



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 278**

51 Int. Cl.:
C25D 17/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03813909 .3**

96 Fecha de presentación : **23.12.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1581673**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.10.2005**

54 Título: **Ánodo para galvanización.**

30 Prioridad: **23.12.2002 DE 102 61 493**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.07.2011

73 Titular/es: **METAKEM GESELLSCHAFT FUR
SCHICHTCHEMIE DER METALLE MbH
Achtzehn Morgenweg 3
61250 Usingen, DE
MICROPULSE PLATING CONCEPTS**

72 Inventor/es: **Wurm, Jörg y
Menard, Stephane**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Ánodo para galvanización.

5 La presente invención se refiere a un ánodo para galvanización.

Muchos procesos galvánicos tales como el cobreado, niquelado, cincado, estañado, entre otros, se llevan a cabo hasta el momento con ánodos solubles. Se trata al mismo tiempo frecuentemente de ánodos de placas realizados a partir del metal en cuestión o de fragmentos de metal en cestos de titanio.

10 En baños de metales preciosos, tales como por ejemplo baños de oro y platino, es habitual, por el contrario trabajar con ánodos insolubles.

15 Mediante la creciente automatización en la galvanización para el revestimiento de grandes series existe la tendencia, también en los ámbitos, en los cuales se trabajaba hasta el momento típicamente con ánodos solubles, de ir hacia la utilización de ánodos insolubles. Entre las utilizaciones en estos ámbitos se hallan, por ejemplo, el cobreado de placas conductoras, los cilindros de huecogrado, entre otras, el enredado de cilindros de motor entre otras.

20 Por el estado de la técnica, se conoce una serie de ánodos insolubles de este tipo. Estos constan, en general, de un material de soporte y una capa activa. Como material de soporte, se utilizan usualmente titanio, niobio y otros. En cualquier caso se utilizan, sin embargo, materiales que son pasivos bajo las condiciones de electrólisis con lo cual es posible también, por ejemplo, la utilización de níquel en baños alcalinos. La capa activa es normalmente una capa conductora de electrones. Está realizada generalmente de materiales como platino, iridio, óxidos de cinc plomífero con metales del grupo del platino o diamante. La capa activa se puede encontrar al mismo tiempo directamente sobre la superficie del material de soporte, si bien se puede encontrar también en un sustrato, el cual está distanciado del material de soporte sujeto al mismo. Como sustrato pueden servir, por ejemplo, los materiales que se consideran como material de soporte.

30 En la mayoría de los procedimientos de galvanización mencionados, se añaden a los baños aditivos, los cuales actúan como abrillantadores, que incrementan la dureza y que aumentan la dispersión. En este caso, se trata generalmente de compuestos orgánicos.

35 Durante la galvanización, se forma en ánodos insolubles generalmente oxígeno, en baños que contienen cloruro cloro. Estos gases, que se forman en el ánodo y que en el caso de ánodos dispuestos verticalmente ascienden a lo largo de estos, pueden oxidar el ánodo y descomponerlo parcialmente o también por completo. Esto tiene dos efectos negativos: por un lado, los ánodos en parte muy costosos deben ser sustituidos continuamente, con lo cual la utilización de ánodos insolubles técnicamente muy ventajosos se pone de nuevo en cuestión debido a consideraciones de rentabilidad y, por el otro, los productos de descomposición molestan a los aditivos, lo cual tiene como consecuencia que los baños tienen que ser cambiados con mayor frecuencia, lo cual es asimismo poco rentable y además dañino para el medio ambiente.

40 Otro problema resulta en baños de metales preciosos, en los cuales es habitual desde hace tiempo trabajar con ánodos insolubles. En este caso, se utilizan con frecuencia ánodos cuyo cuerpo principal está realizada en titanio y cuya capa activa consta de óxido de platino o de cinc plomífero. Esta capa activa es descompuesta, durante el funcionamiento, muy rápidamente (con respecto al consumo de corriente en Ah/m²) en comparación con capas activas en la galvanización con metales no preciosos. Esto se debe en su mayor parte al ataque de aditivos sobre la capa activa, los cuales disuelven los metales del grupo del platino de la capa mediante la formación de complejos. En determinados tipos de baño, puede perturbar además la formación de cianato y carbonato.

50 Para resolver estos problemas se ha intentado, hasta el momento, mantener los compuestos orgánicos alejados del ánodo. Esto tenía lugar mediante la utilización de una membrana la cual, en el caso de una membrana de intercambio de cationes o aniones, mantiene completamente alejados aditivos cargados o, en el caso de una membrana de difusión, reduce fuertemente el flujo de aditivos hacia el ánodo. Esta solución condiciona, sin embargo, una caja cerrada con un anolito alrededor del ánodo, una disociación de los electrolitos y exige una tensión más alta. Por lo tanto, se puede utilizar únicamente mediante la aceptación de otros inconvenientes. Además, este procedimiento no se puede utilizar en absoluto en los casos en los cuales, por ejemplo, se utilizan ánodos de forma como, por ejemplo, durante el revestimiento interior de tubos.

60 El documento EP 0 471 577 A1 da a conocer un dispositivo de electrólisis, el cual presenta un electrodo superior y un electrodo inferior y en el cual cada una de las superficies opuestas de los dos electrodos está cubierta en cada caso por una membrana. Cada electrodo y la membrana contigua están dispuestos en una estructura de apoyo.

65 Por lo tanto, la invención se plantea el problema de proporcionar ánodos los cuales, por una parte, conduzcan a una descomposición de aditivo claramente reducida y, al mismo tiempo, eviten los inconvenientes de la utilización de una membrana.

Este problema se resuelve sorprendentemente mediante el ánodo según las reivindicaciones 1 a 7. La invención se refiere asimismo al procedimiento de galvanización según la reivindicación 8, así como a la utilización del ánodo según la reivindicación 9.

El ánodo según la invención para la galvanización se caracteriza porque presenta un cuerpo principal de ánodo y una protección, presentando el cuerpo principal del ánodo un material de soporte y una capa activa, estando distanciada la protección del cuerpo principal sujeta al mismo y reduciendo el transporte de sustancia hacia el cuerpo principal del ánodo y partiendo del mismo, estando realizada la protección en metal o en plástico y metal y estando conectada la protección, de manera que conduce corriente eléctrica, con el cuerpo principal del ánodo.

En el caso del ánodo según la invención, se trata preferentemente de un ánodo, en el cual el material de soporte es pasivo bajo condiciones de electrólisis.

Naturalmente, en el ánodo según la invención descrito la capa activa es preferentemente conductora de electrones.

En una forma de realización del ánodo según la invención, la protección está realizada en metal. Este metal debería ser ampliamente resistente a la corrosión bajo las condiciones del ánodo. Al mismo tiempo, se prefiere además en particular que la protección conste de una red metálica, un metal de extensión o una chapa perforada.

Es además especialmente ventajoso que la protección esté realizada a partir de plástico y metal, dado que, de esta manera se pueden combinar entre sí diferentes propiedades de material deseables. La protección metálica puede dar lugar a un efecto de potencial adicional, mientras que con un plástico se consigue con mayor facilidad un obstáculo eficaz al transporte. Una combinación de dos rejillas metálicas y un tejido fino o una membrana de plástico situada entre ellas forma, por lo tanto, una forma de realización preferida de la presente invención. Como ventaja especial de esta disposición, se demostró un montaje muy sencillo.

La protección del ánodo según la invención está conectada de forma conductora eléctricamente con el cuerpo principal del ánodo. Gracias a que la protección es conectada asimismo a potencial anódico, los aditivos cargados positivamente deben superar, además de la barrera mecánica, también una barrera electrostática. La eficiencia de la protección se puede aumentar, con ello, de manera aún más clara. Una pantalla metálica cargada de esta manera actúa electrostáticamente, si bien no puede actuar de manera electroquímica, debido a la capa de óxido que se forma sobre la superficie del apantallamiento.

Según la invención, la protección tiene, en particular, una distancia con respecto al cuerpo principal del ánodo comprendida entre 0,01 y 100 mm, preferentemente entre 0,05 y 50 mm, de forma particularmente preferida entre 0,1 y 20 mm y de forma muy particularmente preferida entre 0,5 y 10 mm. Si la protección no está en paralelo con respecto al cuerpo principal del ánodo, como por ejemplo en el caso de una chapa ondulada utilizada como protección, entonces los valores mencionados anteriormente se obtienen a la distancia media de la protección respecto al cuerpo principal del ánodo. El efecto de una protección que se encuentre a esta distancia del cuerpo principal del ánodo es especialmente grande, dado que las moléculas de aditivo o iones tienen que recorrer, en primer lugar, un recorrido determinado. Esto es una ventaja especial, por ejemplo, frente a una protección que está aplicada directamente sobre la superficie del cuerpo principal del ánodo y que presenta un espesor de únicamente algunos micrómetros. Una reducción de la superficie de la capa activa del cuerpo principal del ánodo no existe en el ánodo según la invención, lo cual representa una ventaja adicional frente al ánodo mencionado con la protección que se encuentra directamente sobre la capa activa.

En los ánodos de metal desplegado, utilizados con frecuencia en la galvanización en lugar de ánodos de placa, los cuales tienen constantemente delante y detrás una capa activa, es posible asimismo una protección del cuerpo principal del ánodo, si bien la misma se aplica preferentemente asimismo delante y detrás.

Otra forma de realización preferida de la presente invención es un ánodo, en el cual la configuración de la protección en cuanto a su forma, la disposición y la distancia con respecto al cuerpo principal del ánodo, es de tal manera que las burbujas de gas que se generan en el ánodo durante la galvanización son reunidas.

En el caso de ánodos planos, dispuestos esencialmente de forma vertical, asciende los gases que se forman en el ánodo en forma de pequeñas burbujitas hacia arriba. El número de burbujitas aumenta hacia arriba y conduce, por ello, a una protección no homogénea del ánodo. De manera ventajosa, el ánodo según la invención conduce a una reducción del número de burbujitas, dado que las burbujitas son reunidas y son, por consiguiente, mayores. Dado que en el caso de la descomposición de aditivo se trata, en parte, de una reacción gas-líquido, la modificación de la relación de la superficie respecto del volumen da lugar a otra reducción de la descomposición de aditivo. Mediante la reducción de la protección generada por las burbujitas se produce, de manera ventajosa, además un aumento de la velocidad de separación. Otra ventaja consiste en que la capa del metal depositada sobre el lado del cátodo resulta más homogénea, dado que se reduce la falta de homogeneidad de la protección generada por las burbujitas. Para un espesor mínimo de capa predeterminado, el ánodo según la invención ayuda por lo tanto a ahorrar material. Para obtener catódicamente una capa esencialmente homogénea se puede compensar el gradiente a que dan lugar las burbujitas restantes a lo largo de la altura del ánodo y con ello también del cátodo, de manera ventajosa, por ejemplo,

gracias a que la capa activa del cuerpo principal del ánodo se estreche hacia abajo, o también puede ser compensada gracias a que se utilicen metales de extensión con factores de superficie diferentes.

Mediante la relación modificada de la superficie respecto del volumen, se reducen o se reprimen por completo de manera ventajosa también otras reacciones. De este modo, se puede reducir la formación de por ejemplo, Sn(IV) en baños de Sn(II) o la formación de Cr(VI) en baños de Cr(III), lo cual trae consigo notables ventajas durante el funcionamiento dado que, por ejemplo, Sn(IV) precipita como SnO_2 y tiene como consecuencia muchos problemas como el enmascaramiento de los ánodos y la obstrucción de las bombas de circulación. Además, es deseable evitar el Cr(VI), dado que los baños de Cr(III) ya no funcionan de manera satisfactoria para pequeñas concentraciones de Cr(VI).

La aparición de un número pequeño de burbujitas que presentan, por el contrario, un volumen mayor conduce además a que el arranque de componentes de la capa activa del ánodo sea reducido durante el arranque de las burbujitas que se forman por éste y, por consiguiente, se aumente el tiempo de funcionamiento del ánodo.

Especialmente ventajoso puede ser además que durante el desarrollo de oxígeno en el entorno inmediato del ánodo queden iones H^+ , los cuales reducen el valor del pH del ánodo. Para ánodos que no se pueden utilizar para valores del pH mayores de 12, el ánodo según la invención posibilita de manera ventajosa una utilización también en soluciones fuertemente alcalinas, dado que el ánodo es esencialmente resistente a la corrosión durante el funcionamiento en el medio que se forma de esta manera, gracias a la reducción del valor del pH local del entorno del ánodo descrito más arriba. Tras la finalización de la polarización los ánodos de este tipo deben ser retirados naturalmente del baño.

El ánodo descrito anteriormente puede estar conectado también, según la invención, como cátodo. En caso de conexión catódica del ánodo, la protección no es pasiva. Por ello, es ventajoso cuando existe una gran superficie, dado que ésta reduce la densidad de corriente y con ello la sobretensión catódica. Esto conduce a un tiempo de funcionamiento más prolongado del ánodo conectado como cátodo.

La invención se refiere además a un procedimiento para la galvanización en el cual un ánodo se utiliza como se ha descrito anteriormente. Al mismo tiempo, tiene importancia, además de la utilización anódica usual del ánodo según la invención, también una conexión catódica del ánodo, es decir que el ánodo representa al cátodo, este es el caso, entre otros, en los procedimientos "reverse-pulse". En este procedimiento "reverse-pulse", puede tener lugar el cambio de polaridad en instantes diferentes del procedimiento de galvanización. Por ejemplo, durante el revestimiento con cobre de los orificios de taladro de placas conductoras se dan en primer lugar una serie de impulsos sobre la placa conductora que hay que revestir que está a potencial catódico y sobre el ánodo según la invención puesto a potencial anódico. Al final, se cambia la polarización durante algunos milisegundos, al mismo tiempo la placa conductora está al potencial anódico, mientras que el ánodo según la invención actúa como cátodo. De manera diferente se pone, por ejemplo en caso de cromado duro de un objeto de hierro, en primer lugar frecuentemente el objeto de hierro a potencial anódico, con el fin de dar lugar a una activación de la superficie. Durante esta etapa del procedimiento, designado como "corroer ligeramente", el ánodo según la invención es el cátodo. Tras un intervalo de tiempo en el margen de los minutos se cambia la polarización y el ánodo según la invención, que está en ese momento a potencial anódico, es utilizado de forma usual para la galvanización del objeto de hierro puesto a potencial catódico. En ambos casos, la protección del ánodo da lugar a un descenso de la densidad de corriente en caso de cambio de polaridad, lo que es ventajoso para la duración de vida del ánodo.

La utilización de un ánodo tal como se ha descrito anteriormente para la galvanización es otro de los objetivos de la invención.

La invención se explica a continuación con mayor detalle mediante ejemplos.

Ejemplos:

Ejemplo 1:

La descomposición de aditivo se estudió bajo condiciones de trabajo de un baño de cobre sulfúrico en funcionamiento con corriente continua. Como aditivo, sirvió, al mismo tiempo, un compuesto de azufre. Como ánodos, se utilizaron dos placas de corriente continua con una capa activa de óxido de cinc plomífero. Al mismo tiempo, el primero constaba únicamente del cuerpo principal del ánodo y el segundo ánodo según la invención de un cuerpo principal del ánodo con protección. Como cátodo, se utilizó, en cada caso, una placa de latón. El consumo de aditivo en caso de utilización de ambos ánodos fue medido ciclovoltamétricamente y está representado en la Figura 1 frente a los amperios-hora que han circulado. Se puede reconocer con claridad que la descomposición de aditivo en caso de utilización del segundo ánodo según la invención se ha reducido un factor 2,5 a 3 frente a la descomposición de aditivo en caso de utilización del primer ánodo.

Ejemplo 2:

La formación de burbujitas se estudió bajo condiciones de producción en un baño de cobre sulfúrico para el encobrado de orificios de taladrado bajo condiciones de Reverse-Pulse-Plating. Para ello, se colgaron, uno junto a otro, dos ánodos en la pared lateral de una instalación de revestimiento vertical. El primer ánodo constaba únicamente de un cuerpo principal del ánodo, el cual se componía de un material de soporte de titanio y una capa activa de óxido de cinc plomífero y que tenía un tamaño de 1110 mm x 500 mm x 1,5 mm. El segundo ánodo según la invención constaba asimismo de un cuerpo principal, el cual estaba realizado en titanio como material de soporte y un óxido de cinc plomífero como capa activa y que tenía el mismo tamaño que el cuerpo principal del primer ánodo, y una protección de metal de extensión de titanio. Durante el funcionamiento, se condujo la misma corriente a través de ambos ánodos y en el primer ánodo se observó la formación de burbujitas usual y un baño muy movido a consecuencia de ello. En el segundo ánodo según la invención, la formación de burbujitas estaba, por el contrario, fuertemente reducida.

Ejemplo 3:

Para el estudio de la concentración de Sn(IV) en baños de Sn(II) se midieron, bajo las condiciones de separación usuales en funcionamiento con corriente continua en un baño con ácido metansulfónico-cinc, las concentraciones de ambas especies. Como ánodos, se utilizaron dos placas de corriente continua con una capa activa de óxido de cinc plomífero. El primer ánodo constaba únicamente del cuerpo principal del ánodo, el segundo constaba según la invención de cuerpo principal del ánodo y protección. Como cátodo, sirvió una placa de latón durante las separaciones llevadas a cabo a título de experimento.

Antes de la separación, se midieron en el baño de primer ánodo formado únicamente por cuerpo principal del ánodo las concentraciones siguientes: Sn(II): 40,8 g/l, Sn(IV): 7,7 g/l, con lo cual resulta una concentración total de Sn de 48,5 g/l.

Tras la separación se midieron en el baño del primer ánodo los siguientes valores:

Sn(II): 33,1 g/l, Sn(IV): 9,4 g/l, con lo cual resulta una concentración total de Sn de 42,5 g/l.

En el baño del segundo ánodo según la invención, que consistía en cuerpo principal del ánodo y protección, se midieron antes de la separación las siguientes concentraciones:

Sn(II): 39,0 g/l, Sn(IV): 10,5 g/l, con lo cual resulta una concentración total de Sn de 49,5 g/l.

Tras la separación se midieron en el baño del primer ánodo los siguientes valores:

Sn(II), 34,3 g/l, Sn(IV): 8,5 g/l, con lo cual resulta una concentración total de Sn de 42,8 g/l.

Estos resultados muestran claramente que en el baño del ánodo que consta únicamente del cuerpo principal del ánodo la concentración de Sn(IV) aumenta durante el funcionamiento. Por el contrario, la concentración de Sn(IV) desciende incluso en caso de utilización del ánodo según la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Ánodo para galvanización, que presenta un cuerpo principal de ánodo y una protección, presentando el cuerpo principal de ánodo un material de soporte y una capa activa, estando sujeta la protección, distanciada del cuerpo principal del ánodo, en el mismo y reduciendo el transporte de sustancia hacia el cuerpo principal del ánodo y partiendo del mismo, estando constituida la protección por metal o por plástico y metal y estando conectada la protección, de manera que conduzca corriente eléctrica, con el cuerpo principal del ánodo.
- 10 2. Ánodo según la reivindicación 1, en el que el material de soporte es pasivo bajo condiciones de electrólisis.
3. Ánodo según la reivindicación 1 ó 2, en el que la capa activa es conductora de electrones.
- 15 4. Ánodo según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la protección consta de una red metálica, un metal de extensión o una chapa perforada.
5. Ánodo según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la protección presenta una distancia con respecto al cuerpo principal del ánodo comprendida entre 0,01 y 100 mm, preferentemente entre 0,05 y 50 mm, de forma particularmente preferida entre 0,1 y 20 mm y de forma muy particularmente preferida entre 0,5 y 10 mm.
- 20 6. Ánodo según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la configuración de la protección en cuanto a su forma, la disposición y la distancia con respecto al cuerpo principal del ánodo es de tal manera que las burbujas de gas que se generan en el ánodo durante la galvanización son reunidas.
- 25 7. Ánodo según una de las reivindicaciones 1 a 6, que está conectado como un cátodo.
8. Procedimiento para la galvanización, en el que se utiliza un ánodo según una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Utilización de un ánodo según una de las reivindicaciones 1 a 7 para galvanización.

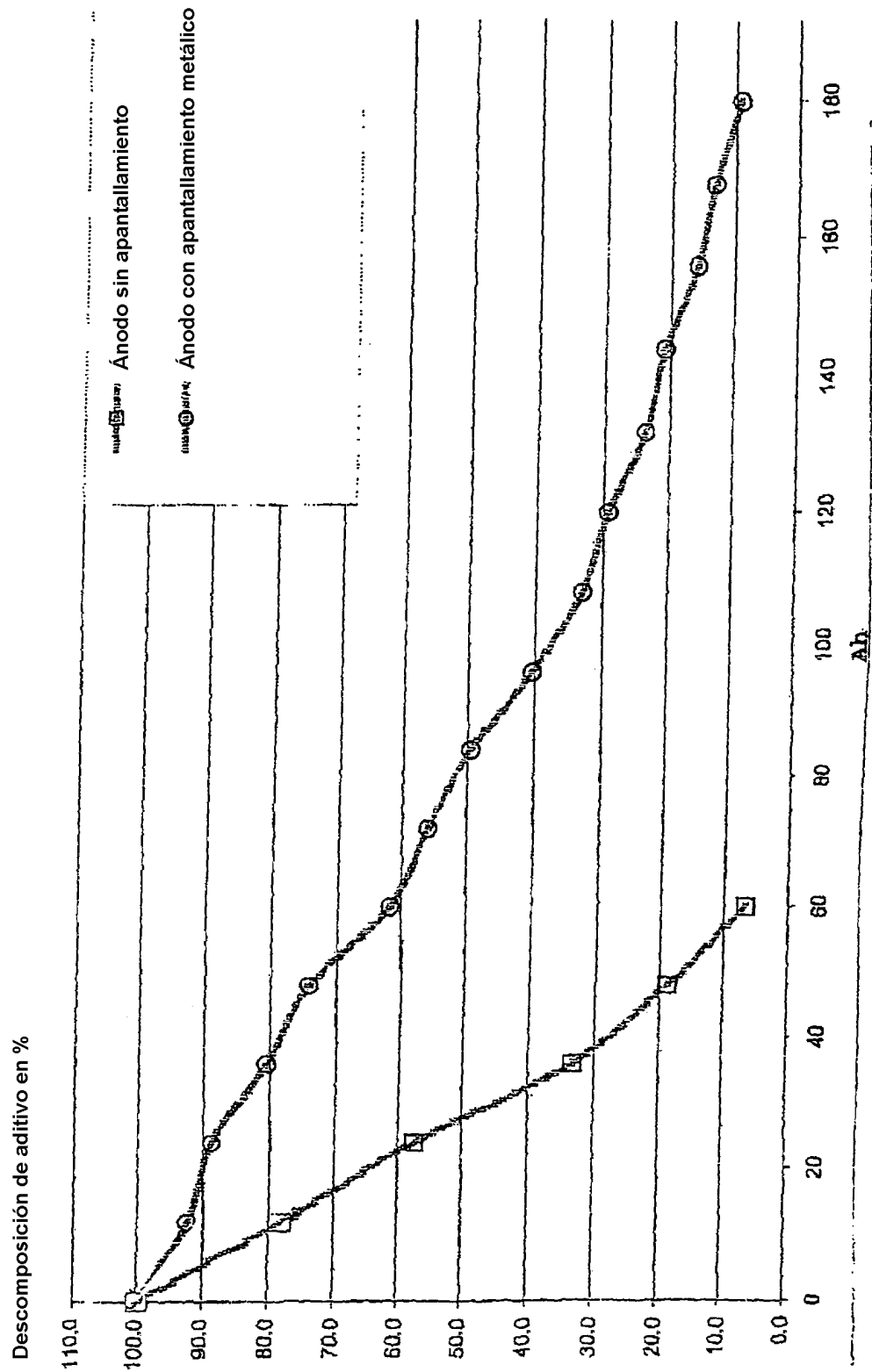


Figura 1