



10 ES	11 NUMERO 450.677	10 A I
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 13-8-76	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO 75 25 178			22 FECHA 13 de agosto de 1.975			23 PAIS Francia.		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			61 CLASIFICACION INTERNACIONAL B22D;C25D			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
44 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR GRANALLA DE FERRO-NIQUEL PARA LA GALVANOPLASTIA.								
71 SOLICITANTE (S) SOCIETE METALLURGIQUE LE NIQUEL-SLN.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1 Boulevard de Vaugirard, 75751 PARIS CEDEX 15, Francia.								
75 INVENTOR (ES)								
73 TITULAR (ES)								
72 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO								

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para fabricar granallas de ferro-niquel para la galvanoplastia; más particularmente se refiere a la utilización de adyuvantes de graneado a introducir en el baño de aleación fundida a partir del cual son fabricadas las granallas de ferro-niquel.

5.

Tal como se describe en una solicitud de patente francesa depositada por la entidad solicitante el mismo día que la presente solicitud, la utilización como ánodos solubles de cestillos anódicos revestidos de granalla de ferro-niquel, constituye un progreso considerable en la industria del niquelado.

10.

Sin embargo, aunque las técnicas de fabricación de granalla sean perfectamente conocidas, el caso particular de la fabricación de granallas de ferro-niquel ha sido hasta el presente poco estudiado; ésta es la razón por la que ha sido necesario poner a punto un nuevo procedimiento para fabricar granallas de ferro-niquel, y más particularmente encontrar un adyuvante de graneado adecuado.

15.

Estas granallas deben responder a un cierto número de exigencias muy precisas, deben ser de manipulación fácil, es decir poseer una excelente colabilidad no rodando a la vez como pueden hacerlo las bolas perfectamente esféricas. De otro lado, deben tener una gran densidad aparente, densidad que permite la resolución más fácil de problemas de almacenamiento y un mejor llenado de los cestillos. En razón de su empleo, estas granallas deben tener una homogeneidad química y estructural lo más grande posible; la homogeneidad química es necesaria para asegurar una composición constante del electrolito, mientras que la homogeneidad estructural permite evitar una disolución anódica según líneas de ataque preferente; así pues, una disolución según las líneas de unión de granos puede traer consigo un descarnado de estos últimos y su caída, en forma de lodos, antes de la disolución to-

20.

25

30.

tal. Los ejemplos 1 a 3 son una buena ilustración de los inconvenientes aportados por granallas que poseen heterogeneidades estructurales importantes.

5. Es preciso indicar por último que el grado de impurezas debe ser lo más reducido posible; una distinción se impone sin embargo entre dos tipos de impurezas, aquellas que, como el silicio, se transforman en partículas insolubles y se encuentran en forma de lodos en el fondo de las cubas de electrolisis o de los sacos anódicos cuando la instalación está aquí equipada, y 10. aquellas impurezas que, como el manganeso, se disuelven y se acumulan en el electrolito perturbando así el buen funcionamiento de la instalación. Si el primer tipo de impureza es tolerable, el segundo debe reducirse al mínimo estricto.

15. Esta es la razón por la que una de las finalidades de la invención es procurar un procedimiento de fabricación de granallas de ferro-niquel que tenga una buena coabilidad y una gran densidad aparente.

20. Otra finalidad de la invención es procurar un procedimiento de fabricación de granallas de ferro-niquel homogénea tanto desde el punto de vista químico como desde el punto de vista estructural.

Otro objetivo de la invención es poner a disposición de la industria del niquelado granallas de ferro-niquel perfectamente adaptadas.

25. Según la invención, estas finalidades y otras que se pondrán de manifiesto a continuación, se logran por medio del procedimiento descrito a continuación.

30. Este procedimiento para fabricar granallas de ferro-niquel para galvanoplastia, por un método de graneado al agua, se caracteriza porque se añade un adyuvante de graneado que con-

tiene silicio al baño de aleación fundida de partida.

5. El adyuvante de graneado puede contener, además del silicio, carbono y manganeso; este último presenta sin embargo el inconveniente mayor de acumularse en el electrolito y no puede añadirse más que en pequeñísimas cantidades.

Por razones de orden práctico, el silicio se introduce preferentemente en el baño de aleación fundida en forma de ferro-silicio.

10. La elección de la cantidad de silicio a introducir debe ser un compromiso entre dos imperativos contradictorios, de un lado conseguir granallas de forma y de homogeneidad química y estructural convenientes, lo que conduce a elevar el grado de silicio, y de otro lado reducir al máximo los lodos debidos al silicio.

15. El compromiso preferido consiste en añadir una cantidad de silicio tal de la proporción final en silicio de las granallas de ferro-niquel esté comprendida entre 0,1 y 0,5%.

20. El procedimiento de graneado al agua utilizado después de la adición de silicio o de carbono puede ser cualquier procedimiento de graneado al agua conocido para otros metales diferentes del ferro-niquel. Se puede citar, entre los procedimientos que más convienen aquel que consiste en hacer pasar un filete de metal fundido a través de un cestillo de fondo perforado y eventualmente el grado, o bien a través de un cestillo que funciona por desbordamiento.

25. Igualmente se puede citar el procedimiento donde se dispersa el ferro de metal sobre una placa horizontal tal como se describe en la solicitud de patente alemana publicada antes del examen con el número 2.211.682. Todos estos procedimientos deberán sufrir una puesta a punto para que sean convenientes al ferro-niquel.
30. Las granallas obtenidas son de forma sensiblemente

5. esférica y tienen una densidad aparente del orden de 4 a 5. El diámetro medio de las granallas de ferro-niquel debe por tanto ser, tanto como se pueda, superior a las dimensiones de las mallas de los cestillos. De un modo general, tienen un diámetro medio del orden de 1 cm aproximadamente, siendo este último valor únicamente dado a modo indicativo puesto que es muy difícil de determinar un diámetro tratándose de una granalla que no es perfectamente esférica.

10. La homogeneidad estructura y química obtenida por el procedimiento según la invención es satisfactoria y se podrá en los ejemplos hacer notar la diferencia que existe, desde este punto de vista, entre las granallas fabricadas con ayuda de adyuvantes de graneado cualesquiera y las granallas fabricadas según la invención.

15. El ferro-niquel de partida puede prepararse mezclando en proporciones convenientes uno o varios ferro-niqueles, tal como, por ejemplo, las arandelas producidas en la fabrica del Havre de la sociedad denominada "Société métallurgique le nickel - S.L.N.". Puede también prepararse por un convertido preciso de los ferro-niqueles brutos de modo a llevar la relación hierro/niquel al valor deseado; está perfectamente claro que los ejemplos de preparación de ferro-niquel enunciados más arriba no son en modo alguno exhaustivos.

20. En lo que concierne a la técnica de electro-deposición se podrá hacer referencia a la solicitud de patente francesa que se refiere a un "nuevo procedimiento para la electro-deposición de aleación hierro-niquel" y depositada el mismo día que la presente solicitud por la entidad solicitante. Igualmente se podrá consultar las patentes U.S.A nº 3.795.591, 3.806.429 y 3.812.566 así como la patente francesa nº 2.226.479.

30.

Los ejemplos no limitativos siguientes tienen como finalidad indicar a los especialistas como juzgar la importancia de la misión de los adyuvantes de granado y determinar fácilmente las condiciones operatorias que son convenientes de utilizar para la producción de granallas en cada caso particular. Los ejemplos 1 a 3 muestran los inconvenientes de las granallas que no son hechas según la invención.

Los porcentajes indicados están expresados en peso.

Ejemplo 1:

10. Granallas de ferro-niquel a 77% que a continuación se denominará FN 77 de niquel han sido preparadas a partir de un baño líquido adicionado de aluminio y de magnesio (cantidad introducida Al = 0,1% y Mg = 0,1%, introducidos en forma de aleación NiMg a 17,2% de Mg).

15. Estas granallas han sido fabricadas por medio de un cestillo perforado de orificios de 4 mm de diámetro.

Las condiciones operatorias eran las siguientes:

- temperatura del metal líquido: 1600°C.

- altura de caída en el agua: 0,50 m.

20. El análisis químico de las granallas ha dado los resultados siguientes:

Ni = 77,2%

Fe = 21,9%

Co = 0,38%

25. Si = 0,008%

Mn = 0,007%

O = 0,002%

Mg = 0,0002%

Al = 0,004%

30. Las características físicas eran las siguientes:

- forma pseudo-esférica;

- densidad aparente no comprimida = 5;
- colabilidad (determinada midiendo el tiempo empleado por 10 Kg de producto para fluir a través de un orificio de diámetro 30 mm): = 11 segundos.

5. - repartición granulométrica:
granallas ϕ > 10 mm = 3,4%
8 < ϕ < 10 mm = 18,4%
5 < ϕ < 10 mm = 49 %
2,5 < ϕ < 5 mm = 29,2%

10. Ensayos de disolución han sido efectuados en cuba de 12 litros en un baño cuya composición es dada a continuación:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 75 g/l

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 75 g/l

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 10 g/l

15. H_3BO_3 = 45 g/l

Productos comercializados por la sociedad denominada "Udylite":

Abrillantadores FN 1 = 25 cm³/l

FN 2 = 2,5 cm³/l

20. 84 = 18 cm³/l

Estabilizante NF = 25 g/l

Agente humectante 62A = 1 cm³/l

Condiciones operativas

25. - densidad de corriente anódica 10 A/dm².
- pH = 3,7
- temperatura = 60°C.
- duración del ensayo 235 horas. (8694 Ah).

Resultados

30. Después de 83 horas de funcionamiento que corresponden a una cantidad de corriente de 3082 Ah se encuentra un resi-

- duo en los cestillos y sacos anódicos constituidos de granos metálicos que proceden de una descohesión de las granallas. La cantidad de residuo corresponde al 4,4% del peso de granallas consumidas. Al final del ensayo (después de 8694 Ah) el grado de residuo era de 5,2%. El rendimiento farádico anódico es próximo de 1.
- 5.

Ejemplo 2

- Las mismas granallas que en el ejemplo 1 han sido ensayadas en el mismo tipo de baño, pero con una densidad de corriente anódica de 3,8 A/dm² durante 432 h que corresponden a una cantidad de corriente de 3247 Ah. El grado de residuo es entonces de 13% y su análisis químico da proporciones en níquel y en hierro próximas de las de las granallas de partida.
- 10.

- Al final del ensayo la concentración en aluminio del baño pasa de 4 a 13 mg/l, sin por ello haber perturbado la deposición.
- 15.

Ejemplo 3

- Otras granallas de FN 77 han sido preparadas por la misma técnica pero aumentando la concentración en aluminio y en magnesio.
- 20.

Las condiciones operatorias han sido las mismas que las indicadas en el ejemplo 1.

Las granallas obtenidas tienen sensiblemente las mismas propiedades físicas que las descritas en los ejemplos 1 y 2.

25. El análisis químico de los granulados ha dado los resultados siguientes:

	Ni = 77,05%
	Co = 0,50%
	Si = 0,008%
30.	Mn = 0,013%

- C = 0,004%
- Al = 0,015%
- Mg = 0,002%
- Fe = complemento

5. Las granallas han sido ensayadas en el mismo tipo de baño que en los ejemplos anteriores con una densidad de corriente anódica de 2,7 A/dm² durante 132 h que corresponde a una cantidad de corriente de 10044 Ah.

10. El grado de residuo recogido en los cestillos es entonces de 15,6%.

Un estudio micrográfico ha mostrado la falta de homogeneidad estructural de las granallas; las micrografías revelan la presencia de microfisuras que están en número suficientemente importante para ocasionar una descohesión de los granos durante la disolución anódica o por aplastamiento mecánico.

Ejemplo 4

Otro lote de granallas ha sido preparado a partir de un baño de aleación adicionado de silicio y de manganeso.

20. La técnica empleada para obtener granallas citadas en este ejemplo consiste en dispersar el chorro de metal líquido inicial sobre una placa horizontal dispuesta a 0,50 m del orificio de colada y a 0,50 m del nivel del agua.

La temperatura del metal líquido en el momento de la colada es de 1580°C.

25. El análisis químico de estas granallas ha dado los resultados siguientes:

- Ni + Co = 73,6 %
- Mn = 0,27%
- Si = 0,16%
- C = 0,020%

30.

Fe = complemento a 100.

5. Las granallas son mucho más compactas y resistentes mecánicamente y no presentan microfisuras como las granallas de los ejemplos 1 a 3. Su resistencia mecánica es excelente y, contrariamente a las granallas citadas en los ejemplos anteriores, no se desmoronan y resisten al aplastamiento.

Estas granallas han sido ensayadas en el mismo tipo de baño que en los ejemplos anteriores con una densidad de corriente anódica de $2,5 \text{ A/dm}^2$ durante 375 h es decir 645 Ah.

10. El residuo obtenido es muy pequeño (no medible) y está constituido por un lodo negruzco que contiene silicio.

La concentración en manganeso del electrolito ha pasado de $0,028 \text{ g/l}$ a $0,162 \text{ g/l}$ al final del ensayo.

15. La utilización en galvanoplastia de dichas granallas impone muy frecuentes cambios de electrolito en razón del enriquecimiento en manganeso del baño, por este motivo su empleo, aunque técnicamente posible, es difícil y económicamente poco rentable.

Ejemplo 5

20. Otro lote de granallas ha sido preparado según la misma técnica que en el ejemplo 4 a partir de un baño adicionado de silicio introducido en forma de ferro-silicio (Silicio introducido = 0,5%) y de carbono.

25. Las granallas obtenidas tienen una forma geométrica pseudo-esférica y son compactas y resistentes.

La densidad aparente no comprimida es de 4,2 y la repartición granulométrica es la siguiente.

30.

Granallas	$10 \text{ mm} < \phi < 20 \text{ mm}$	=	39%
	$5 \text{ mm} < \phi < 10 \text{ mm}$	=	53%
	$\phi < 5 \text{ mm}$	=	8%

El análisis químico de estas granallas ha dado los resultados siguientes:

5.

Ni + Co	=	76,85%
Co	=	1,25%
Si	=	0,20%
C	=	0,17%
Mn	<	0,05%
Fe	=	complemento

10. Ensayadas con una densidad de corriente de 2,4 A/dm² en el mismo tipo de baño que en los ejemplos anteriores, no se comprueba más que un residuo íntimo al cabo de 200 h de funcionamiento.

Ejemplo 6

15. Otro lote de granallas ha sido fabricado a partir de un baño de aleación adicionado de silicio y de carbono según la técnica ya descrita en los ejemplos 4 y 5.

El análisis químico ha dado los resultados siguientes:

20.

Ni	=	76 %
Co	=	0,50%
Si	=	0,35%
C	=	0,10%
Mn	=	0,05%
Fe	=	complemento

25. El ensayo de disolución ha sido realizado en una cuba de 100 litros en un baño que tiene la composición siguiente: en g/l

30.

NiSO ₄ , 6H ₂ O	=	105
NiCl ₂ , 6H ₂ O	=	60
Fe SO ₄ , 7H ₂ O	=	10



Abrillantadores idénticos a los utilizados en los ensayos 1, 2, 3, 4.

5. Estabilizante comercializados por la Sociedad denominada "UdyLite":

La densidad de corriente anódica es de 3 A/dm² y la duración del ensayo ha sido 330 h que corresponde a una cantidad de corriente de 5100 Ah.

10. Al final del ensayo el grado de residuo no era más que de 0,2% con respecto a la cantidad de granallas consumidas.

Los cortes micrográficos de las granallas ensayadas en los ejemplos 4 a 6, ponen de manifiesto que la estructura es homogénea y no presenta fisuras intergranulares.

15. Está perfectamente claro para el experto que los grados de lodos obtenidos en los ejemplos 2 y 3 son tanto más inaceptables cuanto corresponden a una pérdida importante en materias primas.

20. Los ejemplos 5 y 6 muestran la perfecta adaptación a la galvanoplastia de las granallas obtenidas por el procedimiento según la invención.

25. Aunque estos últimos ejemplos se refieren a ferro-niqueles cuya proporción en níquel está situada aproximadamente en 77%, es evidente para los especialistas del graneado que esta información es fácilmente transportable a granallas de proporción en níquel + cobalto que pueden variar de 0 a 90%.

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para fabricar granalla de ferro-niquel para la galvanoplastia, por graneado al agua, caracterizado porque se añade un adyuvante de graneado que contiene silicio al baño de aleación fundido inicial.

2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el adyuvante de graneado contiene igualmente carbono.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el silicio es añadido al baño de aleación fundida en forma de ferro-silicio.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la proporción final en silicio de las granallas está comprendida entre 0,1 y 0,5%.

15. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de las granallas en niquel está comprendida entre 20 y 90%.

20. 6.- Procedimiento para fabricar granalla de ferro-niquel para la galvanoplastia, tal y como queda sustancialmente descrita en la presente Memoria.

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

Madrid, OCT. 1976

SOCIETE METALLURGIQUE LE NICKEL-SLN.

25.

L. GOMEZ ACEBO y Cia.
Ingenieros