



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑬ A 1
	⑫ 450.678	
	⑭ FECHA DE PRESENTACION	
	⑮ 13-8-76	

PATENTE DE INVENCION

⑯ PRIORIDADES:		
⑰ NUMERO	⑱ FECHA	⑲ PAIS
75 25 177	13 de agosto de 1.975	Francia.
⑳ FECHA DE PUBLICIDAD	㉑ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉒ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D	
㉓ TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTRO-DEPOSICION DE CAPAS DE ALEACIONES HIERRO-NIQUEL.		
㉔ SOLICITANTE (S)		
SOCIETE METALLURGIQUE LE NICKEL -SIN.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1 Boulevard de Vaugirard. 75751 PARIS CEDEX 16, Francia.		
㉕ INVENTOR (ES)		
㉖ TITULAR (ES)		
㉗ REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

-1-

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la electro-deposición de aleaciones hierro-níquel y más particularmente se refiere al empleo de ánodos solubles en ferro-níquel.

5. Hasta estos últimos años, el níquelado ha consistido únicamente en recubrir las piezas de una capa de níquel puro. Recientemente han aparecido en la industria del níquelado nuevas técnicas según las cuales el níquel es parcialmente sustituido por hierro. Se depositan por tanto aleaciones hierro-níquel en proporción de hierro que puede alcanzar el 40%, permitiendo la sustitución de un metal caro, el níquel, por un metal netamente menos caro, disminuir bastante el precio de costo del níquelado. Estos procedimientos, que son descritos en las patentes USA nº 3.795.591, 3.806.429 y 3.812.566, así como en la patente francesa nº 2.226.479 se refieren esencialmente a la sustitución, en el procedimiento clásico, del ánodo soluble en níquel puro por dos ánodos respectivamente en hierro y en níquel. Sin embargo, la utilización de dos materiales anódicos diferentes presenta un gran número de inconvenientes. Entre estos se puede citar el doble problema de aprovisionamiento y de almacenamiento, de manipulación durante la renovación de los ánodos y la dificultad de encontrar en el mercado un material adaptado a la galvanoplastia.
- 10.
- 15.
- 20.

- Además, las materias primas utilizadas para este procedimiento deben ser productos de gran pureza tales como por ejemplo hierro ARMCO con menos de 0,15% de impurezas y níquel electrónico. Se ha observado, por ejemplo que la presencia de carbono podría ser perjudicial en el ánodo de níquel.
- 25.

- Para tener capas homogéneas es preciso que la composición del baño y más particularmente la relación hierro/níquel no varíe durante la electrolisis que ocasiona el depósito
- 30.

de la capa de aleación.

- La diferencia de los potenciales de óxido-reducción del hierro y del níquel es fuente de numerosas dificultades en lo que concierne al mantenimiento de la relación hierro/níquel en el electrolito; para que éste último sea constante, la relación de las superficies anódicas respectivas de los dos metales debe mantenerse igualmente constante, pudiendo un ligero cambio en la superficie anódica del hierro traer consigo una variación sustancial en la composición del baño en razón de su velocidad de disolución superior a la del níquel. Además durante la parada de las instalaciones de galvanoplastia el ánodo en hierro se recubre de una capa de níquel que puede alcanzar incluso sobrepasar 1 mm, ocasionando por este motivo una variación importante de la relación hierro/níquel en el electrolito. Todo ello conduce a una falta de flexibilidad de la instalación de galvanoplastia y exige una mayor vigilancia.
- 5.
- 10.
- 15.

- Esta es la razón por la que una de las finalidades de la invención es hacer que los procedimientos de deposición de aleaciones hierro-níquel sean de una manipulación más simple.
- 20.

- Otro objetivo de la invención es proporcionar al procedimiento de níquelado la posibilidad de detenerse sin ningún inconveniente y sin que ello ocasione derivaciones en la composición del baño.
- 25.

- Otra finalidad, por último, de la presente invención es proporcionar un procedimiento del tipo anterior que de un depósito electrolítico de gran cavidad.
- 30.

- Esta invención, finalidades y otros objetivos que se pondrán de manifiesto a continuación se consiguen por medio del procedimiento para la electro-deposición de aleaciones

hierro-niquel descrito a continuación.

5. El procedimiento se caracteriza porque el ánodo soluble está constituido de un cestillo anódico, revestido de grana-
10. lla de ferro-niquel de una composición sensiblemente idéntica a la de la capa que se desea depositar. La expresión "sensiblemente idéntica" significa que solo la relación hierro/niquel es importante y que se puede tolerar la presencia de un cierto número de impurezas en el ferro-niquel de partida, puesto que las impurezas no se encuentran generalmente en la capa de aleación que se deposita en el cátodo. Estas impurezas permanecen o bien disueltas en el baño o bien se depositan en el fondo de la cuba de electrolisis en forma de lodos.

15. Esta posibilidad de tolerar un grado de impurezas relativamente elevado cuando se emplea ferro-niquel en lugar de niquel y de hierro es una de las características más sorprendentes y más interesantes del procedimiento. El grado de impurezas tolerables varia evidentemente con la naturaleza de estas últimas. De un modo general las impurezas que, como el silicio, se depositan en forma de lodo en el fondo de las cubas
20. de electrolisis o de los sacos anódicos previstos a este efecto, son mucho más fácilmente toleradas que las solubles en el electrolito; el cobalto, cuya proporción puede alcanzar algunos tantos por ciento, tiene un lugar a parte y puede difícilmente
25. considerarse como una impureza; se deposita en el cátodo al mismo tiempo que el hierro y el niquel y no perjudica de ningún modo la calidad del depósito.

Es preciso añadir que es la evidencia clara de esta tolerancia a las impurezas la que ha permitido la utilización del ferro-niquel en la galvanoplastia.

30. Esta posibilidad habia sido ya considerada en

las patentes anteriormente citadas como una mediocre solución de reposición en el empleo de varios ánodos de metales puros, pero, en opinión de la entidad solicitante, no había sido hecha ninguna experiencia. Ello podría explicarse por la ausencia en el mercado de ferro-niquel de una pureza equivalente a la del níquel electrolítico y en una forma adaptada a la galvanoplastia. Parecía inútil buscar adyuvantes de granado -elemento de adición en la operación de granado- que eran impurezas en la operación de electro-deposición.

10. Así pues el procedimiento según la invención aportando una nueva técnica de utilización del ferro-niquel en galvanoplastia permite a la industria del níquelado realizar un progreso técnico importante cuyas repercusiones económicas corren el riesgo de ser considerables.

15. Este progreso no ha podido ser realizado más que demostrando que la opinión comúnmente admitida a propósito de la pureza de los materiales destinados a la galvanoplastia no era completamente justificada en el caso del ferro-niquel.

20. Sin embargo es claro que a pesar de esta tolerancia es más práctico trabajar con materiales lo más puros posibles.

25. La expresión "sensiblemente idéntica" indica igualmente que pueden observarse pequeñas variaciones entre la proporción en níquel del ferro-niquel de partida, a excepción de las impurezas, y la proporción en níquel del depósito. Estas variaciones se sitúan en general en el interior de los márgenes de error del análisis (0,5% de error absoluto).

30. Las granallas se fabrican vertiendo metal fundido en un baño de agua para que las granallas así fabricadas tengan una forma conveniente ha sido necesario encontrar adyuvan-

tes de graneado para este tipo de aleación. A este respecto se podrá consultar la solicitud de patente depositada el mismo día por la entidad solicitante. Los primeros adyuvantes de graneado ensayados han sido el aluminio y el magnesio. Si embargo, la utilización de las granallas así obtenidas no ha dado resultados completamente satisfactorios. Se ha observado en efecto la aparición en cantidad muy importante de residuos en los sacos anódicos. Un estudio más pulsado ha mostrado que las granallas obtenidas a partir de baños adicionados de aluminio y de magnesio poseían una microestructura granular. Durante la disolución anódica, una parte importante de estos granos se descarnaban y formaban un lodo de una composición próxima de la del ferro-niquel de partida.

De antemano se puede determinar si un lote de granallas da un grado de lodo importante con ayuda de un ensayo fácil de realizar. Este ensayo consiste en examinar la resistencia al aplastamiento de una granalla del lote que se desea utilizar oprimiéndola en un tornillo de mano. Si la granalla no se deforma más que de forma muy ligera, queda un solo componente y tiene el comportamiento de un metal dúctil y el lote de granallas dará un grado de lodo muy pequeño. Por el contrario, si se deforma desmoronándose, teniendo así el comportamiento de un metal frágil, el grado de lodo será elevado a menos que se modifiquen las condiciones operatorias (densidades de corriente elevadas por ejemplo).

Estos lodos pueden ser en parte evitados ajustando las condiciones operatorias y en particular la densidad de corriente. Sin embargo según una realización preferente del procedimiento, estos inconvenientes han podido eliminarse mediante el empleo de granallas procedente de un baño metálico al que se ha añadido un adyuvante de graneado que contiene silicio y/o carbono. El silicio preferentemente es introducido en el baño en for-

ma de ferro-silicio: La elección de la proporción en silicio del baño es extremadamente delicada, pues en efecto, hay un contrasentido entre dos de sus exigencias; para evitar la formación de los lodos, debida al silicio, es preciso limitar tanto como se pueda la proporción en silicio y para mejorar la forma de las granallas es preciso aumentarla. En estas condiciones se preferirá una proporción en silicio comprendida entre 0,1% y 0,5% aproximadamente.

4. Este procedimiento así descrito presenta entre otras ventajas una manipulación fácil debida a la sustitución de dos materiales por uno solo y al empleo de granallas.

10. El empleo de granallas de ferro-niquel asegura además una disolución constante y uniforme de los dos metales niquel y hierro con un rendimiento farádico-anódico próximo a 1 facilitando así el control y el mantenimiento de la relación hierro/niquel en el electrolito y asegura una excelente flexibilidad de funcionamiento permitiendo la detención de la instalación sin que ello ocasione inconvenientes mayores. La disolución de la aleación es completa y no ocasiona una formación de lodos importante.

15. La calidad del revestimiento metálico obtenida por electro-deposición depende mucho del grado de hierro férrico en la electrolisis, es decir relación entre la cantidad de hierro férrico y la de hierro total presente en la solución. Si esta relación es demasiado elevada, el depósito comprende inclusiones de hidroxido férrico, lo que se traduce por numerosas porosidades o sopladuras del color de la herrumbre. Así pues, cuando el estabilizante del hierro es de tipo complejo (caso de los ejemplos), este grado de hierro férrico no debe ser superior al 40%; debe ser preferentemente inferior al 20%.

20. Utilizando las técnicas convencionales, es muy difícil mantener este grado en los límites indicados más arriba;

25. 30.

nó es raro observar grados próximos del 50%.

5. El procedimiento según la invención aporta una solución a este problema. El simple hecho de utilizar granalla de ferro-niquel permite obtener un grado de hierro férrico en solución en los límites preferidos: entre las numerosas medidas del grado de hierro férrico efectuadas hasta el presente, ninguna sobrepasa el 20%.

10. Otro factor de la calidad de revestimiento catódico radica en la limpieza y la porosidad de los sacos anódicos que rodean a los ánodos y que retienen los lodos que irían de otro modo al fondo de la cuba de electrolisis. Si estos sacos anódicos no son cambiados frecuentemente, el espesor del depósito catódico es muy irregular. Este problema es particularmente agudizado en el caso en que se añadan pequeñas cantidades de azufre a los ánodos de níquel electrolítico para facilitar así la disolución.

15. A este problema también se ha aportado una solución del procedimiento según la solicitud: cuando se utilizan granallas de ferro-niquel, la porosidad y la limpieza de los sacos anódicos permanecen satisfactorias y se puede obtener depósitos catódicos de excelente cavidad, sin tener que cambiar frecuentemente los sacos anódicos. Por último, conviene indicar que las granallas de ferro-niquel se han revelado muy solubles. Esta gran solubilidad permite, por una parte, evitar la adición de elementos solubilizantes utilizados a veces en las técnicas anteriores y, por otra reducir la cantidad de iones cloruro en los baños hasta concentraciones comprendidas entre 10 g y 40g/litro; esta reducción mejora todavía la calidad del depósito.

20. Es interesante hacer notar que ninguna de las ventajas citadas se menciona en las patentes que evocan la posibilidad de utilizar ferro-niquel. Esta comprobación cualquiera que

25.

30.

sea la explicación, pone de manifiesto un carácter sorprendente de los resultados de la utilización de los ferro-niqueles en forma de granallas.

5. Los ejemplo no limitativos siguientes, tienen como finalidad indicar a los especialistas como determinar facilmente las condiciones operatorias que conviene utilizar para cada caso particular.

Los porcentajes están expresados en peso.

Ejemplo 1

10. Granallas de ferro-niquel de 77% de niquel a continuación denominado FN 77 han sido preparadas a partir de un baño adicionado de aluminio y de magnesio.

El análisis químico es el siguiente:

- 15. Ni = 77,2%
- Fe = 21,9%
- Co = 0,38%
- Si = 0,008%
- Mn = 0,007%
- Mg = 0,0002%
- 20. Al = 0,0045%

Los ensayos de disolución han sido efectuados en cuba de 12 litros en un baño cuya composición se da a continuación:

- 25. NiSO₄, 6H₂O = 75 g/l
- NiCl₂, 6H₂O = 75 g/l
- FeSO₄, 7H₂O = 10 g/l
- H₃ BO₃ = 45 g/l

Productos vendidos bajo la denominación comercial "Udylite".

- 30. Abrillantados FN1 = 25 cm³/l

		FN2	=	2.5 cm ³ /l
		84	=	18 cm ³ /l
Estabilizantes		NF	=	25 g/l
Agente humectante		62A	=	1 cm ³ /l

5. Condiciones operatorias:
 densidad de corriente 10 A/dm².
 Superficie anódica total 3,8 dm²
 PH = 3,7
 Duración del ensayo = 235 h que correspondena
10. una cantidad de corriente de 8694 Ah.

Resultados:

- Al cabo de 83 horas de funcionamiento es decir 3082 Ah se encuentra un residuo en los cestillos anódicos constituidos de granos metálicos cuya cantidad corresponde a 4,4% del peso de granallas consumido. El análisis químico de este residuo pone de manifiesto que éste está compuesto de 95% de granos de aleaciones de igual proporción en níquel-hierro. Al final del ensayo el grado de residuo es de 5,2%.
- 15.

- Sin embargo, el rendimiento farádico de disolución anódica es próximo de 1,0 y después de 1300 Ah la relación hierro total del electrolito es estable y prácticamente próxima del 10%. El equilibrio del baño es logrado por tanto.
- 20.

Al final del ensayo la proporción en hierro del depósito es de 21,6%.

25. La calidad del revestimiento catódico es excelente.

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 con una superficie anódica total
- 30.

de 2 dm² durante 432 h es decir 3247 Ah.

El grado de residuo encontrado en los cestillos es entonces del 13% y su análisis da una relación níquel/hierro sensiblemente idéntica a la de las granallas de partida.

5. Al cabo de 432 h la concentración en aluminio del electrolito ha pasado de 4 a 13 mg/l sin que por ello la deposición haya sido perturbada.

El rendimiento farádico anódico es próximo de 1,0.

10. El rendimiento farádico catódico es próximo de 0,95.

La calidad del revestimiento catódico es excelente.

Ejemplo 3

15. Un nuevo lote de granallas ha sido preparado a partir de un baño de aleación líquida adicionado de aluminio y de magnesio.

El análisis de estas granallas es dado a continuación:

20. Ni = 77,05%
Co = 0,5%
Mg = 0,002%
Mn = 0,013%
C = 0,004%
25. Al = 0,015%
Fe = complemento

Estas 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 (1044 Ah).

30. El grado de residuo en los cestillos es enton-

ces de 15,6%. Sin embargo la relación $\frac{\text{Fe total}}{\text{Fe} + \text{Ni}}$ es constante y próxima de 11%. La concentración en níquel + hierro es próxima de 33 g/l.

La calidad del revestimiento catódico es excelente.

Ejemplo 4

Otras granallas han sido fabricadas a partir de un baño de aleación líquida adicionada de silicio y de manganeso.

El análisis químico de estas granallas es el siguiente:

Ni + Co	=	73,6 %
Mn	=	0,27%
C	=	0,020%
Fe	=	complemento

Estas granallas han sido ensayadas en el mismo tipo de baño que anteriormente por una densidad de corriente de 2,5 A/dm² (superficie anódica total 0,69dm²) durante 375 h (645 Ah).

El rendimiento farádico anódico es próximo de 1,0 y el grado de residuo formado es muy pequeño. Este residuo está constituido de lodos negruzcos que contienen silicio.

Se comprueba un aumento de la proporción del baño en manganeso que pasa de 0,003 g/l a 0,162 g/l.

En este ejemplo el hecho de haber alimentado un baño en equilibrio para una aleación al 77% de Ni con una aleación a 74%, a ocasionado un aumento de la relación $\frac{\text{Fe total}}{\text{Fe} + \text{Ni}}$ del baño de 11 a 18%.

La concentración en Ni + Fe del baño permanece prácticamente constante y próxima a 37 g/l.

La calidad del revestimiento catódico es excelente.

Ejemplo 5

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

Análisis químico de las granallas:

Ni + Co	=	76,85%
Co	=	1,25%
Si	=	0,20%
C	=	0,17%
S	=	0,22%
Mn	=	0,05%
Fe	=	complemento

Estas granallas han sido ensayadas con una densidad de corriente anódica de 2,4 A/dm² durante 200 h (942 Ah).

El rendimiento farádico anódico es siempre próximo de 1,0 y el grado de residuo formado no es medible.

No hay enriquecimiento en silicio del electrolito.

La calidad del revestimiento catódico es excelente.

Ejemplo 6

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 es el siguiente:

Ni	=	76%
Co	=	0,50%
Si	=	0,35%
C	=	0,10%

Mn = 0.05%

Fe = complemento

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

NiSO₄, 6H₂O = 105

NiCl₂, 6H₂O = 60

FeSO₄, 7H₂O = 10

H₃BO₃ = 45

Estabilizante del hierro +
productos orgánicos

La densidad de corriente anódica es de 3 A/dm² y la duración del ensayo ha sido de 330 h es decir 5100 Ah.

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

La calidad del revestimiento catódico es excelente.

Ejemplo 7

Análisis de las granallas:

Ni = 76,7% Co = 0,5% Si = 0,13% C = 0,02% S = 0,01%

Condiciones operatorias:

Cuba de 80 litros electrolito = el del ejemplo 6

Densidad de corriente anódica = 2,5 A/dm²

Temperatura 62°C pH = 3,2

Agitación en el aire.

duración del ensayo = 2200 horas, es decir 3 meses en continuo que representan 109.000 AH de funcionamiento y que corresponde en consumo de niquel a 4 veces la renovación de la carga inicial de los cestillos.

Resultados:

Grado de lodos = 0,9%, lo que es excelente para un espacio de tiempo de funcionamiento tan largo.

Grado de hierro férrico siempre comprendido entre 12 y 20%

Ejemplo 8

5.

Análisis de las granallas:

El mismo que el del ejemplo 7

Condiciones operatorias:

Cuba de 2500 litros electrolito = el del ejemplo 6

10.

Densidad de corriente anódica variable en el tiempo entre 0,5 y 3 A/dm²

Temperatura 60°C pH = 3,2

Agitación mecánica

Duración del ensayo = funcionamiento discontinuo en fabricación durante 8 meses (que corresponde a 500.000 A.H.)

15.

Resultados:

No se ha encontrado ningún problema contrariamente a las técnicas utilizadas antes de la presente invención.

- Facilidad de utilización incuestionable

- Grado de hierro férrico comprendido entre 2 y 9%

20.

- Después de haber consumido y renovado una carga de los cestillos, no ha sido necesario limpiar los cestillos y los sacos anódicos.

Ejemplo 9

Análisis de las granallas:

25.

El mismo que el del ejemplo 7

Condiciones operatorias:

Cuba de 2000 litros. electrolito : el del ejemplo 6

Densidad de corriente anódica variable en el tiempo entre 0,5 y 3 A/dm²

30.

Temperatura = 60°C pH = 3,2

Agitación en el aire

Duración del ensayo = funcionamiento continuo durante dos meses, que corresponde a 3 renovaciones aproximadamente de la cara inicial de los cestillos y a 650.000 A.H. aproximadamente.

5. El grado de lodos puede considerarse como despreciable.
El grado de hierro férrico es igual a 19%.

Es perfectamente claro para el experto que la tolerancia a las impurezas tal como ha sido puesto en evidencia en los ensayos y en la descripción no se extiende a los metales solubles menos reductores que el hierro y el níquel.

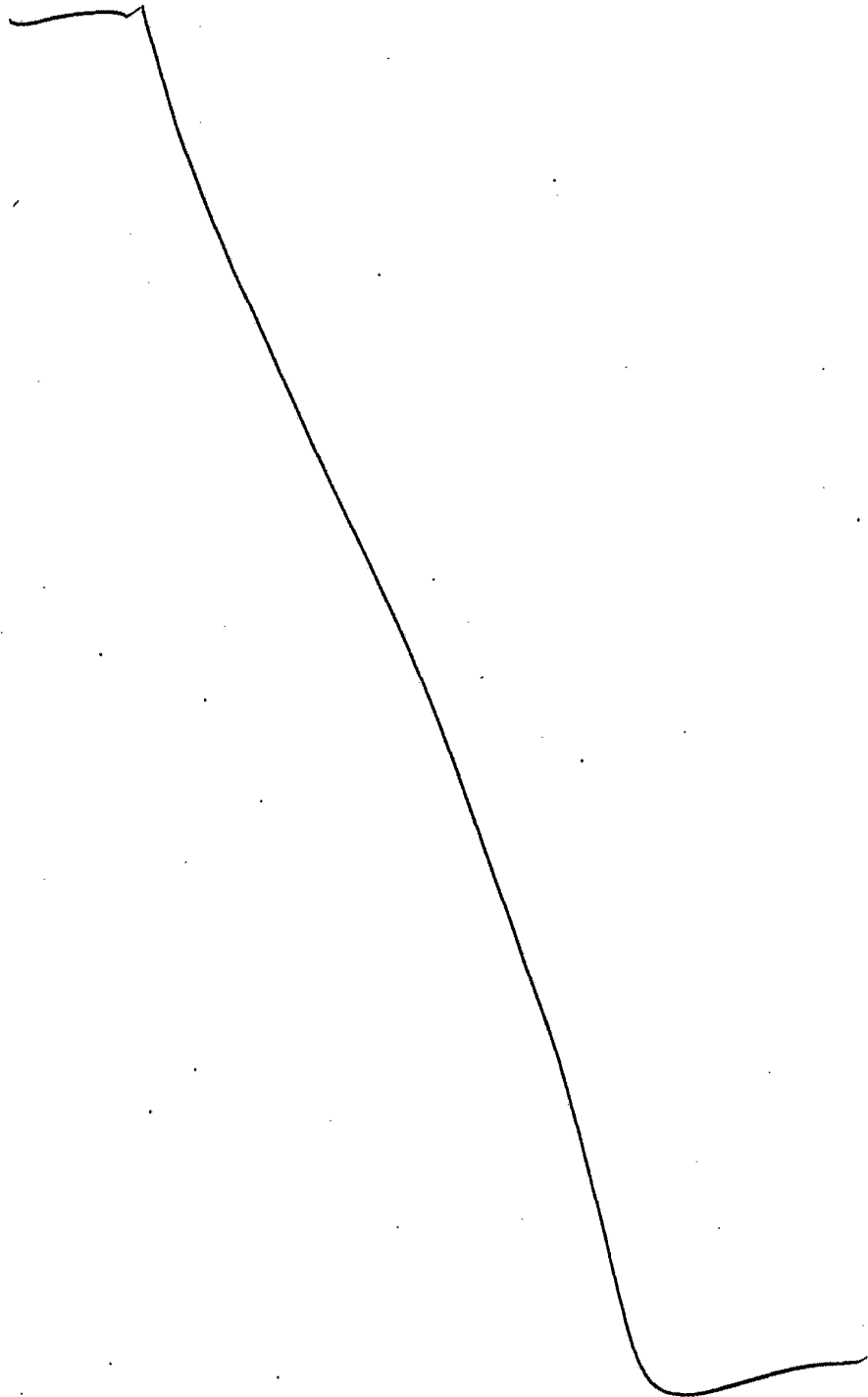
10. Los grados de lodos observados en los ejemplos 2 y 3 son difícilmente admisibles puesto que corresponden a una pérdida importante de materias primas, sin embargo, además del hecho de que estos lodos no perjudican en nada al electrolito y a la calidad del depósito, el ejemplo 1 y ensayos no descritos ponen de manifiesto la posibilidad de reducir el grado de lodos a niveles totalmente aceptables regulando al máximo las condiciones operatorias.

20. Los dos últimos ejemplos permitirán a los especialistas en la materia apreciar el interés de la invención en su realización preferente.

25. Aunque los ejemplos conciernen esencialmente a ferro-níquel cuya proporción en níquel es próxima de 77%, será fácil a los especialistas llevar la información expuesta más arriba a los ferro-níqueles cuya proporción en cobalto y en níquel varíe entre 20 y 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 la electro-deposición de capas de aleaciones hierro-niquel, caracterizado porque el ánodo soluble está constituido de cestillos revestidos de granalla de ferro-niquel de composición sensiblemente idéntica a la de la capa que se desea depositar.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las granallas de ferro-niquel proceden de aleación fundida adicionada de un adyuvante de graneado que contiene silicio.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las granallas de ferro-niquel proceden de aleación fundida adicionada de un adyuvante de graneado que contiene carbono.

15. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las granallas de ferro-niquel proceden de aleación fundida adicionada de un adyuvante de graneado que contiene manganeso.

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las granallas de ferro-niquel proceden de aleación fundida adicionada de un adyuvante de graneado que contiene aluminio.

25. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque las granallas de ferro-niquel, proceden de aleación fundida adicionada de un adyuvante de graneado que contiene magnesio.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción en niquel de las granallas está comprendida entre 20 y 90%.

30. 8.- Procedimiento para la electro-deposición

de capas de aleaciones hierro-niquel, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria

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

Madrid, 20 ENE. 1977

SOCIETE METALLURGIQUE LE NICKEL -

SLN.

RODRIGUEZ ACEBO Y ASANOVICH
Sociedad Anónima de Gestión y Asesoría

