inerte o reductora sobre la introducción de cromo en la matriz de los revestimientos 1 y 2 aplicados por galvanoplastia, según la invención, se obtuvo observando los valores de dureza cuando las partículas de carburo de cromo en los revestimientos 1 y 2 depositados por galvanoplastia se hicieron reaccionar según la invención, por calentamiento en hidrógeno o argon durante 24 horas a 1000°C, seguido por enfriamiento en aire. Los valores de dureza, y por tanto la resistencia mecánica y posiblemente la resistencia al desgaste, por calentamiento de los revestimientos 1 y 2 depositados por galvanoplastia, se conservaron en medida considerablemente mayor que la que tuvo lugar con el revestimiento B de níquel depositado por galvanoplastia, cuando se calentó de la misma manera, como se puede ver por los resultados de la Tabla III.



La comparación de los resultados para los revestimientos B y 2 depositados por galvanoplastia, en las Tablas I, II y III, muestra que la codeposición de carburo de cromo con níquel-cobalto dió, tras calentamiento, un grado mayor de dureza conservada. Como se puede ver por los resultados de la Tabla II para el revestimiento 2 depositado por galvanoplastia, esta conservación perfeccionada de la dureza en o después de un calentamiento parece ser efecto de la introducción de cromo metálico en la matriz de níquel-cobalto, como consecuencia de la reacción de las partículas de carburo de cromo cuando se calentó el revestimiento depositado por galvanoplastia.

Una comparación similar de los resultados para los revestimientos A y 1 depositados por galvanoplastia, en las Tablas I, II y III, muestra que la codeposición de carburo de cromo con níquel dió, tras calentamiento para hacer reaccionar las partículas de carburo de cromo e introducir cromo metálico en la matriz de níquel, un grado de conservación de la dureza mayor que el mostrado por el revestimiento A de níquel, exento de carburo de cromo, depositado por galvanoplastia. Sin embargo, cuando el depósito de galvanoplastia de cobalto-carburo de cromo, producido según la propuesta antes mencionada, se calentó a temperaturas de hasta 1000°C, hubo un aumento de dureza desde el valor de 465 DV, según se depositó, hasta un valor de 600 DV resultante de más formación de carburo sin introducción de cromo metálico en la matriz de cobalto, en vez de la reducción de los efectos de dureza y aleación producida por calentamiento de los revestimientos 1 y 2 depositados por galvanoplastia según la presente invención.



EJEMPLO 2

En este ejemplo, revestimientos 3 a 11 depositados por galvanoplastia, según la invención, se prepararon y ensayaron de la manera expuesta en el Ejemplo 1, mostrándose los resultados de contenido de carbono en la siguiente Tabla IV, y mostrándose en la Tabla V el análisis de la matriz y los resultados de dureza, antes y después de calentar.

5

10

15

20

25

30



TABLA IV

Revesti- miento de- positado por galva- noplastia	Matriz	Adición de partículas	Contenido de partí- culas sus- pendidas en el elec- trodo	Cobalto en solu- ción (g/l)	Hierro en solución (g/l)	% de carbono (5)		
						Según se deposi- tó	Tras 24 horas a 1000°C en hidrógeno	Tras 24 horas a 1000°C en argon
3	níquel	wolframio/ carburo de titanio	300	0,03	0	1,8	0,05	1,5
4	níquel- cobalto	wolframio/ carburo de titanio	300	5,12	0	2,0	0,195	1,8
5	níquel- hierro	carburo de cromo	300	0	2,0	2,9	N.D.	0,97
6	níquel- hierro	carburo de cromo	300	0	2,0	3,4	0,78	N.D.
7	níquel	carburo de wolframio	300	0,03	0	1,0	0,037	0,72
8	níquel- cobalto	carburo de wolframio	300	4,15	0	0,445	0,034	0,165

TABLA IV (Continuación)

Revesti- miento de positado por galva noplastia	Matriz	Adición de partículas	Contenido de partí- culas sus- pendidas en el elec- trolito	Cobalto en solu- ción (g/l)	Hierro en solución (g/l)	% de carbono (5)		
						Según se depositó	Tras 24 horas a 1000°C en hidrógeno	Tras 24 horas a 1000°C en argon
9	níquel	carburo de molibdeno	25	0,03	0	0,112	0,002	0,044
10	níquel- cobalto	carburo de molibdeno	25	4,02	0	0,087	0,005	0,006
11	níquel- molibde- no	carburo de cromo	300	0	0	1,9	0,027	N.D.

(5) Determinado en una muestra macroscópica por combustión, y medido como tanto por ciento en peso del total.

N.D. = no disponible





TABLA V

Revesti- miento de- positado por galva- noplastia	Análisis de la matriz según se depositó (% en peso) (6)					Dureza según se de- positó (DV)	Análisis de la matriz tras 24 horas a 1000°C en hidró- geno (% en peso) (6)					Dureza tras 24 horas a 1000°C en hi- drógeno (DV)
	Cr	Mo	Fe	Ti	W		Cr	Mo	Fe	Ti	W	
3	0	0	0	0	0	521	0	0	1,5-4	4,5	198	217
4	0	0	0	0	0	578	0	0	1-2	4,5	196	212
5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	590	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	333
6	0	0	20	0	0	590	16-17	0	0	0	332	N.D.
7	0	0	0	0	0	400	0	0	0	8-14	132	71
8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	395	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	390	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	76	75
10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	548	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	92	N.D.
11	0	10-14	0	0	0	N.D.	3	6	0	0	N.D.	N.D.

N.D. = no disponible
(6) - el resto Ni



Se puede ver por los resultados de la Tabla IV que en cada caso el contenido de carbono en los revestimientos 3 a 11 depositados por galvanoplastia se redujo desde el valor en estado según se depositó, por calentamiento a 1000°C durante 24 horas en hidrógeno o en argon. En general, el calentamiento en hidrógeno eliminó más carbono que el calentamiento en argon. Como lo muestran los resultados de la Tabla V, respecto al calentamiento en hidrógeno, esta reducción del contenido de carbono estaba asociada con una correspondiente introducción de metal de las partículas que habían reaccionado en la matriz del revestimiento depositado por galvanoplastia, junto con una correspondiente reducción, pero no pérdida completa, de dureza. Como el calentamiento en argon eliminó en general de los revestimientos depositados por galvanoplastia menos carbono que el calentamiento en hidrógeno, es probable que el calentamiento en argon produjo menos reacción de las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado, y por tanto menos incorporación de metal en la matriz de revestimiento, que el calentamiento en hidrógeno. De todas formas, los valores de dureza tras calentamiento durante 24 horas a 1000°C en hidrógeno o argon no fueron muy diferentes.

Comparando los resultados de dureza del revestimiento A de níquel depositado por galvanoplastia exento de partículas, de la Tabla III, con los resultados de dureza de los revestimientos 3, 7 y 9 depositados por galvanoplastia, de la Tabla V, se puede ver que, en general, la introducción de las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado, en la matriz de níquel, tuvo como resultado una dureza mayor en el estado según se depositó,



5 y un grado mayor de dureza conservada tras reacción por calentamiento. Generalmente se puede observar un efecto similar cuando se comparan los resultados de dureza del revestimiento B de níquel-cobalto depositado por galvanoplastia, exento de partículas, de la Tabla III, con los resultados de dureza de los revestimientos 4, 8 y 10 depositados por galvanoplastia, de la Tabla V. También parecería, por comparación de los resultados de dureza de los revestimientos 3, 4, 7, 8, 9 y 10 depositados por galvanoplastia, que la matriz de níquel-cobalto se beneficiaría, por introducción de las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado, en medida ligeramente mayor que la matriz de níquel.

10 El procedimiento de la presente invención, se puede usar para revestir sustratos con un revestimiento de aleación, por ejemplo para fines de resistencia perfeccionada al desgaste o a la corrosión. Para ello se puede usar para revestir o formar por galvanoplastia sobre matriz moldes y troqueles tales como, por ejemplo, troqueles de colada en troquel, o para revestir tubos de recalentador. En el siguiente Ejemplo 3 se dan ejemplos del procedimiento de la presente invención aplicado al revestimiento de sustratos con una aleación.

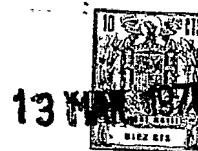
EJEMPLO 3

15 En este ejemplo se prepararon revestimientos depositados por galvanoplastia, según la invención, sobre muestras de acero al carbono y acero inoxidable tipo 304, de 31,75 milímetros cuadrados, de la manera expuesta en el Ejemplo 1, usando un electrolito exento de cobalto que contenía 300 g/l de carburo de cromo suspendido en

20

25

30



el electrolito. Para asegurar la buena adherencia del revestimiento al sustrato, la muestra de acero al carbono, antes de la deposición por galvanoplastia, se limpió electrolíticamente, se sumergió en ácido clorhídrico al 10% y se enjuagó. Análogamente, la muestra de acero inoxidable, antes de la deposición por galvanoplastia, se limpió electrolíticamente, se electrolizó catódicamente en una solución que contenía 200 g/l de cloruro de níquel y 70 ml/l de ácido clorhídrico durante 5 minutos a 2 A/dm^2 , y se enjuagó.

Las dos muestras revestidas según la invención se trataron térmicamente a 1000°C durante 24 horas, en hidrógeno, para hacer reaccionar las partículas de carburo de cromo incorporadas. Por análisis con sonda electrónica, se halló luego que el revestimiento sobre el sustrato de acero al carbono contenía 14% de cromo, y luego se halló que el revestimiento sobre la muestra de acero inoxidable contenía 18% de cromo. La metalografía óptica de las dos muestras revestidas no mostró luego nada de partículas de carburo sin reaccionar en los revestimientos.

El procedimiento se puede usar también para formar por galvanoplastia en matriz otros componentes, por ejemplo en una aleación de níquel cromo, con una conservación mejorada de la dureza ante calentamiento, para usos en los que se requieren buenas propiedades a alta temperatura y/o buenas propiedades de resistencia a la corrosión. Otros ejemplos de tales componentes son herramientas de prensa, modelos de fundición, placas y cilindros de imprimir, bandas de corte de diamante, hoja, por ejemplo para aislamiento térmico ó para uso en pilas, espejos, cinta, por ejemplo cinta para soldar con cobre o cinta de resistencia, guías

1 de onda, cambiadores de calor, filtros, piezas de motores aéreos, tal
como tubos de llama, y álabes de turbinas de gas.

5

REIVINDICACIONES

10

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:

15

1ª.- Procedimiento mejorado para obtener una aleación que contiene al menos uno de los metales níquel, cobalto y hierro, en el que al menos uno de entre níquel, cobalto y hierro, con o sin molibdeno, wolframio y/o titanio, se deposita por galvanoplastia con partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado, para formar un revestimiento depositado por galvanoplastia en el que las partículas están presentes en una matriz del níquel, cobalto y/o hierro, con o sin molibdeno, wolframio y/o titanio, y las partículas, que son estables en un ambiente acuoso, pero que se pueden hacer reacciones para desprender al menos algo del metal incorporado, se hacen reaccionar para desprender al menos algo del metal incorporado, en la matriz, formando así una aleación.

20

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado que se emplean son uno o más de los carburos, nitruros, boruros o hidruros de cromo, molibdeno, wolframio o titanio, o un compuesto intermetálico ade-

30

1 cuadamente reactivo.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a o reivindicación 2^a, donde las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado son partículas de carburo de cromo que se depositan por galvanoplastia con níquel o níquel y cobalto.

5 4^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, donde las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado se codepositan conjuntamente con partículas que no reaccionan cuando se hacen reaccionar las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado.

10 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, donde las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado se codepositen con partículas de metal y/o con partículas de metal revestidas.

15 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, donde el revestimiento depositado por galvanoplastia se calienta para hacer reaccionar las partículas que incorporan metal en estado químicamente combinado.

20 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, donde el calentamiento se efectúa en aire, en una atmósfera reductora o en una atmósfera inerte.

8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, donde el calentamiento se efectúa en una atmósfera reductora de hidrógeno.

25 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, donde el calentamiento se efectúa en una atmósfera inerte de argón.

10^a.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6^a a 9^a, donde el calentamiento se efectúa durante al menos 24 horas, a una temperatura de hasta 1400°C.

30 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10^a, donde el calentamiento se efectúa durante 24 horas, a una temperatura de 1000°C,

1 seguido por enfriamiento en aire.

12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 11ª, donde el calentamiento se efectúa tras haber separado el revestimiento de un sustrato sobre el que se deposita por galvanoplastia.

13ª.- Procedimiento mejorado para obtener una aleación que contiene al menos uno de los metales níquel, cobalto y hierro.

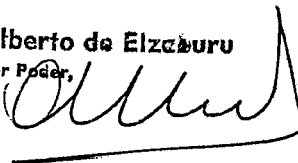
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 12. MAY 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.



15

20

25


MLJ