

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES (11) (21) **483092** (10) A2

Concedido el Registro de Patentes con los datos que en el presente documento se contienen, en virtud del contenido de la memoria adjunta.

NUMERO	483092
FECHA DE PRESENTACION	4 ABR. 1979

CERTIFICADO DE ADICION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
78-23022	3 de agosto de 1.978	FRANCIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C 25A 3/56	

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN
Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 450.678, concedida el 22 de abril de 1.977, por: PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTRO DEPOSICION DE CAPAS DE ALEACIONES HIERRO-NIQUEL.

(71) SOLICITANTE (S)
SOCIETE METALLURGIQUE LE NICKEL - S.L. N.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
33, av. du Maine, 75751 PARIS CEDEX 15, Francia.

(72) INVENTOR (ES)
Armand LIMARE, Guy PLANCQUEEL

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La patente principal se refiere a un procedimiento para la electrodeposición de capas de aleaciones hierro/niquel caracterizado por el hecho de que el ánodo soluble está constituido por ánodos revestidos de granallas de hierro-niquel de composición sensiblemente idéntica a la de la capa que se desea depositar.

En esta patente, se ha indicado que se podía fácilmente transponer la enseñanza relativa a los ferro-niquels cuyo contenido en níquel era próximo al 77 % con el conjunto de los ferro-niquels comprendido entre el 60 y el 95 %.

Uno de los objetos de la presente invención es el de verificar la posibilidad de utilizar el procedimiento según la reivindicación 1 de la patente principal a los ferro-niquels cuyo contenido está comprendido entre 20 y 60 % y de determinar las condiciones óptimas de esta utilización.

Otro objeto de la presente invención es el de precisar las mejores condiciones de realización de la invención de la patente principal.

Otro objeto finalmente de la presente invención es el de determinar las condiciones que permitan reducir las cantidades de lodos producidos durante la operación de electro-deposición.

Según el presente certificado de adición, el procedimiento según la reivindicación 1 de la patente principal puede utilizarse ventajosamente revistiendo los panodos con granallas cuya composición es tal que la relación mástica níquel mas cobalto sobre hierro mas níquel mas cobalto esté comprendida entre 20 y 90 %.

Ventajosamente, la proporción de impurezas contenidas en las

granallas no sobrepasa el 0,2 %, mientras que la proporción de adyuvantes de granallado puede variar de 0 a 1 %. Por adyuvantes de granallado es conveniente entender el silicio, el manganeso, el magnesio, el aluminio y el carbono.

5 En el transcurso de los estudios que han conducido al presente certificado de adición, se ha demostrado que para obtener grados de lodo pequeños, convenía revestir los panodos con granallas cuya estructura sea basáltica o equiaxial sin sub-estructura dendrítica provocada por una segregación inter-dendrítica. Las uniones de grano son finas. La estructura basáltica da resultados mejores que los obtenidos con granos de estructura equiaxial. La dimensión de los granos (el diámetro mayor) está comprendida preferentemente entre 1 y 15 milímetros.

10 En lo que se refiere a la definición de las estructuras basáltica y equiaxial, puede hacerse referencia a la obra "Metals handbook Volumen 8 - Metallography, structures and phase diagrams" publicada por "The American Society for Metals" y a la obra "A concise encyclopedia of metallography" por A.D. Merriman, publicada por Elsevir Publishing Company - Amsterdam - 1965 - página 121.

20 Para revelar la estructura de las granallas, se puede utilizar el agua regia tal como se define en la norma americana ASTM E 407-70 nº 12. Para revelar la sub-estructura de los granos, se puede utilizar el reactivo siguiente:

400 ml HCl (densidad = 1,2)
8 g CuCl₂
25 28 g FeCl₃

20 ml HNO_3 (densidad = 1,4)

800 ml de metanol

400 ml H_2O .

5 Como es difícil de determinar de manera cuantitativa si una estructura es basáltica o equiaxial con o sin sub-estructura dendrítica, se ha puesto a punto un ensayo que permite preveer si un lote de granallas da un grado elevado de lodos, por medio de un simple atornillado a mano. Este ensayo consiste simplemente en someter una muestra de granallas cuya dimensión está comprendida preferentemente entre 10 y 15 milímetros a un
10 ensayo de compresión entre las mandíbulas de un tornillo de mano. Si las granallas sometidas a este ensayo no se desagregan durante un ensayo de compresión que disminuye su diámetro mayor en al menos un tercio, y si la suma de los adyuvantes y de las impurezas no sobrepasa el 1 %, se puede preveer que el grado de lodos será inferior al 1,5 %. A este respecto se
15 puede mencionar que el ensayo efectuado por una persona media corresponde a un ensayo de compresión del orden de 2 a 2,5 toneladas.

No obstante, como este ensayo no era mas que semi-cuantitativo, se ha puesto a punto un nuevo ensayo que utiliza una máquina de compresión. Si las granallas no se desagregan bajo una compresión de 5 toneladas, y
20 si la suma de los adyuvantes y de las impurezas no sobrepasa el 1 %, el grado de lodos será inferior al 1 %. Si la primera fisura no aparece mas que a un valor superior de 2 toneladas, y si la suma de los adyuvantes y de las impurezas no sobrepasa el 0,5 %, el grado de lodos será inferior al 0,5 %.

25 Estos ensayos de compresión son realizados sobre granallas sobre

las cuales se ha practicado en cada extremidad del diámetro mayor un desnivelado de una superficie de aproximadamente 15 milímetros cuadrados.

5 Tales ensayos de compresión permiten obtener un valor de deformación Δ e en función de la carga aplicada. Las discontinuidades observadas sobre esta curva permiten medir con bastante buena precisión los valores que corresponden a la desagregación y a la primera fisuración.

Este ensayo es un medio bastante seguro para determinar el grado de lodos.

10 Es evidente que es conveniente hacer el ensayo sobre una muestra representativa del lote de granallas que se desea utilizar para la galvanoplastia.

En el transcurso del estudio que ha conducido al presente certificado de adición, se ha mostrado que las granallas que contienen silicio y al menos dos adyuvantes elegidos del grupo formado por el manganeso, el magnesio, el aluminio y el carbono en las proporciones siguientes:

15

Silicio	: de 0,02 a 0,5 %
Carbono	: de 0,03 a 0,2 %
Magnesio	: de 0,02 a 0,4 %
Manganeso	: de 0,01 a 0,1 %
20 Aluminio	: de 0,01 a 0,1 %

25 permiten obtener grados de lodos inferiores al 1 % cuando la suma de los diversos adyuvantes respondían a las exigencias siguientes: cuando las granallas con las que están revestidas los panodos son de composición tal que la relación másica níquel mas cobalto sobre hierro mas níquel mas cobalto está comprendida entre 20 y 50 %, la suma de los adyuvantes con-

tenidos en las granallas debe estar comprendida entre 0,1 y 1%; cuando las granallas con las que estan revestidos los panodos son de composición tal que la relación másica níquel mas cobalto sobre hierro mas níquel mas cobalto esté comprendida entre 50 y 70 %, la suma de los adyuvantes debe estar comprendida entre 0,2 y 1%; cuando las granallas con las que estan revestidos los panodos son de composición tal que la relación másica níquel mas cobalto sobre hierro mas níquel mas cobalto esté comprendida entre 70 y 90 %, la suma de los adyuvantes debe estar comprendida entre 0,1 y 1 %.

10 Preferentemente, la suma del magnesio, del manganeso y del aluminio contenidos en las granallas es al menos igual a 0,05 %.

15 Para obtener un grado de lodos inferior a 0,5 %, conviene revestir los panodos con granallas que contengan silicio y al menos otros dos adyuvantes elegidos del grupo formado por el manganeso, el magnesio, el aluminio y el carbono en las proporciones respectivas siguientes:

20	Silicio	: de 0,04 a 0,2 %
	Carbono	: de 0,03 a 0,1 %
	Magnesio	: de 0,02 a 0,1 %
	Manganeso	: de 0,01 a 0,6 %
	Aluminio	: de 0,01 a 0,06 %

La suma de los adyuvantes presentes en las granallas debe estar comprendida entre 0,2 y 0,3 %.

25 Preferentemente, la suma del magnesio, del manganeso y del aluminio contenidos en las granallas está comprendida entre 0,07 y 0,2%.

El valor superior del margen no es imperativo mas que en la medida en que se desee mantener la concentración de estos metales a niveles pequeños.

5 Conviene mencionar que para el caso de los ferro-niquels cuya relación másica níquel mas cobalto sobre hierro mas níquel mas cobalto está comprendida entre 70 y 80 %, los dominios preferidos son los siguientes:

- Silicio : de 0,04 a 0,1 %
- Carbono : de 0,03 a 0,05 %
- 10 Magnesio : de 0,02 a 0,08 %
- Aluminio : trazas
- Manganeso : trazas

15 Para el caso de los ferro-niquels cuya relación másica níquel mas cobalto sobre hierro mas níquel mas cobalto está comprendida entre 50 y 70 %, siendo los dominios preferidos los siguientes:

- Silicio : de 0,1 a 0,2 %
- Carbono : de 0,03 a 0,1 %
- Magnesio : de 0,03 a 0,08 %
- Manganeso : de 0,01 a 0,08 %
- 20 Aluminio : de 0,02 a 0,06 %

Conviene señalar que los valores de los dominios estan dados con una indeterminación del orden de 0,01 % para los dominios simples y de 0,02 % para los dominios de las sumas.

25 En este punto de la descripción conviene mencionar que la calidad del revestimiento metálico obtenido por galvanoplastia depende

mucho de la relación entre los iones férricos y la cantidad total de
hierro disuelto en el electrolito. Si esta relación es muy elevada, el
depósito contiene hidróxido de hierro que aparece en numerosas man-
chas de color orin. Así cuando el estabilizante del hierro es un agente
5 a complejante, como es el caso en los ejemplos, esta relación no debe
ser superior al 40 %, y preferentemente es inferior al 20 %. Es muy
difícil mantener la relación dentro de los límites indicados anterior-
mente y en general esta relación está frecuentemente en los alrededo-
res del 50 %.

10 El procedimiento según la presente invención resuelve este
problema. La simple utilización de granallas de ferro-níquel permite
mantener la relación entre el hierro férrico y la cantidad total de
hierro disuelta en el electrolito en los alrededores de los límites
preferidos puesto que en numerosas medidas de esta relación efectuadas
15 hasta el presente, ninguna ha sobrepasado el 20 %.

Otro factor influyente en la calidad del revestimiento ca-
tódico es la limpieza y la porosidad de los sacos anódicos que ro-
dean los ánodos y que retienen los lodos que de otra forma caerían al
fondo de la cuba. Si estos sacos anódicos no se cambian frecuentemente,
20 el revestimiento catódico puede presentar un espesor muy irregular. Es-
te problema es particularmente agudo cuando pequeñas cantidades de
azufre se agregan a los ánodos de níquel para facilitar la disolución.
La simple utilización de granallas de ferro-níquel según la presente
invención parece resolver este problema que no se ha encontrado ja-
25 mas en los numerosos ensayos efectuados con granallas de ferro-níquel.

Finalmente las granallas de ferro-niquel son muy solubles y esta fuerte solubilidad permite evitar la utilización de agentes solubilizantes y de reducir la cantidad de iones cloruro en el electrolito hasta un valor comprendido entre 10 y 40 gramos por litro.

5 La utilización de las granallas de ferro-niquel permite igualmente utilizar baños en los que la relación entre las concentraciones en iones sulfato y iones cloruro expresadas en gramos por litro esté comprendida entre 2,5 y 4.

10 Los ejemplos siguientes no limitativos tienen por objeto poner a los especialistas en condiciones de determinar facilmente las condiciones operatorias que conviene utilizar para cada caso particular.

EJEMPLO 1

Se ha utilizado un lote de granallas que tenían la composición siguiente:

15 Niquel : 76,7 %
Cobalto : 0,50 %
Silicio : 0,13 %
Carbono : 0,02 %
Azufre : 0,01 %
20 Hierro : complemento a 100 %

para realizar un ensayo en una cuba electrolítica de 80 litros que contiene el mismo electrolito que el descrito en el ejemplo 6 de la patente principal, a una temperatura de 60°C con una agitación con aire.

25 Este ensayose ha proseguido en continuo durante 2.200 horas

con una densidad de corriente de 2,5 amperios por decímetro cuadrado que corresponde a una cantidad total de corriente de 109.000 amperios por hora. Para realizar este ensayo, es preciso renovar cuatro veces la carga de panodos.

5 Los resultados obtenidos son los siguientes: grado de lodos: 0,9 %; la relación hierro III sobre hierro total permanece constante entre 12 y 20 %.

EJEMPLO 2

10 Otro ensayo se ha realizado en una cuba de 2.500 litros utilizando las mismas granallas y el mismo electrolito que en el ejemplo 1, con un pH de 3,2 y una temperatura de 60°C, efectuándose la agitación mecánicamente.

15 Este ensayo se ha efectuado de una manera intermitente durante un periodo de 8 meses con una densidad de corriente que varia de 0,5 a 3 amperios por decímetro cuadrado que corresponde a una cantidad de corriente de aproximadamente 500.000 amperios por hora.

Los resultados obtenidos son los siguientes: la relación Fe III sobre hierro total permanece constante entre 2 y 9 %; el grado de lodos ha sido despreciable.

20 No se ha encontrado ningún problema (contrariamente a las técnicas utilizadas en el arte anterior) y después de que la carga de los panodos ha sido consumida y renovada, no se hace sentir ninguna necesidad de limpiar los panodos, los sacos anódicos o las células anódicas.

25 EJEMPLOS 3 a 29

Los ejemplos 3 a 22 se han efectuado de la misma manera que los ejemplos 1 y 2, la duración de estos ensayos era del orden de 200 horas con una densidad de corriente de aproximadamente 5 amperios por decímetro cuadrado con el mismo baño que el utilizado en el ejemplo 6 de la patente principal.

Las mismas muestras de granalla se han ensayado igualmente en un baño que tiene los mismos componentes minerales pero con los compuestos orgánicos siguientes:

	sacarinato de sodio	: 5 gramos por litro
10	ácido naftaleno trisulfónico 1.3.6	: 5 gramos por litro
	ácido ascórbico	: 0,35 gramos por litro
	lauril sulfato de sodio	: 1 cm ³ por litro

El rendimiento anódico ha sido del orden del 100 %. El rendimiento catódico del orden del 95 %. La calidad del revestimiento es excelente e idéntica a la obtenida a partir del baño similar al del ejemplo 6 de la patente principal.

Los ensayos que corresponden a los ejemplos 23 a 29 se han efectuado en las mismas condiciones que en los ejemplos precedentes pero en razón del pequeño tamaño de la célula de electrolisis, estos ensayos no han sido más que ensayos de disolución y no ensayos de depósito catódico.

Los resultados correspondientes a los ejemplos 3 a 29 están dados en la tabla siguiente.

Tabla I - Análisis de las granallas (% en peso):

Ensayo	Ni	Co	Si	C	Mg	Mn	Al	S	Lodos %
3	176,5	10,48	0,05	0,0035	trazas	trazas	0,003	0,0110	6 a 7
			0,07	0,0157					
4	176,6	10,50	0,12	0,0035	trazas	trazas	0,003	0,0110	5,4
			0,22	0,0157					
5	175 a 176	10,50	0,10	0,0035	trazas	trazas	0,003	0,0110	3,5 a 7
			0,60	0,0157					
6	176 a 177	10,55	0,05	0,005	trazas	< 0,05	0,002	0,0100	2,5 a 5
			0,20	< 0,020				0,0120	
7	176,5	10,49	0,38	0,11	trazas	< 0,05	trazas	0,0110	5
8	176,5	10,49	0,06	trazas	trazas	trazas	0,05	0,0100	6 a 7
9	176,3	10,47	0,32	0,025	trazas	trazas	trazas	0,0120	2,1
10	175	10,48	< 0,05	trazas	0,05	< 0,05	trazas	0,0100	1,3
11	175,4	10,46	< 0,05	trazas	0,08	< 0,05	trazas	0,0100	1,1
12	175,6	10,48	< 0,05	trazas	0,006	0,090	trazas	0,0110	1,1
13	175	10,48	< 0,05	0,29	0,07	< 0,05	trazas	0,0100	1,2
14	175,5	10,45	0,05	0,11	0,07	< 0,05	trazas	0,0100	0,9
15	174,8	10,47	0,05	0,07	0,08	< 0,05	trazas	0,0100	0,7
16	174,6	10,44	0,05	trazas	0,08	0,06	trazas	0,0100	0,3
17**	174,8	10,44	< 0,05	trazas	0,01	0,05	trazas	0,0100	0,7
					0,25	0,20			
18	174,2	10,46	< 0,5	trazas	0,1	0,07	trazas	0,0100	0,3
19	175,2	10,48	0,05	0,04	0,08	< 0,01	< 0,01	0,0100	< 0,2
20	174,8	10,43	< 0,05	trazas	0,225	0,10	trazas	0,0110	0,7
21	174,8	10,42	< 0,05	trazas	0,42	0,20	trazas	0,0100	0,7
22	159,7	10,57	0,14	0,036	0,067	0,0062	0,026	0,0150	< 1
23	159,7	10,55	0,070	0,30	0,060	0,0062	trazas	0,0150	7
24	159,5	10,5	0,14	0,018	0,050	< 0,01	0,029	0,0170	0,72
25	159,8	10,54	0,15	0,023	0,060	< 0,01	trazas	0,0210	0,26
26	159,7	10,56	0,16	0,021	0,068	< 0,01	0,025	0,0190	0,12
27	160	10,45	< 0,09	0,104	0,030	< 0,01	0,030	0,0120	0,2
28	128,2	10,78	0,060	0,011	trazas	0,017	0,040	0,0210	0,5
29	124,6	10,75	0,03	0,002	trazas	0,19	0,01	0,0130	< 1

X trazas

XX este ejemplo corresponde a un valor medio de varios ensayos; la composición de las granallas varia de tal forma que la suma del magnesio y del manganeso está comprendida entre 0,2 y 0,3 %.

5

EJEMPLO 30

Se efectuaron los ensayos de compresión descritos mas arriba sobre las granallas de los ejemplos 4, 8 ,14 ,19 ,23, 24, 27 y 29 por medio de una máquina INSTROM modelo TTDM a una velocidad de 5 milímetros por minuto y una carga creciente de 0 a 10 toneladas.

10

Para realizar este ensayo, se han elegido granallas cuyo tamaño estaba comprendido entre 10 y 15 milímetros.

Se han realizado dos superficies planas paralelas de aproximadamente 15 milímetros cuadrados por abrasión con el fin de que la estabilidad de la granalla entre los dos platos de la máquina esté asegurada. La carga se ha aplicado sobre la zona superior.

15

El ensayo descrito anteriormente permite obtener el valor de deformación Δe (e para espesor) en función de la carga aplicada. Este valor permite medir la carga necesaria para la aparición de la primera fisura y para el aplastamiento (desagregación).

20

Los resultados estan indicados en la tabla siguiente:

Tabla II

Ensayo	Grado de lodos %	Carga de aparición de la primera fisura	Carga de desagregación
11	5	1	3
15	7	0,5	0,5

Tabla II (continuación)

	19	0,9	0,5 a 0,7	>5
	24	0,2	2	>5
	28	0,9 a 1	1,5	>5
5	29	7,3	0,9	1,2
	32	0,26	3	>5
	34	0,20	4	>5

Es evidente por lo que precede que este ensayo es un medio muy seguro de preveer el grado de lodos

10 EJEMPLO 31

Ensayos comparativos se han practicado en un baño cuya composición inicial era la siguiente:

	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 200 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 70 g/l
15	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 11 g/l
	H_3BO_3	: 45 g/l
	Agente estabilizante	: 20 g/l
	Abrillantador 1	: 25 g/l
	Abrillantador 2	: 2,5 cc/l
20	Abrillantador 3	: 18 cc/l
	Agente humectante	: 1 cc/l

pH = 3,5

Se han llenado dos cubas de 80 litros con el mismo baño inicial, la una equipada con cuatro placas detitanio (panodos) relle-

nosde granallas (cuba A) y que tienen una superficie de 6,66 decímetros cuadrados, la otra (cuba B) equipada con tres placas revestidas de níquel (superficie = 5 decímetros cuadrados) y otra rellena con hierro (superficie = 1,66 decímetros cuadrados). Estas dos cubas se han puesto en serie y se ha hecho pasar una corriente de 50 amperios a través de estas cubas, lo que corresponde a una densidad anódica media de 3 amperios por decímetro cuadrado, bajo una agitación con aire idéntica en las dos cubas. Los ensayos han durado 300 horas. La temperatura era del orden de 60°C. Se dejó deliberadamente que se realizase la evolución en concentración de los metales de los dos baños libremente.

El rendimiento anódico en el caso de la cuba A es casi del 100 % mientras que el de la cuba B es superior al 100 % (aproximadamente 103 %), mostrando una disolución química de aproximadamente 400 gramos de hierro sobre los 2.360 gramos de hierro pasados en solución.

El rendimiento catódico del depósito en la cuba A es ligeramente superior al de la cuba B y es próximo al 94 %.

Al final de los ensayos, la composición medio del revestimiento era próxima a la de las granallas en el caso de la cuba A (níquel 73 %, hierro 27 %) mientras que la de los depósitos obtenidos en la cuba B era próxima a 82 % de níquel y 17 % de hierro.

La concentración en níquel más hierro de la cuba B era del orden de 87 gramos por litro mientras que el de la cuba A era aproximadamente de 80 gramos por litro (un defecto de la regulación de nivel de la cuba B ha entrañado una dilución del baño limitando las

desviaciones observadas al final de los ensayos).

La concentración en níquel de la cuba B era del orden de 83,5 gramos por litro al final de los ensayos mientras que la de la cuba A era aproximadamente de 75 gramos por litro.

5 La relación de hierro total sobre níquel mas hierro tras 2.500 Ah era de 6 mas o menos 0,5 % en la cuba A mientras que la de la cuba B era inferior al 20 % y próxima al 10 % o menos 2,5 % tras 10.000 Ah y hasta el final de los ensayos mientras que para la cuba B, era del 38 % tras 2.500 Ah, para redescender a los alrededores del 20 % con fluctuaciones de mas o menos 7,5 %. El consumo de ácido total
10 utilizado para mantener el pH del baño constante durante la duración de los ensayos era sensiblemente el mismo en las dos cubas con la precisión de las medidas considerada. La medida de la densidad de los dos baños de las cubas A y B ha mostrado un aumento mas rápido de la densidad de la cuba B (1.206 para la cuba A y 1.212 para la cuba B
15 tras 9.000 Ah mientras que la densidad del baño de partida era para las dos cubas de 1.170), lo que confirma el aumento de la concentración en níquel mas importante en el caso de la cuba B.

20 Otros ensayos comparativos efectuados en condiciones parecidas a las descritas anteriormente han mostrado que para mantener la densidad del baño constante era necesario hacer tomas del baño mas frecuentes en la cuba del tipo B (tomas de aproximadamente dos litros de solución sobre los 80 litros de baño y sustitución por aproximadamente dos litros de agua:

25 - cubas con ánodos separados: aproximadamente 4 a 5 tomas por

10.000 Ah;

- cubas con ánodos engranallados: aproximadamente 2 a 3 tomas por
10.000 Ah.

5 Los ejemplos anteriores muestran el interes de utilizar granallas para hacer mas facil la explotación del baño y obtener depósitos de la composición buscada.

Estos ejemplos muestran tambien la dificultad de determinar la buena relación superficie anódica de las placas de níquel y de las placas de hierro en el caso de los ánodos separados.

10 Es conveniente señalar que otros estudios han mostrado que era preferible que los contenidos en oxígeno, en azufre y en cobre no excedan respectivamente de 0,03, 0,02 y 0,03 %.

15 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

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la pa
tente principal No. 450.678, concedida el 22 de abril de 1.977,
por: Procedimiento para la electro-deposición de capas de aleacio
5 nes hierro-niquel, caracterizadas por el hecho de que las granallas
con las que estan revestidos los panodos son de una composición tal
que la relación másica níquel más cobalto sobre hierro mas níquel
mas coblato está comprendida entre 20 y 90%.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracte
10 rizadas por el hecho de que las granallas de hierro-niquel con las
que están revestidos los panodos contienen adyuvantes de granallado
en una proporción de 0 a 1% e impurezas en una proporción de 0 a
0,2%.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2,
15 tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que los adyu
vantes de granallado se eligen del grupo formado por el silicio, el
manganeso, el magnesio, el aluminio y el carbono.

4.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3,
tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que las grana
20 llas con las que están guarnecidos los panodos presentan una estruc
tura basáltica cuyas uniones de grano son fincas.

5.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3,
tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que las gra
nallas con las que están guarnecidos los panodos presentan una estruc
25 tura equiaxial cuya unión de granos es fina y cuya sub-estructura no
es mas que ligeramente dendrítica.

6.- Mejoras según las reivindicaciones 4 y 5,
tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que la dimensio
n mayor de grano está comprendida entre 1 y 15 milímetros.

7.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 6 tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que las granallas con las que están guarnecidos los panodos pueden sufrir un ensayo de compresión que disminuye el diámetro mayor en al menos un tercio sin desagregarse.

5

8.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 7, tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que las granallas con las que están guarnecidos los panodos pueden sufrir un ensayo de compresión superior a cinco toneladas sin desagregarse.

10

9.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 7, tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que las granallas con las que están guarnecidos los panodos pueden sufrir un ensayo de compresión superior a dos toneladas sin que aparezca la primera fisura.

15

10.- Mejoras según las reivindicaciones 3 a 9, tomadas separadamente, caracterizadas porque las granallas con las que están guarnecidos los panodos contienen silicio y al menos otros dos adyuvantes elegidos del grupo formado por el manganeso, el magnesio, el aluminio y el carbono en las proporciones respectivas siguientes: silicio de 0,02 a 0,5%; carbono de 0,03 a 0,2%; magnesio de 0,02 a 0,4%; manganeso de 0,01 a 0,1%; aluminio de 0,01 a 0,1%.

20

11.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas por el hecho de que las granallas con las que están guarnecidos los panodos son de composición tal que la relación másica níquel mas cobalto sobre hierro mas níquel mas cobalto está comprendida entre 20 y 50% y que la suma de los adyuvantes contenidos en las granallas está comprendida entre 0,1 y 1%.

25

12.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas por el hecho de que las granallas con las que están guarnecidos los panodos son de composición tal que la relación másica

30

níquel mas cobalto sobre hierro mas níquel mas cobalto está comprendida entre 50 y 70% y que la suma de los adyuvantes está comprendida entre 0,2 y 1%.

5 13.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas por el hecho de que las granallas con las que están guarnecidos los panodos son de composición tal que la relación mástica níquel mas cobalto sobre hierro mas níquel mas cobalto esté comprendida entre 70 y 90% y que la suma de los adyuvantes esté comprendida entre 0,1 y 1%.

10 14.- Mejoras según las reivindicaciones 10 a 13 tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que la suma del magnesio, del manganeso y del aluminio contenidos en las granallas con las que están guarnecidos los panodos es al menos igual a 0,05%.

15 15.- Mejoras según las reivindicaciones 10 a 14 tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que las granallas con las que estan guarnecidos los panodos contienen silicio y al menos otros dos adyuvantes elegidos del grupo formado por el manganeso, el mangesio el aluminio y el carbono en las proporciones respectivas siguientes: silicio de 0,05 a 0,2%; carbono de 0,03 a 0,1%; magnesio de 0,02 a 0,1%; manganeso de 0,01 a 0,6%; aluminio de 0,01 a 0,06%.

25 16.- Mejoras según las reivindicaciones 10 a 15 tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que la suma de los adyuvantes presentes en las granallas está comprendida entre 0,2 y 0,3%.

30 17.- Mejoras según las reivindicaciones 10 a 16, tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que la suma del magnesio del manganeso y del aluminio contenidos en las granallas con las que estan guarnecidos los panodos está comprendida entre 0,07 y 0,2%.

18.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 10 y 13 a 17 tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que las granallas con las que están guarnecidos los panodos son de composición tal que la relación níquel mas cobalto sobre hierro mas níquel mas cobalto está comprendida entre 70 y 80% y que los adyuvantes en las granallas están presentes en las proporciones siguientes silicio de 0,04 a 0,1%; carbono de 0,03 a 0,05%; magnesio de 0,02 a 0,08%; manganeso: trazas: aluminio:trazas.

19.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 10, 12 y 14 a 17 tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que las granallas con las que están guarnecidos los panodos son de composición tal que la relación níquel mas cobalto sobre hierro mas níquel mas cobalto está comprendida entre 50 y 70% y que el silicio y al menos otros dos adyuvantes están presentes en las proporciones respectivas siguientes: silicio de 0,1 a 0,2%; carbono de 0,03 a 0,1%; magnesio de 0,03 a 0,08%; manganeso de 0,01 a 0,08%; aluminio de 0,02 a 0,06%.

20.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 19 tomadas separadamente, caracterizadas por el hecho de que el contenido en iones cloruro de elbaño electrolítico está comprendido entre 10 y 40% gramos por litro.

21.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 20 tomadas separadamente caracterizadas por el hecho de que la relación entre las concentraciones en iones sulfato y iones cloruro expresadas en gramos por litro está comprendida entre 2,5 y 4.

22.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 450.678, concedida el 22 de abril de 1.977, por: Procedimiento para la electrodeposición de capas de aleaciones hierro-níquel, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

