

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

23 JUN 1978

11	NUMERO	459.227	10	A1
21	FECHA DE PRESENTACION	27.5.77	22	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO	22299/76	28.5.76		G. Bretaña

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C 25 D		

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO PARA PRODUCIR POR ELECTRODEPOSICION ARTICULOS QUE PRESENTAN RESISTENCIA MEJORADA A LA FRAGILIZACION A TEMPERATURAS SUPERIORES A 200°C"

71 SOLICITANTE (S)

INCO EUROPE LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Thames House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra

72 INVENTOR (ES)

William Ronald Wearmouth

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 65.969)

3 JUN 1978
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la memoria adjunta.
IPG

1 Este invento se refiere a un método para la pro-
ducción de electrodepósitos o depósitos electrolíticos a
base de níquel resistentes al calor y duros por técnicas
de electrodeposición que son particularmente adécuadas pa-
5 ra empleo en electroformación, y a artículos que consisten
en o incluyen electrodepósitos así producidos. El término
"electrodepósito" como se emplea en la presente memoria ha
de entenderse que incluye piezas electroformadas.

10 Como es bien sabido, la producción de piezas elec-
troformadas implica la acumulación de depósitos de espesor
adecuado sobre un mandril, que a su vez requiere que la ten-
sión en el depósito no deba ser tan elevada como para ori-
ginar una separación prematura del depósito del mandril. --
Como se sabe además, la capacidad de electroformación y la
15 dureza del níquel pueden mejorarse electrodepositando el
níquel a partir de un electrolito que contiene agentes de
adición que introducen azufre en el electrodepósito resul-
tante. Sin embargo aunque el azufre mejora la capacidad de
electroformación reduciendo la tensión en el electrodepósi-
20 to lo hace así a expensas de su ductilidad, y los conteni-
dos de azufre en excés de aproximadamente 0,005% harán --
quebradizo al electrodepósito cuando se expone a temperatu-
ras superiores a aproximadamente 200°C. Esta fragilización
con la temperatura es particularmente desventajosa en artí-
25 culos que consisten en o incluyen electrodepósitos que re-
quieren exposición a temperaturas elevadas, bien en empleo
tales como moldes y matrices, o en fabricación tales como
cilindros de estampación con estarcido que pueden someterse
a calentamiento localizado soldando con soldadura fuerte o
30 con soldadura normal o por empleo de colas curables por ca-

1 lor, o durante el enmascaramiento superficial empleando lacas curables por calor.

5 Actualmente se ha encontrado que la fragilización de un electrodepósito a base de níquel que contiene azufre y duro al exponerlo a temperaturas que sobrepasan los 200°C se disminuye si el electrodepósito se forma por codeposición de níquel, azufre y manganeso.

10 Por consiguiente el presente invento proporciona un método para la producción de un artículo que consiste en o incluye un electrodepósito de níquel que contiene azufre y duro expuesto en uso o fabricación a temperaturas que sobrepasan 200°C, en el que el electrodepósito se forma por codeposición a partir de un electrolito de níquel y de --
15 0,007 a 1% en peso de azufre junto con manganeso suficiente, en el intervalo de 0,02 a 5% en peso en exceso de la cantidad estequiométrica necesaria para formar sulfuro de manganeso con el azufre para mejorar la resistencia a la fragilización del electrodepósito a temperaturas que sobrepasan 200°C.

20 El mecanismo por el que se reduce la fragilización no se entiende, pero sorprendentemente parece que cuando el electrodepósito que contiene manganeso se expone a temperaturas superiores a 200°C no se forman películas límites de granos quebradizos perjudiciales de sulfuro de níquel.
25 Posiblemente esto puede deberse a la formación de sulfuros de manganeso menos perjudiciales con preferencia a los sulfuros de níquel a temperaturas mucho mayores que 200°C, pero a temperaturas de hasta aproximadamente 400°C son difíciles de formar cantidades significativas de sulfuro de manganeso y sorprendentemente todavía no se forman --
30

1 los sulfuros de níquel de límite de grano. No obstante la
cantidad de manganeso introducida en el electrodepósito --
por el método del invento debe estar en el intervalo de --
0,02 a 5% en peso y en exceso de la cantidad estequiométrica
5 ca necesaria para formar sulfuro de manganeso con el 0,007
al 1% en peso de azufre presente en el electrodepósito. Es-
to significa que en el electrodepósito el contenido de man-
ganeso debe ser 1,71 veces mayor que el contenido de azu-
fre. Además se encuentra que la presencia de manganeso con
10 el níquel y azufre en el electrodepósito no aumenta perju-
dicialmente la tensión en el electrodepósito como para evi-
tar la electroformación. Esto es sorprendente dado que la
presencia de manganeso sólo en un electrodepósito de níquel
aumenta la tensión lo suficiente para hacer muy difícil si-
15 no imposible la electroformación.

Cualquiera que sea el mecanismo en que se funda-
menta la reducción de la fragilización, el electrolito em-
pleado para formar el electrodepósito en el artículo por
el método del invento contiene una fuente de iones níquel,
20 preferiblemente en forma de sulfato o sulfamato de níquel,
con o sin otras adiciones convencionales tales como cloru-
ro de níquel y/o ácido bórico. Los electrolitos adecuados
incluyen electrolitos de sulfato-cloruro de los tipos de
Watts o elevado contenido en cloruro convencionales, elec-
25 trolitos de sulfamato convencionales o electrolitos de con-
tenido de sulfamato elevado tales como los descritos en la
memoria de las patentes de la Gran Bretaña 999.117, - - -
1.081.308 y 1.101.093 de la firma solicitante. Un electro-
lito de elevado contenido de sulfamato empleado ampliamente
30 para la electroformación de níquel y conocido como el elec-

1 trolito de "Ni rápido" contiene de 550 a 650 g/l (gramos por litro) de sulfamato de níquel, de 5 a 15 g/l de cloruro de níquel y 30 a 40 g/l de ácido bórico.

5 El electrolito contiene también una fuente de azufre y una fuente de iones manganeso. La fuente de azufre es convenientemente un compuesto orgánico que lleva azufre, preferiblemente un compuesto de arilo que contiene un grupo sulfonato funcional. Una fuente adecuada de azufre es sulfimida O-benzoica o la sal de sodio del ácido naftaleno-10 -tri-sulfónico y más preferiblemente es la sal de sodio de sulfimida O-benzoica, llamada en la presente memoria "sacarina-sodio". Opcionalmente el electrolito puede contener un abrillantador secundario tal como 2-butin-1:4-diol, llamado aquí "butin-diol".

15 Preferiblemente la fuente de azufre está presente en el electrolito en una cantidad suficiente para introducir más de 0,02% en peso de azufre en el electrodepósito resultante. Ventajosamente no debe introducirse en el electrodepósito más de 0,065% de azufre. Cuando la fuente de 20 azufre es sacarina-sodio se añade preferiblemente al electrolito en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 0,4 g/l, por ejemplo 0,25 g/l, para proporcionar un intervalo de azufre disponible en el electrolito de 0,01 a 0,065 g/l.

25 La fuente de iones manganeso es preferiblemente uno o más de sulfamato, sulfato y cloruro de manganeso y otros compuestos de manganeso solubles compatibles con el electrolito. Además para facilitar la incorporación de la cantidad deseada de manganeso en el electrodepósito, la concentración de los iones manganeso en el electrolito está 30 relacionada preferiblemente con la densidad de corriente ---

1 empleada en el procedimiento de electrodeposición. Con este fin la densidad de corriente debe estar preferiblemente en el intervalo de 2,7 a 20 A/dm² (amperios por decímetro cuadrado), preferiblemente en el intervalo de 4,3 a 12,9
5 A/dm² por ejemplo 6, 8 ó 10 A/dm², estando la concentración de ion manganeso en el electrolito preferiblemente en el intervalo de 12 a 20 g/l (gramos por litro).

En general aumentando la concentración de iones manganeso en el electrolito se facilita la incorporación
10 del manganeso en el electrodepósito. Ventajosamente deben incorporarse en el electrodepósito de 0,03 a 3,5% de manganeso, preferiblemente de 0,07 a 0,35% y más preferiblemente de 0,1 a 0,25% de manganeso. Convenientemente al menos 0,07% y más preferiblemente al menos 0,1% de manganeso de-
15 ben incorporarse junto con 0,02 a 0,065%, preferiblemente de 0,025 a 0,040%, de azufre para hacer mínima la fragilización del electrodepósito al calentar.

Como se ha citado antes, en los electrodepósitos producidos de acuerdo con el método del invento el contenido
20 de manganeso de 0,02 a 5% debe ser mayor que la cantidad estequiométrica necesaria para formar sulfuro de manganeso (MnS). Preferiblemente la cantidad de manganeso presente debe exceder la cantidad estequiométrica en al menos 0,03%. Ventajosamente el contenido de manganeso no debe
25 ser mayor de 0,08% en exceso del doble de la cantidad estequiométrica.

Preferiblemente los electrodepósitos producidos de acuerdo con el método del invento contienen, excluyendo las impurezas, sólo níquel, manganeso y azufre. Sin embar-
30 go algo del níquel presente puede sustituirse opcionalmente

1 por hierro y/o cobalto. Las impurezas normales que pueden estar presentes incluyen carbono y cobalto, presentes generalmente sólo en cantidades traza.

5 Se dan ahora Ejemplos de los métodos para producir electrodepósitos del presente invento.

EJEMPLO 1

Se empleó un electrolito de "Ni rápido" convencional que contenía en solución acuosa:

10	Sulfamato de níquel $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	560 g/l
	Cloruro de níquel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8 g/l
	Acido bórico H_3BO_3	33 g/l

Se añadió manganeso a porciones de este electrolito en forma de sulfamato de manganeso o sulfato de manganeso y se añadió azufre en forma de sacarina-sodio. Los --
15 electrodepósitos se formaron por chapado del electrolito a una temperatura de 60°C sobre cátodos de acero inoxidable, en forma de hojas con un espesor de aproximadamente 200 micras para las muestras A, B, C, 1 y 2 empleando sulfamato de manganeso como fuente de manganeso en el electrolito, y
20 sobre mandriles de acero inoxidable, en forma de cilindros de 35 mm (milímetro) de longitud, 30 mm de diámetro y 100 micras de espesor para las muestras 3 a 6 y D, empleando sulfato de manganeso como fuente de manganeso en el electrolito. Las muestras se separaron de los cátodos o mandriles
25 y se realizaron medidas de dureza sobre las muestras en una máquina de indentación con pirámide de diamante Wickers a una carga de 1,0 kg (kilogramo) a temperatura ambiente, tanto recién chapadas como después de calentar a varias temperaturas y tiempos, con los resultados mostrados en la Tabla
30 1 siguiente en la que las muestras A a D están fuera del --

1 invento y las muestras 1 a 6 de acuerdo con el invento. Las
muestras se analizaron también en cuanto al contenido de
manganeso y azufre con los resultados mostrados en la Tabla
1, y se midió la ductilidad de las muestras después de se-
5 paración a temperatura ambiente, sobre tiras de 12 mm de
ancho cortadas de ellas, después de calentar durante varios
tiempos y a varias temperaturas elevadas, como el número de
plegados inversos a 90°C antes de la fractura. La tensión
interna de las muestras recién chapadas se midió empleando
10 un contractómetro espiral de Brenner-Senderoff modificado.

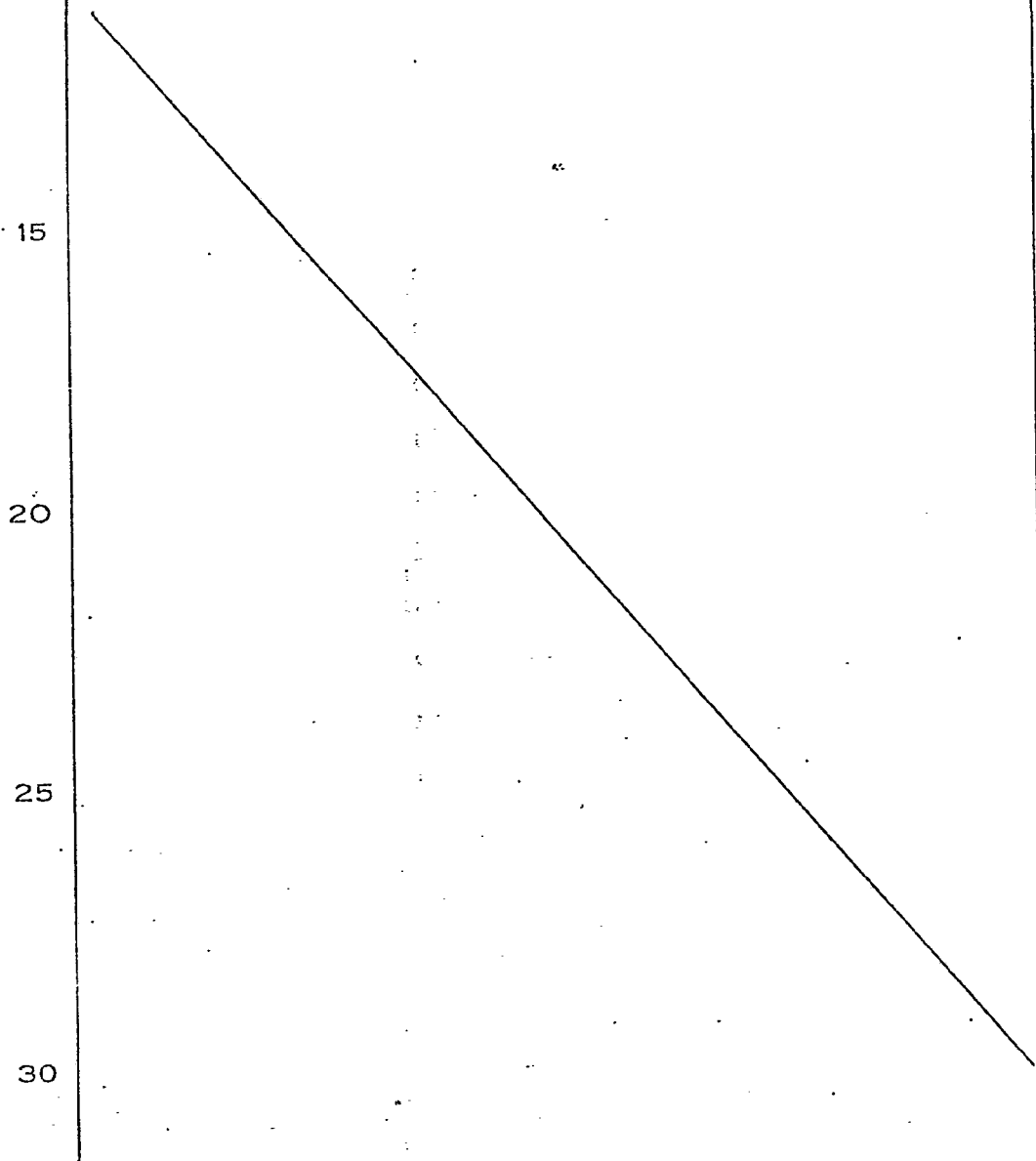


TABLA 1

MUESTRA	Concentración de manganeso en el electrolito (g/l)	Concentración de sacarina en el electrolito (g/l)	Densidad de corriente A/dm ²	Electrodeposición		Pureza del electrodeposito (Hv)			Ductilidad		Tensión N/mm ²
				% en peso de Mn	% en peso de S	Recién chapado	Después de 22 horas a 450°C	Después de 18 horas a 600°C	Después de 22 horas a 450°C	Después de 18 horas a 600°C	
A	0	0	6,5	< 0,02	0,001	245	145	87	33	11	-35
B	0	0,25	6,5	< 0,02	0,020	473	182	124	0	0	-58
C	20	0	6,5	0,10	0,005	200	N.D.	N.D.	9	N.D.	+240
1	20	0,25	2,7	0,03	0,017	389	158	98	2	1	-62
2	20	0,25	6,5	0,15	0,032	498	215	140	11	15	-48
D	14	0,25	4,3	0,03	0,018	398	169	100	0	0	-86
3	14	0,25	6,5	0,06	0,022	405	177	100	3	0	-80
4	14	0,25	8,6	0,10	0,023	405	183	100	4	2	-91
5	14	0,25	10,8	0,11	0,023	410	197	100	4	5	-62
6	14	0,25	12,9	0,17	0,026	443	193	100	8	20	+36

N.D. = No determinado - Tensión interna, demasiada tracción para un chapado satisfactorio de la hoja

La tensión negativa es compresión

La tensión positiva es tracción

N/mm² = Newtons por milímetro cuadrado

1 Como puede verse de los resultados de la Tabla 1,
la muestra A de electrodepósito de níquel puro, fuera del
alcance del presente invento, tenía una dureza moderada de
245 Hv recién chapada con una tensión interna compresiva --
5 justo adecuada para permitir tanto la electroformación ge-
neral como la cilíndrica. La dureza se retuvo bastante --
bien a temperaturas de hasta 450°C y la ductilidad se retu-
vo razonablemente a temperaturas de hasta 600°C. La mues-
tra de electrodepósito de níquel que contenía azufre, fue-
10 ra del alcance del presente invento, tenía recién chapada
una dureza mejor que la muestra A, mejor dureza retenida y
tensión interna compresiva tal que permitía la electrofor-
mación de cilindros pero no la electroformación general,
pero catastróficamente frágil como se indica por la ducti-
15 lidad cero después del calentamiento a 450°C. La muestra
C de electrodepósito que contenía manganeso, también fuera
del alcance del presente invento, tenía una dureza recién
chapada menor que la muestra A de níquel puro, mejor resis-
tencia a la fragilización que la muestra B pero una tensión
20 interna demasiado elevada a la tracción para la formación
de una hoja satisfactoria o la electroformación comercial
o para efectuar cualquier medida de propiedad pero limita-
da.

 En contraste con estos resultados las muestras 1
25 a 6 de electrodepósitos de níquel que contenían manganeso
y azufre preparadas de acuerdo con el presente invento, te-
nían todas durezas recién chapadas y retenidas superiores
a las muestras A y C y resistencia a la fragilización a tem-
peraturas elevadas similar o mejor que la muestra B, unida
30 a los valores de tensión interna que permiten una electro-

1 formación de cilindro satisfactoria y en algunos casos una electroformación general.

Aumentando además el contenido de la fuente de manganeso en el electrolito que contiene azufre y aumentando la densidad de corriente utilizada, tendía a aumentar --
5 la cantidad de manganeso en el electrodepósito, tendía a aumentar la dureza de recién chapada y retenida, mejoró la resistencia de la fragilización a temperaturas superiores a 200°C y se mantuvo la tensión interna generalmente adecuada para la electroformación de cilindros. La muestra D,
10 que contenía ligeramente menos manganeso que la cantidad estequiométrica necesaria para formar sulfuro de manganeso con todo el azufre presente y que está fuera del invento, en general tenía una dureza recién chapada y retenida inferior y una ductilidad retenida menor que las muestras 1 a
15 6 preparadas de acuerdo con el invento.

Con el electrolito de "Ni rápido" convencional, el método de electrodeposición del presente invento se hace trabajar preferiblemente a densidades de corriente mayores que 6,5 A/dm² con concentraciones de manganeso superiores a 14 g/l y concentraciones de sacarina-sodio de aproximadamente 0,25 g/l para introducir al menos 0,1% de manganeso en el electrodepósito.

Un electrolito empleado más comunmente que el --
25 electrolito de Ni rápido es el electrolito de tipo Watts que emplea sulfato de manganeso comercialmente disponible como fuente de iones manganeso en lugar de sulfamato de manganeso que se ha preparado generalmente de modo experimental. Se empleó un electrolito de tipo Watts en el Ejemplo
30 II siguiente.

EJEMPLO II

Se empleó un electrolito de tipo Watts convencional que contenía en solución acuosa:

	Sulfato de níquel NiSO_4	285 g/l
5	Cloruro de níquel NiCl_2	29 g/l
	Acido bórico H_3BO_3	40 g/l
	Sacarina-sodio	0,25 g/l

Se añadió manganeso a este electrolito en forma de una solución de sulfato de manganeso dando un contenido en manganeso en el electrolito de 16 g/l. Se electrodepositó níquel a partir del electrolito a un pH de 4 y a una temperatura de 60°C a concentraciones de manganeso y azufre diferentes y a diferentes densidades de corriente, sobre un mandril de acero inoxidable en forma de cilindros de 35 mm de largo y 300 mm de diámetro por 100 micras de espesor. Las muestras electroformadas se separaron del mandril y se midieron los valores de la dureza a temperatura ambiente junto con los contenidos de manganeso y azufre, la tensión interna y la ductilidad después de calentamiento, empleando las técnicas del Ejemplo I, con los resultados mostrados en la Tabla II siguiente.

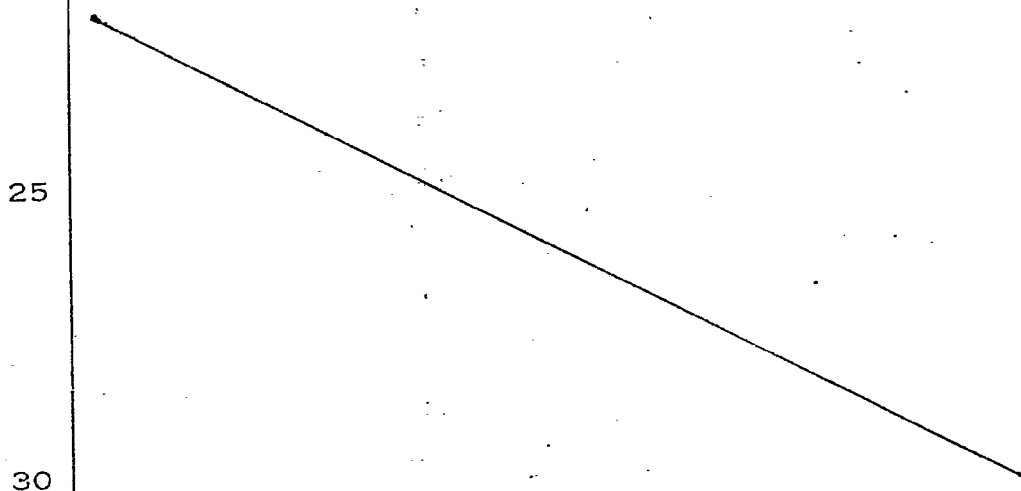


TABLA II

MUESTRA	Densidad de corriente (A/dm ²)	% en peso de Mn	% en peso de S	Dureza (HV)			Ductilidad		Tensión (N/mm ²)
				recién chapada	22 horas a 450°C	18 horas a 600°C	22 horas a 450°C	18 horas a 600°C	
E	4,3	0,03	0,024	240	136	113	0	0	-43
F	6,5	0,05	0,030	274	140	136	0	0	-62
7	8,6	0,16	0,033	408	200	147	3	4	-59
8	10,8	0,20	0,034	418	200	144	5	4	-56
9	12,9	0,22	0,035	437	210	163	6	6	-53

La tensión negativa es compresión

la tensión positiva es tracción.

1 Como puede verse de los resultados de la Tabla II
 la condiciones empleadas para producir las muestras 7 a 9
 de acuerdo con el presente invento, y las muestras E y F --
 fuera del invento, dieron piezas electroformadas de cilin-
 5 dros satisfactorias. Sin embargo, las muestras E y F con
 menos manganeso que la cantidad estequiométrica necesaria
 para formar sulfuro de manganeso con el azufre presente te-
 nían dureza recién chapadas y retenida baja y ductilidad
 retenida baja. Se obtuvieron resultados óptimos con las
 10 muestras 7 a 9, aumentando los contenidos de azufre y man-
 ganeso hasta un óptimo por encima de aproximadamente 0,1%
 de manganeso y alrededor de 0,03% de azufre y empleando una
 densidad de corriente preferiblemente de al menos 8,6 - -
 A/dm², con lo que se obtuvieron valores crecientes de la
 15 dureza recién chapadas y retenida y valores crecientes de
 ductilidad después de calentamiento a 450 y 600°C con den-
 sidad de corriente creciente y contenidos de manganeso y
 azufre crecientes.

20 El efecto de variar la sacarina-sodio que es un
 abrillantador principal, la concentración junto con el efec-
 to de la presencia de un abrillantador secundario tal como
 butin-diol, en un electrolito del Ejemplo II se muestra en
 el Ejemplo III siguiente.

EJEMPLO III

25 Se empleó un electrolito de tipo Watts convencio-
 nal que contenía en solución acuosa:

Sulfato de níquel NiSO ₄	285 g/l
Cloruro de níquel NiCl ₂	26 g/l
Acido bórico H ₃ BO ₃	37,7 g/l
30 Sulfato de manganeso como Mn ²⁺	15 g/l

1 Sacarina-sodio 0,25 g/l

Se añadió butin-diol al electrolito en diversas cantidades y se electrodepositó el metal sobre un mandril de acero inoxidable en forma de una hoja de 50 mm x 50 mm x 100 micras de espesor a una densidad de corriente de 4,3 A/dm², en las condiciones y los resultados mostrados en la Tabla III siguiente, en la que las muestras 10 y 11 se prepararon de acuerdo con el invento. Todas las condiciones y métodos de medida fueron iguales que en el Ejemplo II.

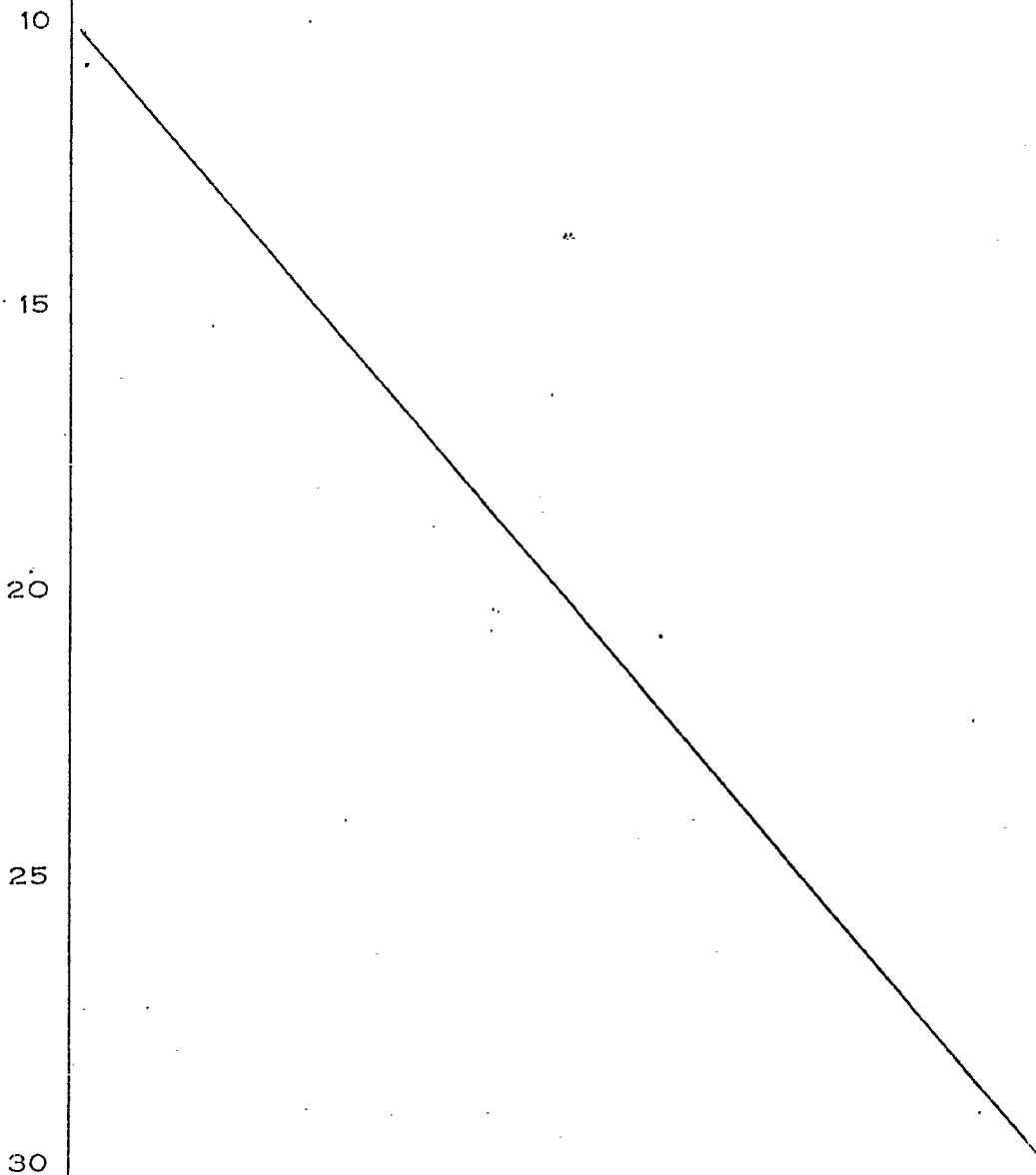


TABLA III

MUESTRA	Concentración de butindiol (g/l)	% en peso de Mn	% en peso de S	Dureza (HV)			Ductilidad		Tensión (N/mm ²)
				recién chapada	22 horas a 450°C	18 horas a 600°C	22 horas a 450°C	18 horas a 600°C	
10	0,10	0,06	0,021	289	191	82	3	5	+31
11	0,25	0,30	0,061	577	245	191	10	9	+55

La tensión negativa es compresión

La tensión positiva es tracción.

1 Como puede verse de los resultados de la Tabla
III las adiciones de 0,10 a 0,25 g/l de butin-diol a los
electrolitos que contenían 0,25 g/l de sacarina-sodio te-
nían el efecto de permitir mayores cantidades de manganeso
5 para ser depositadas con las mismas densidades de corrien-
te que fueron necesarias en ausencia de butin-diol. Por
ejemplo con 0,10 g/l de butin-diol y 0,25 g/l de sacarina-
-sodio la pieza electroformada de la muestra 10 obtenida a
4,3 A/dm² contenía 0,06% de manganeso y 0,021% de azufre
10 en comparación con la muestra E del Ejemplo II, obtenida a
partir de un electrolito exento de butin-diol a 4,3 A/dm²,
que contenía 0,03% de manganeso y 0,024% de azufre. La com-
paración de los resultados de la Tabla II y Tabla III para
las muestras E, 10 y 11 muestran que en general las adicio-
15 nes de butin-diol aumentaron la dureza en las recién chapa-
das, la dureza retenida y la ductilidad después de calenta-
miento a 450 y 600°C y la tensión en una dirección de trac-
ción. Preferiblemente con adiciones de butin-diol las adi-
ciones de sacarina-sodio deben ser al menos 0,25 g/l. Aumen-
20 tando más las adiciones de butin-diol aumentaron los valo-
res de dureza recién chapadas y después de calentar a 450
y 600°C y aumentó la ductilidad después de calentamiento
a 450 y 600°C.

Otro electrolito adecuado es el electrolito de
25 sulfamato convencional como se emplea en el Ejemplo IV si-
guiente.

EJEMPLO IV

Se empleó un electrolito de sulfamato convencio-
nal que contenía en solución acuosa:

1	Sulfamato de níquel $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	280 g/l
	Cloruro de níquel NiCl_2	5 g/l
	Acido bórico H_3BO_3	35 g/l
	Sacarina-sodio	0,25 g/l

5 Se añadió manganeso a este electrolito en forma de sulfato de manganeso dando un contenido de manganeso en el electrolito de 13 g/l. Los detalles experimentales fueron los mismos que en el Ejemplo I y las muestras electroformadas G, H y 12 a 14 en forma de cilindros de 35 mm de largo, 300 mm de diámetro y 100 micras de espesor, de las cuales las muestras 10 a 14 estaban de acuerdo con el invento, dieron los resultados recogidos en la Tabla IV siguiente.

10

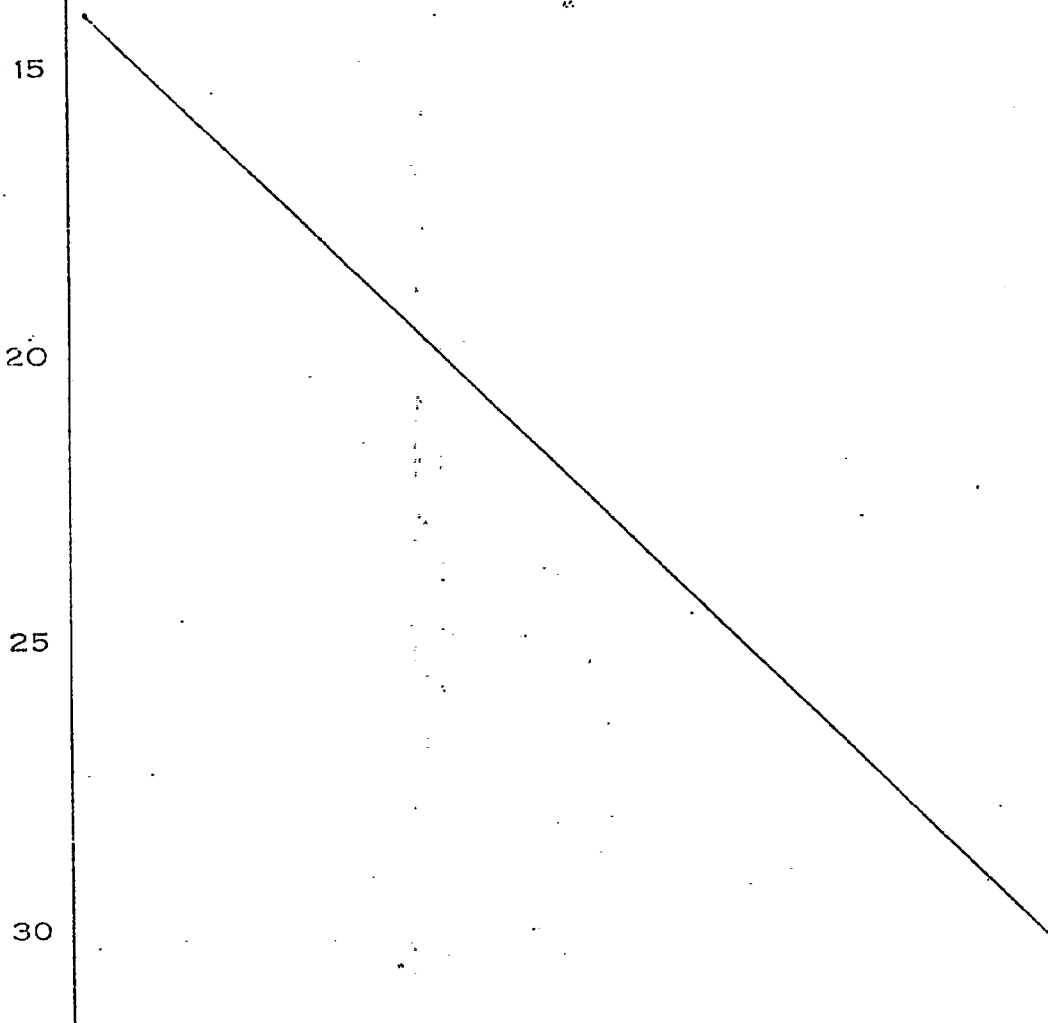


TABLA IV

MUESTRA	Densidad de corriente (A/dm ²)	% en peso de Mn	% en peso de S	Dureza (HV)		Ductilidad		Tensión (N/mm ²)	
				Recién chapadas	22 horas a 450°C	18 horas a 600°C	22 horas a 450°C		18 horas a 600°C
G	4,3	0,02	0,040	295	136	136	0	0	-95
H	6,5	0,06	0,037	333	140	82	0	0	-98
12	8,6	0,10	0,040	378	177	93	0	1	-100
13	10,8	0,12	0,033	420	170	93	1	10	-94
14	12,9	0,18	0,031	420	190	139	6	15	+17

La tensión negativa es compresión

La tensión positiva es tracción.

1 Como puede verse de los resultados de la Tabla IV
 las mejores propiedades de dureza recién chapadas después
 de calentar a 450 y 600°C y las mejores propiedades de duc-
 5 tilidad se obtuvieron con contenidos de manganeso de al me-
 nos 0,1% empleando densidades de corriente de al menos 8,6
 A/dm². Las muestras G y H que contenían ambas menos manga-
 neso que la cantidad estequiométrica necesaria para formar
 sulfuro de manganeso con el azufre presente tenían durezas
 recién chapadas y retenidas bajas y poca ductilidad reteni-
 10 da.

Otro electrolito adecuado es el electrolito de
 elevado contenido de cloruro empleado en el Ejemplo V si-
 guiente.

EJEMPLO V

15 Se empleó un electrolito convencional de elevado
 contenido de cloruro que contenía en solución acuosa:

Sulfato de níquel NiSO ₄	280 g/l
Cloruro de níquel NiCl ₂	75 g/l
Acido bórico H ₃ BO ₃	40 g/l
20 Sacarina-sodio	0,25 g/l
Sulfato de manganeso como Mn ²⁺	12 g/l

Los detalles experimentales fueron los mismos que
 en el Ejemplo II y las muestras electroformadas 15-17 pre-
 paradas de acuerdo con el invento y J y K fuera del inven-
 25 to dieron los resultados mostrados en la Tabla V siguiente:

TABLA V

MUESTRA	Densidad de corriente (A/dm ²)	% en peso de Mn	% en peso de S	Dureza (HV)			Ductilidad		Tensión (N/mm ²)
				recién chapadas	22 horas a 450°C	18 horas a 600°C	22 horas a 450°C	18 horas a 600°C	
J	4,3	0,03	0,027	274	130	122	0	0	-42
K	6,5	0,05	0,030	410	174	95	0	0	-55
15	8,6	0,09	0,030	420	185	100	2	7	-46
16	10,8	0,08	0,029	424	185	100	3	7	-49
17	12,9	0,14	0,032	432	169	142	5	10	-32

La tensión negativa es compresión

La tensión positiva es tracción.

1 Como puede verse de los resultados para las mues-
tras 15 a 17 en la Tabla V, a concentraciones de manganeso
y sacarina-sodio constantes, el manganeso en la pieza elec-
troformada, la dureza recién chapadas y después de calenta-
5 miento a 450 y 600°C, y la resistencia a la fragilización
cuando se calentó a 450 y 600°C, mejoran todas con una den-
sidad de corriente creciente, alcanzando un óptimo a densi-
dades de corriente de al menos 8,6 A/dm² y a contenidos de
10 manganeso de al menos 0,1%. Las muestras J y K que conte-
nían menos manganeso que la cantidad estequiométrica nece-
saria para formar sulfuro de manganeso con el azufre presen-
te, tenían generalmente durezas retenidas y ductilidad más
bajas que las muestras 15 a 17.

 Como puede verse de los resultados de los Ejem-
15 plos I a V la resistencia satisfactoria a la fragilización
a temperaturas superiores a 200°C se obtiene en los artícu-
los producidos de acuerdo con el método del invento, que
consisten en o incluyen electrodepósitos hechos de electro-
litos trabajados en el intervalo de 4,3 a 12,9 A/dm², pre-
20 feriblemente 6,5, 8,6 ó 10,8 a 12,9 A/dm², con una concen-
tración en ion manganeso convenientemente en el intervalo
de 12 a 20 g/l. En general al aumentar la concentración
de manganeso en el electrolito permite contenidos de manga-
25 neso satisfactorios, preferiblemente al menos 0,1% que ha
de incorporarse en el electrodepósito a densidades de co-
rriente más bajas, mientras que también se obtiene resis-
tencia satisfactoria a la fragilización a temperaturas su-
periores a 200°C.

 Aunque el método del invento permite la produc-
30 ción de artículos que consisten en o incluyen electrodepó-

1 sitios, para cualquier aplicación en que se desee resisten-
cia a la abrasión, al desgaste y a la fragilización a tem-
peraturas superiores a 200°C, tal como para matrices y mol-
des electroformados para la producción de piezas coladas de
5 aluminio y zinc, el método del invento es particularmente
adecuado para la producción de cilindros de estampación con
estarcido electroformados. Usualmente los cilindros para
estampación con estarcido se electroforman de modo que un
revestimiento de níquel, principalmente de 100 a 200 micras
10 de espesor se aplica a una parte de un mandril cilíndrico
sumergida y hecha girar en el electrolito. Para mejorar
la dureza y por lo tanto la resistencia a la abrasión del
cilindro y permitir que sea separado del mandril, han de
emplearse agentes reductores de la tensión orgánicos que
15 introducen azufre en la pieza electroformada. Este conte-
nido de azufre hace que el electrodepósito tenga una fuer-
za compresiva que facilita la separación del mandril pero
conduce a la fragilización si el cilindro se calienta a tem-
peraturas superiores a 200°C.

20 Debido a esta falta de resistencia a la fragili-
zación dichos cilindros deben ser fabricados a temperaturas
considerablemente por debajo de 200°C y esto restringe el
tipo de lacas de enmascaramiento de foto-reserva adecuadas
e impide que las piezas finales sean unidas de otro modo
25 que no sea por encolado. Por el contrario en el campo de
los cilindros de estampador con estarcido producidos de --
acuerdo con el invento se ha disminuido la fragilización
cuando se exponen a temperaturas superiores a 200°C. Debi-
do a esto dichos cilindros pueden someterse con seguridad
30 a temperaturas para limpieza mayores, permitiendo el empleo

1 de lacas más eficaces con temperaturas de curado mayores,
de colas más eficaces con temperaturas de curado mayores o
incluso permitiendo que las placas finales se unan con soldadura o soldadura fuerte. Además dichos cilindros pueden
5 repararse empleando técnicas de soldadura normal o soldadura fuerte.

Otras aplicaciones del invento son para la producción de revestimientos de níquel resistentes y duros que requieren ser fácilmente reparables por soldadura o soldadura fuerte, tales como caras de moldes o troqueles.

15

REIVINDICACIONES

20 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:

25 1ª.- Un método para producir por electrodeposición artículos que presentan resistencia mejorada a la fragilización a temperaturas superiores a 200°C, consistiendo dichos artículos en un depósito electrolítico de níquel que contiene azufre, o teniendo este depósito como una superficie exterior, cuyo depósito ofrece una resistencia mejorada
30 a la fragilización a temperaturas que exceden de 200°C, mé

1 todo en el que el electrodepósito se forma por codeposición
de un electrolito de níquel y de 0,007 a 1% en peso de azu
fre junto con suficiente manganeso, en el intervalo de 0,02
a 5% en peso, en exceso de la cantidad estequiométrica ne-
5 cesaria para formar sulfuro de manganeso con el azufre para
mejorar la resistencia a la fragilización del electrodepó-
sito a temperaturas que sobrepasan 200°C.

10 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª,
en el que se deposita en el electrodepósito de 0,03 a 3,5%
de manganeso.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª o 2ª, en el que se codeposita en el electrodepósito de
0,07 a 0,35% de manganeso.

15 4ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que se codeposita en
el electrodepósito de 0,1 a 0,25% de manganeso.

5ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que se codeposita en
el electrodepósito de 0,02 a 0,065% de azufre.

20 6ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que se codeposita en
el electrodepósito manganeso en una cantidad de al menos
0,03% en exceso de la cantidad estequiométrica.

25 7ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que se codeposita hie-
rro y/o cobalto en el electrodepósito.

30 8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el que el azufre, níquel y manganeso se codepositan
desde un electrolito de níquel que contiene una fuente de
iones níquel, una fuente de azufre y una fuente de iones

1 -manganeso.

9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el que la fuente de iones níquel es sulfato de níquel o sulfamato de níquel con o sin cloruro de níquel.

5 10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8ª o 9ª, en el que la fuente de azufre es un compuesto de arilo que contiene un grupo sulfonato funcional.

10 11ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 10ª, en el que la fuente de azufre es sal sódica de sulfimida O-benzoica.

12ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 11ª, en el que se emplea una fuente suficiente de azufre para dar un contenido de azufre libre en el electrolito de 0,01 a 0,065 gramos por litro.

15 13ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 12ª, en el que el electrolito contiene 2-butin 1:4 diol.

20 14ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 13ª, en el que la fuente de iones manganeso es uno o más de sulfamato de manganeso, sulfato de manganeso y cloruro de manganeso.

25 15ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 14ª, en el que el electrolito contiene suficiente de la fuente de iones manganeso para dar un contenido de ion manganeso de 12 a 20 gramos por litro.

16ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 15ª, en el que el electrolito se hace trabajar a una densidad de corriente en el intervalo de 2,7 a 20 amperios por decímetro cuadrado.

30 17ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de

1 las reivindicaciones 8ª a 16ª, en el que el electrolito se
hace trabajar a una densidad de corriente en el intervalo
de 4,3 a 12,9 amperios por decímetro cuadrado.

5 18ª.- UN METODO PARA PRODUCIR POR ELECTRODEPOSI-
CION ARTICULOS QUE PRESENTAN RESISTENCIA MEJORADA A LA
FRAGILIZACION A TEMPERATURAS SUPERIORES A 200°C.

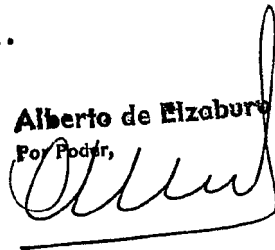
Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 28.ABR.1978

P.A.

15 **Alberto de Elizaburu**
Por Poder,



15

20

25

30

27048

JL

