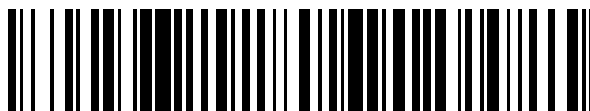


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 261**

51 Int. Cl.:

**C25D 5/18** (2006.01)

**C25D 21/12** (2006.01)

**G01N 27/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2009 E 09748250 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2342553**

54 Título: **Método de control analítico de la deposición electrolítica que sirve como depósito para dicho revestimiento metálico**

30 Prioridad:

**05.11.2008 DE 102008056470**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.06.2013**

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
Erasmusstraße 20  
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**HARTMANN, PHILIP;  
JONAT, MICHAEL y  
WUENSCHÉ, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO FACES, José**

**ES 2 409 261 T3**

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

Método de control analítico de la deposición electrolítica que sirve como depósito para dicho revestimiento metálico

5 Campo de la invención:

[0001] El presente invento es relativo a un método de inspección de coberturas de metal que se puede situar solo en un sustrato o que es una parte constituyente de un sistema revestimiento metálico multicapa, así como un método de control analítico de la deposición electrolítica que sirve como depósito para dicho revestimiento metálico.

10

Diseño anterior:

15

[0002] Para proteger los metales de la corrosión, se ha considerado ventajoso depositar un sistema de revestimiento múltiple de níquel en las superficies de los mismos. Por ejemplo, partes hechas de cobre, latón o acero pero también partes hechas de material plástico pueden ser revestidas con este sistema de cobertura. Normalmente, se deposita también una fina capa de cromo sobre el mismo sistema de cobertura múltiple de níquel. La cobertura de níquel sirve para fines decorativos y también para proteger el material de base de la corrosión.

20

[0003] El sistema de cobertura múltiple de níquel normalmente consiste en una capa gruesa de níquel realizada con níquel semibrillante. El grosor puede ser de 10 - 20 mm por ejemplo. Para depositarlo, se utilizan aditivos sin sulfuro. En la cobertura de base se deposita una capa más fina de revestimiento de níquel brillante de un grosor típico de 5-15 mm, para ello se utilizan aditivos con sulfuro. Como alternativa, se puede aplicar primero un revestimiento de níquel brillante con un contenido muy alto de sulfuro en la capa de níquel semibrillante y posteriormente la capa brillante o mate de níquel a la que nos hemos referido anteriormente. Una capa aún más fina de níquel brillante se deposita sobre la cobertura de níquel brillante o mate, la capa más fina semibrillante se aplica utilizando aditivos orgánicos y tendrá un grosor por ejemplo de - 3 mm. Esta capa de níquel puede contener adicionalmente partículas inorgánicas que se incorporan durante la deposición. Una capa muy fina de cromo, de solo 0.2 - 0.4 mm de grosor se deposita generalmente en la cobertura de níquel semibrillante. Si la capa de níquel semibrillante contiene partículas, se forman poros en el revestimiento de cromo ya que no se puede depositar cromo donde hay partículas situadas superficialmente en la capa de níquel.

25

30

[0004] La protección de corrosión de este sistema de revestimiento se basa en el principio de una cobertura sencilla de níquel que incluye diferentes potenciales de disolución para que se puedan comportar de diferentes formas relativamente a la corrosión: el revestimiento de níquel brillante o mate tiene un potencial de disolución que es más negativo que el de dos coberturas semibrillantes. En comparación con el revestimiento mate de níquel, el revestimiento rico en sulfuro, que puede ser aplicado opcionalmente, es aún menos noble. La capa baja semibrillante de níquel tiene un potencial más positivo que la capa superior de níquel semibrillante, que probablemente contiene partículas. Como resultado, se obtiene una protección activa contra la corrosión: la corrosión puede invadir los poros de la capa de cromo y alcanzar la capa superior de níquel semibrillante y bajo la capa brillante o mate y puede que hasta la capa de níquel brillante menos noble rica en sulfuro. Puesto que la corrosión se produce de forma uniforme a través de los poros de la capa de cromo en el revestimiento de níquel por debajo y de forma desigual, por ejemplo a través de las fisuras, la superficie del componente protegido permanece prácticamente intacta durante un largo periodo de tiempo. La capa de níquel no noble brillante o mate y probablemente también la capa de níquel rica en sulfuro puede por lo tanto sacrificarla (M.Höp et al., "DUR-Ni@4000 - Verbes- sertes Korrosionsschutz mit verbesserter Prozesssicherheit [Protección de corrosión mejorada con un proceso seguro mejorado - ty]". Galvanotechnik, 4 (2004) 894-897).

35

40

45

[0005] Para verificar la calidad del sistema de revestimientos de níquel, se realiza la prueba CASS (CASS: Copper Accelerated Salt Spray) (espray de sal acelerado Copper). Con este método de prueba, las partes que se evalúan se sitúan en una cámara de spray de sal con una solución de spray de sal, en el caso del test CASS, una solución de cloruro de cobre y ácido acético corroe las partes. La prueba de las partes es muy larga, por lo que implica mucho tiempo antes de que se pueda ver si las partes fabricadas reúnen los requisitos.

50

55

[0006] Por este motivo, se han desarrollado otros métodos, por ejemplo el Dubpemell Test que permite determinar el número de poros en el revestimiento de poros como medida de resistencia a la corrosión de las superficies protegidas (M.Höp et al., *ibid.*).

60

65

[0007] Otro método para verificar la calidad del sistema de revestimientos de níquel, se realiza el test STEP (STEP: Simultaneous Thickness and Electrode Potential Determination; DIN 50022) (determinación del grosor y el potencial de electrodos). El método revelado en DIN 50022 comprende el siguiente método, cuyos pasos son: disolución electrolítica de una cobertura metálica depositado en una pieza de trabajo por polarización anódica de la pieza de trabajo utilizada como un electrodo de trabajo relativamente a un electrodo contador que está en contacto electrolítico (vía electrolito de disolución) con un electrodo contador; y registrar la potencia durante la disolución de la cobertura metálica en el electrodo de trabajo en el tiempo. Con este test STEP, los parámetros que son relevantes para la evolución de la corrosión, concretamente el grosor de la capa sencilla de níquel así como las diferencias en sus potenciales, pueden ser medidas en un proceso sencillo de un solo paso. Utilizando este método, se obtendrá

ventaja del hecho de que el potencial eléctrico medido en referencia al electrodo durante los grandes cambios en el desmontaje después de desmontar una cobertura de níquel. Esto sucede después de que las respectivas coberturas de níquel se hayan disuelto, los potenciales de disolución medidos dependen de la naturaleza de la respectiva cobertura de níquel. La diferencia de potencial entre la cobertura de níquel mate o brillante y la cobertura más baja de níquel semibrillante debe tener un rango de 120 a 140 mV mientras que la diferencia potencial entre la cobertura mate o brillante de níquel y la cobertura superior de níquel semibrillante, que además puede contener partículas, debe mantenerse en un rango de 20 a 50 mV. La diferencia potencial entre la cobertura de níquel rica en sulfuro y la brillante o mate debe estar en un rango de 15 a 25mV. La cobertura de níquel mate o brillante es menos noble que la base semibrillante y también menos noble que la cobertura superior de níquel semibrillante, que además puede contener partículas, mientras que es más noble que la cobertura de níquel rica en sulfuro. Para realizar el test STEP, la combinación de la cobertura que se inspecciona, que está situada en una parte cubierta procedente de la producción, está anódicamente agotada. Relativamente a las condiciones experimentales y a la estructura experimental, se refiere al lector a DIN 50022.

**[0008]** Este método también se describe como "Método test estándar para determinación del grosor simultáneo y potencial del electrodo para las capas individuales en el depósito de múltiples capas de níquel (STEP Test)", ASTM standard B 764.

**[0009]** "Determinación del grosor simultáneo y del potencial electroquímico de las capas individuales de los depósitos de níquel", E.O. Harbulak, Plating y Surface Finishing, Febr. 1980, 49-54 y US 6,592,737 B1 describen con más detalle este método de prueba.

**[0010]** Además de un método de inspección del efecto corrosivo de la protección de una cobertura con una elevada resistencia de protección se conoce desde DE 30 10 750 C2. Este método comprende los siguientes pasos: presentar la cobertura de protección en un plato metálico y localizar el plato de metal con cobertura, un electrodo de referencia y un electrodo contador en un medio corrosivo; determinar el potencial que surge espontáneamente y que electroliza el plato metálico de la cobertura de dicho potencial; polarizar el plato de metal con impulso de polarización etc., para determinar si el plato de metal con cobertura muestra daños o no; y determinar una pequeña corriente/voltaje o determinar una curva de polarización anódica y/o catódica.

Problema y objeto de la invención:

**[0011]** Se ha descubierto que incluso el test STEP no es seguro y bastante rápido para poder reunir todas las necesidades para producción masiva con requisitos de alta calidad. La duración de la inspección de una inspección inclusiva de la fabricación de las muestras necesarias para inspección generalmente es al menos de 90 minutos. En este periodo de tiempo, muchas partes cubiertas de poca calidad pueden ser fabricadas en fábricas de producción masiva sin ninguna posibilidad de descubrirlas antes. En el peor de los casos, estas partes deben ser eliminadas. No es aceptable. Además, se ha descubierto que los valores de la diferencia de potencial determinados con el test STEP están sometidos a fluctuaciones bastante fuertes para que el extracto relativo a la calidad de las partes fabricada no sea bastante seguro. Por último, no es posible realizar deducciones individuales relativas a las causas de posibles diferencias de determinados valores de referencia, porque los valores obtenidos con el test STEP están determinados por la respectiva calidad de dos coberturas vecinas.

**[0012]** Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es encontrar un método por medio del que, de forma rápida, segura y cuyo resultado sea la posibilidad de una evaluación fiable de la calidad de una capa depositada de metales, esta cobertura de metal debe ser o bien depositada sola en un substrato o una parte componente de un sistema de cobertura de varias capas. Además, anima a permitir el control del electrolito depositario utilizado para depositar la cobertura de metal de una forma que las coberturas de metal depositadas en el mismo tengan la calidad deseada. Por último, anima a que sea posible librar directamente deducciones para la supervisión y guía del electrolito de deposición para permitir mantener la calidad de las capas depositadas constantes más fácilmente.

Descripción de la invención:

**[0013]** El objetivo se logra por medio del control analítico de la deposición electrolítica que sirve para el depósito mencionado la cobertura de metal como se explica más adelante en la reivindicación 1 de la patente.

**[0014]** El método de la invención puede ser utilizado para supervisar la calidad de las capas depositadas de cualquier metal y de las deposiciones de electrolitos utilizadas con estos fines. Níquel, cobre, estaño, zinc, plomo, cadmio, cromo, acero, cobalto, plata, oro, platino, paladio, rodio así como las aleaciones de los mismos se mencionan, por ejemplo. El método se basa en el principio de que la cobertura de metal se deposita desde la deposición electrolítica que será inspeccionada y bajo las condiciones de deposición que son importantes para la deposición, la calidad de la cobertura de metal se determina por las condiciones de la deposición así como por la composición de la deposición electrolítica y esta calidad está determinada por la medición de la disolución potencial de la cobertura de metal depositada. Por lo tanto, la disolución potencial está autorizada por las condiciones de la deposición que se contemplan y por la composición del electrolito de deposición. El potencial de deposición no está afectado por todos los parámetros de las condiciones de deposición y por todos los componentes de los electrolitos

de la deposición en la misma medida. El potencial de disolución es principalmente indicativo de la resistencia de corrosión de la cobertura del metal depositado y es un resultado de la misma, un parámetro de medida para determinar esos parámetros de las condiciones de deposición así como los componentes de la deposición electrolítica que tienen influencia decisiva sobre la resistencia a la corrosión de la cobertura de metal depositada.

5 **[0015]** Un método para inspeccionar la cobertura de metal, que no constituye un método de la invención, implica los siguientes pasos del método:

- 10 a) depositar la cobertura de metal desde el electrolito en un electrodo de trabajo;  
 b) disolver electrolíticamente la cobertura de metal mediante la polarización anódica del electrodo de trabajo relativamente al electrodo contador, que está en contacto electrolítico con el electrodo de trabajo;  
 c) registrar una disolución eléctrica potencial en el electrodo de trabajo sobre el tiempo, dicho potencial se produce durante la disolución de la cobertura de metal, y  
 15 d) determinar un valor medio de tiempo del potencial de disolución.

**[0016]** Para ser capaz de determinar la calidad de la cobertura depositada de metal relativa a otras coberturas de metal, el método opcionalmente comprende, después del paso d) del método, el paso e) adicional del método e):

- 20 e) comparar el valor medio de tiempo de la disolución potencial con un valor de referencia.

**[0017]** El método de la invención para control analítico de la deposición electrolítica sirve para depositar la cobertura de metal implica los pasos del método:

- 25 a) depositar la cobertura de metal desde el electrolito en un electrodo de trabajo;  
 b) disolver electrolíticamente la cobertura de metal mediante la polarización anódica del electrodo de trabajo relativamente al electrodo contador, que está en contacto electrolítico con el electrodo de trabajo;  
 c) registrar una disolución eléctrica potencial en el electrodo de trabajo sobre el tiempo, dicho potencial se produce durante la disolución de la cobertura de metal,  
 30 d) determinar un valor medio de tiempo del potencial de disolución,  
 e) determinar la diferencia entre el valor medio de tiempo de la disolución potencial y un valor de referencia; y f) asociar la referencia mencionada a una diferencia entre la concentración de un componente adicional de la deposición electrolítica que determina la disolución potencial y su concentración de referencia de dicho componente.

35 **[0018]** La cobertura de metal puede concretamente ser una parte constituyente de un sistema de coberturas de metal multicapa. Como resultado, varias coberturas de metal pueden ser depositadas una después de otra en el electrodo de trabajo y luego pueden ser disueltas una después de la otra. Para cada cobertura de metal, el potencial eléctrico del electrodo de trabajo se registra por separado en el tiempo y después un valor medio de tiempo del potencial de la disolución se determina respectivamente para cada cobertura de metal en el sistema de cobertura de metal.

40 **[0019]** De acuerdo con el método paso a), la cobertura de metal se deposita primero desde el electrolito de deposición en el método de la invención. El electrolito de deposición es la solución que se usa para fabricar las partes de metal en producción. Además, esas condiciones de deposición se eligen preferiblemente y son utilizadas para depositar la cobertura de metal en las partes que sirven para producción. Se prefiere tener en consideración el hecho de que las partes utilizadas en producción tienen, en la mayoría de los casos, formas complejas y su densidad actual puede variar en diversos lugares en una y en la misma parte durante la deposición. Ya que, la corrosión puede variar en diferentes lugares, un lugar de corrosión puede ser examinado por ejemplo y la densidad local actual correspondiente a este lugar puede establecerse en conformidad con la invención durante la deposición, también en el método paso a). Alternativamente, los valores del parámetro también serán seleccionados para las condiciones de deposición, que son diferentes de las establecidas durante la producción. En el último caso, las condiciones de deposición durante la deposición de la cobertura metálica en el electrodo de trabajo, deben ser seleccionadas y reparadas para obtener condiciones comparables para distintas medidas.

55 **[0020]** El electrodo de trabajo preferiblemente consiste en un metal inerte en el que puede ser depositado el metal, más específicamente de una forma reproducible y capaz de ser repetida. Este es el motivo por el que el platino es el material preferido de la elección para el electrodo de trabajo. Después de la deposición y la disolución renovada de la cobertura de metal, el platino puede ser pretratado para renovar la deposición del metal con un tratamiento apropiado de forma que esta deposición de metal pueda ser reproducida y tener lugar como la anterior. Este condicionamiento puede por ejemplo ser realizado al poner el electrodo de platino en contacto con una solución de ácido sulfúrico y a través de una polarización anódica del electrodo de platino de acuerdo con una relación impuesta potencial en el tiempo. Este también es un motivo por el que se prefiere el platino a otros metales para realizar el electrodo de trabajo. Un electrodo de disco giratorio como un electrodo de platino giratorio es preferible ya que permite establecer una hidrodinámica constante y reproducible en el electrodo de trabajo. Como el electrodo de disco giratorio, el electrodo de disco giratorio se utiliza normalmente de una forma en que un disco de platino por ejemplo de un diámetro de 3 mm se enmarca en cada uno de los lados de un cilindro de un material aislante de electricidad, la

superficie del disco estará al mismo nivel que cada lado del cilindro. Para rotación, se hace girar el cilindro sobre su eje por ejemplo a 200 - 2000 revoluciones por minuto (rpm), preferiblemente sobre 500 rpm.

5 **[0021]** El electrodo de trabajo y el electrodo contador así como, si es necesario, otros electrodos como electrodos de referencia se acomodan preferentemente en una celda de medida que está separada del tanque cuyas partes que sirven para producción tienen cobertura de metal. Preferiblemente, la deposición del electrolito originado por el tanque de cobertura es continuamente transportada de dicho tanque hacia el electrodo de trabajo. Con esta intención, se pueden proporcionar tuberías adecuadas o mangueras para que circule la deposición electrolítica entre el tanque de cobertura y la celda de medida. La celda de medida se puede calentar en caso de que el metal necesite ser depositado a una temperatura más elevada.

10 **[0022]** De acuerdo con el paso de la medida b), la cobertura de metal depositada en el electrodo de trabajo se vuelve a disolver otra vez en el método de la invención mediante polarización anódica del electrodo de trabajo relativamente a un contador el electrodo que está en contacto electrolítico con dicho electrodo de trabajo. Esto significa que el electrodo de trabajo y el electrodo contador se ponen en contacto con un electrolito de disolución. Igual que el electrodo de trabajo, el electrodo contador en particular también puede ser de platino para asegurar que se puede usar repetidas veces. Entre el electrodo de trabajo y el electrodo contador se aplica preferiblemente un voltaje de forma que la corriente constante fluye permanentemente entre estos dos electrodos con la finalidad de disolución anódica de la cobertura metálica depositada en el mismo. Esta polarización del electrodo de trabajo también aparece reflejada como una condición galvanostática. El circuito eléctrico se utiliza con esta intención a través de él se aplica un voltaje eléctrico entre el electrodo de trabajo y el electrodo contador de forma que entre los dos electrodos fluye una corriente constante. Esta corriente de disolución puede establecerse bastante elevada para permitir una rápida medida. Una densidad de corriente de 5 a 50 A/dm<sup>2</sup>, preferiblemente de 10 a 30 A/dm<sup>2</sup>, se puede seleccionar. La densidad de corriente seleccionada durante la disolución depende del grosor de la cobertura de metal que será disuelta de una cobertura de metal muy fina debe ser desplazada con una solución de corriente muy baja para permitir mostrar un punto potencial que sea capaz de ser resuelto en términos de tiempo. Además, las coberturas de metal que serán disueltas, también pueden formar capas pasivas, incluso en disoluciones de densidades de corrientes variables, i.e. potenciales de disolución variables, para impedir la disolución. Por este motivo, puede incluso ser necesario para medir establecer consecutivamente diferentes valores de densidad cuando las coberturas de metal forman capas pasivas en diferentes potenciales y se sitúan una sobre la otra en un sistema de cobertura de metales multicapa. El potencial en el electrodo de trabajo se mide con referencia a un tercer electrodo, configurado para ser el electrodo de referencia. El acuerdo de los tres electrodos normalmente se conoce como "acuerdo de los tres electrodos". El voltaje de construcción entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia se mide si es posible sin corriente, es decir, el flujo de corriente entre estos dos electrodos se reduce. El electrodo de referencia que adopta un potencial eléctrico constante y que se configura para ser un electrodo de metal, por ejemplo con esta finalidad, dicho electrodo de metal estará en equilibrio con una sal de difícil solución con este metal como plata/electrodo cloruro de plata.

40 **[0023]** La cobertura de metal depositada es preferiblemente anódica y se disuelve en una solución especial de electrolito. La disolución de electrolito concretamente contiene iones de metal para ser depositados igual que al menos un ácido. Preferiblemente, la composición de la disolución electrolítica es diferente de la composición de la deposición de electrolito. La disolución de electrolito debe en concreto no contener ningún aditivo que afecte la calidad de la deposición como el tamaño de los granos. El resultado es que el electrodo de trabajo proporcionado con la cobertura de metal se transfiere a una celda de electrólisis que contiene la solución electrolítica y comprende el electrodo contador anterior a realizar el siguiente paso b) del método. La ventaja de usar la disolución del electrolito es que el potencial de la disolución medida es mucho más constante que cuando se usa el electrolito de deposición. Si el electrolito de deposición o un electrolito que también contenga aditivos afecta a la calidad de la deposición, se utiliza para disolver la cobertura de metal depositada en el electrodo de trabajo, una obtiene respectivamente una solución potencial que difiere considerablemente de la disolución potencial obtenida con la disolución de electrolito que no contiene esos aditivos. Consecuentemente, el potencial de la disolución también significativo depende de la composición de la disolución electrolítica.

50 **[0024]** Mediante la polarización anódica del electrodo de trabajo y la corriente que preferiblemente fluirá a un nivel constante se establece una disolución eléctrica potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo contador. De acuerdo con el paso c) del método, uno registra en el método de la invención el potencial de la disolución que se produce durante la disolución de la cobertura de metal, dicho potencial estará determinado en función del tiempo. El potencial de disolución depende tanto de la calidad de la cobertura depositada de metal como de las condiciones en las que se desarrolla la disolución. Si las condiciones son constantes durante la disolución y si la calidad de la cobertura de metal es la misma en cada capa retirada de la cobertura, una mide un potencial de disolución constante. Solo después de la retirada total de la cobertura de metal cambia el potencial medido ya que la superficie del electrodo de trabajo u otra cobertura de metal, que está situada debajo de la cobertura de metal y que está hecha de otro material o del mismo material que la cobertura de metal agotada entra en contacto con el electrolito de disolución, en el que otra cobertura de metal del mismo material ha sido depositada aunque en condiciones modificadas y también está agotada como resultado de la misma. En caso de que se use una disolución acuosa del electrolito, el potencial cambia a un valor que corresponde a la formación de oxígeno a través de la descomposición del agua cuando el electrodo de trabajo está situado por debajo de la cobertura de metal. No obstante, los cambios de

potencial a la disolución potencial de la otra cobertura de metal están por debajo de la cobertura de metal agotada.

**[0025]** Para evaluar la resistencia a la corrosión de la cobertura depositada de metal, primero se determina de acuerdo con el paso d) del método de la invención, desde el potencial de disolución que ha sido registrado dependiendo del tiempo, una media del valor del tiempo del potencial de disolución. Con estos fines, los valores del potencial de la disolución en el electrodo de trabajo se miden en un intervalo de tiempo impuesto y se hace la media de estos valores medidos. El intervalo de tiempo es preferiblemente determinado para incluir un valor (listo) para el potencial de disolución para que la fluctuación del potencial sea tan pequeño como sea posible en este intervalo de tiempo. El intervalo de tiempo puede ser elegido preferiblemente constante para cada medida y puede empezar una vez que haya finalizado la fase de inicio y puede finalizar antes de que el proceso de disolución haya concluido. Si varias coberturas de metal han sido depositadas una sobre la otra en el electrodo de trabajo, el potencial de disolución que se ha construido en el tiempo para cada capa se registra y después se determina una media de potencial de disolución. Los potenciales de disolución respectivos por supuesto podrán ser solo calculados cuando la correspondiente cobertura de metal en un sistema de cobertura de metal se presente.

**[0026]** En el método de inspección de la cobertura de metal, se compara preferiblemente, de acuerdo con el paso e) del método, el valor medio de tiempo del potencial de la disolución con un valor de referencia o, si un sistema de coberturas de metal multicapa tiene varias coberturas de metal, una compara el valor medio de tiempo de cada potencial de disolución con la referencia correspondiente al respectivo metal. Esta comparación permite determinar la calidad de la cobertura de metal depositada. Si el potencial de disolución se deposita en unos rangos de tolerancia admisibles sobre el valor de referencia, la calidad corresponde a estos requisitos. De lo contrario, la calidad es diferente a los requisitos. El valor de referencia se fija para un determinado tipo de cobertura de metal y se determina de forma empírica.

**[0027]** En el método para control analítico del electrolito de deposición, se determina, como alternativa al mismo y de acuerdo a los pasos e) y f) del método, la diferencia entre el valor medio de tiempo del potencial de disolución para una cobertura de metal y el valor de referencia (paso e) del método) y la diferencia se sitúa en una diferencia entre la concentración de un componente del electrolito de deposición que determina el potencial de disolución y su concentración de referencia (paso f del método). Si el valor de referencia se respeta, no hay necesidad de tomar medidas para ajustar el electrolito de deposición como resultado del mismo ya que en este caso no existe diferencia entre la composición del electrolito de deposición y una composición impuesta. Por contraste, la composición del electrolito debe ser adaptada si resulta que el valor de referencia no se respeta para el potencial de la disolución. En este caso, la concentración de un componente del electrolito de deposición que determina el potencial de disolución debe aumentarse o reducirse para volver a alcanzar el valor de referencia para el potencial de disolución. Para ser capaz de localizar qué medidas pueden tomarse para aumentar o reducir la concentración de este componente es ventajoso asociarlo con todas las diferencias posibles entre el valor medio de tiempo del potencial de la disolución y el valor de referencia una diferencia de concentración para el componente relativo al electrolito (y señalarlo en una tabla de ubicación) para que los valores a añadir puedan por ejemplo ser reparados para aumentar su concentración. Esta tabla de adjudicación debe ser determinada de forma empírica añadiendo un aditivo al electrolito de deposición hasta que se obtenga el potencial de deposición esperado si este no corresponde con el valor de referencia. El valor añadido de aditivo, corresponde a la diferencia de concentración. Además, también puede ser ventajoso determinar la concentración actual de este componente en la deposición electrolítica. Con esta intención se puede, por ejemplo, elaborar una tabla de adjudicación en la que los valores de concentración del componente se adjudican a unos valores correspondientes de tiempo del potencial de disolución.

**[0028]** Generalmente, los componentes que determinan el potencial de la disolución de un metal son aditivos que afectan a la deposición del metal, como el tamaño del grano y la codeposición de otros elementos químicos como el sulfuro. Un componente así puede, por ejemplo ser también una mezcla de diversas sustancias químicas que se añaden respectivamente todas juntas al electrolito de deposición.

**[0029]** Además, los valores obtenidos de acuerdo con la invención para el potencial de disolución también pueden ser usados para calcular la diferencia en la media de tiempo del potencial de disolución, por ejemplo entre dos coberturas de metal consecutivas en un sistema de coberturas de metal multicapa. Con esta resta, se obtienen diferencias potenciales que deberían ser idénticas a las diferencias potenciales obtenidas con el test STEP. Debido a la pobre capacidad reproductiva de las medidas con el test STEP, se obtienen resultados que no coinciden totalmente.

**[0030]** Una personificación preferida de la invención de la cobertura de metal es una cobertura de metal depositada electrolíticamente. Como se ha debatido específicamente en la parte introductoria de esta especificación y como se incorporado explícitamente en el enfoque de divulgación de la presente invención, las coberturas de níquel depositadas electrolíticamente se depositan como coberturas protectoras contra la corrosión sobre partes hechas de diversos materiales como cobre, latón o acero o incluso materiales plásticos, las coberturas de níquel son depositadas en diferentes calidades y en determinada secuencia, concretamente por ejemplo como una cobertura de níquel semibrillante, una cobertura de níquel brillante y una vez más una cobertura de níquel semibrillante, que necesariamente se deposita con partículas. La composición básica de un electrolito de deposición de níquel es normalmente lo que se conoce como baño de níquel Watts, que contiene iones de níquel, iones de cloruros, iones

de sulfato y ácido bórico, por ejemplo en la siguiente composición: 60 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 270 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 45 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . El valor PH de la deposición electrolítica generalmente va desde 2.5 hasta 6.0, preferiblemente de 3 a 4.5 y es más específicamente sobre 4.0. La deposición se produce a una temperatura de 40 - 70°C, preferiblemente de 50 - 60°C y en concreto a una temperatura de 55°C. Las respectivas coberturas se depositan electrolíticamente a partir de electrolitos de deposición de diferentes composiciones, en concreto, relativamente a los aditivos. La base de la cobertura semibrillante del material del sustrato contiene normalmente ácido sacílico, derivados del acetileno como hexinodiol o butanodiol, derivados del alcohol propargilo, formaldehído y/o hidrato de cloro o también mezclas de estos compuestos como aditivos. La capa probablemente depositada brillante rica en sulfuro o mate intermedia, normalmente contiene sacarina, ácidos sulfónicos y/o acetilenos derivados como aditivos. La cobertura de níquel brillante normalmente contiene como aditivos componentes con sulfuro como ácido sulfónico tolueno o sulfonatos de propargilo y sacarina adicional en lugar de ácido salicílico o mezclas de estos componentes. La cobertura superior semibrillante de níquel contiene normalmente sacarina o una sal de sacarina, hidrato de cloro y/o formaldehído, o también mezclas de estos componentes como aditivos y probablemente partículas adicionales de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por ejemplo. Además, los electrolitos de deposición pueden contener otros aditivos como abrillantadores y surfactantes

**[0031]** Si la cobertura de metal que es inspeccionada como cobertura de níquel o si el electrolito de deposición que es inspeccionado sirve para depositar una cobertura de níquel, también podrá usar un ion de níquel con la solución como la solución de electrolito. Para la disolución anódica de una cobertura de níquel, preferentemente se usará una solución electrolítica que contenga cloruro de níquel, cloruro de sodio y ácido bórico, preferiblemente en la siguiente composición: 300 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 50 g/l  $\text{NaCl}$ , 25 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . El pH preferido de este electrolito es 3.0. El proceso de disolución se realiza preferiblemente a temperatura ambiente.

**[0032]** El método del invento puede ser operado tanto como se refiere en los métodos Line como los que se conocen como métodos online. En el método Line, se toma manualmente una muestra de la deposición electrolítica de un tanque de producción y se aporta a un equipamiento de medida en un laboratorio. Entonces, se realizan las pruebas necesarias. Con el método online, la deposición del electrolito se aprovecha automáticamente del tanque de producción y se transfieren al equipamiento de medición. En este caso, el electrolítico de deposición puede ser aprovechado en breves intervalos de forma que las respectivas medidas se suceden sucesivamente.

**[0033]** Para el método on-line, la celda de medida con el electrodo de platino rotativo, con el electrodo contador y con el electrodo de referencia se pone hidráulicamente en contacto con el tanque de deposición para la deposición del electrolito en el que se producen las futuras partes metalizadas. Antes de aplicar el método de la invención, el electrodo de platino se limpia preferiblemente y después se acondiciona para prepararlo para medida. Con estos fines, es preferible enjuagar con una solución de ácido sulfúrico en la celda de medida. A continuación, el electrodo de platino se polariza anódica y catódicamente de acuerdo con un programa predeterminado. Después, el electrolito de deposición para realizar el paso a) del método se enjuaga desde el tanque de deposición en la celda de medida. Después, se deposita metal en el electrodo de platino. A continuación, el electrolito de deposición se retira de la celda de medida y se reemplaza por la disolución del electrolito después de aclararlo con agua, por ejemplo. Después, se siguen los pasos del método de la invención para determinar el potencial de la disolución de la cobertura depositada de metal en el electrodo de platino. Hasta completar las medidas, el electrolito de disolución se vuelve a retirar de la celda de medida. Después de la celda de medida haya sido probablemente enjuagada, el electrodo de platino se vuelve a acondicionar. Este método puede ser realizado repetidas veces para un electrolito de deposición. Si la línea de producción tiene varios baños de metal con diferentes composiciones para las partes que se van a cubrir, una puede proporcionar bien varias celdas de medida o una celda de medida se completa alternativamente con el respectivo electrolito de deposición de forma que los resultados obtenidos en la celda de medida durante las medidas se obtienen alternativamente para los diversos electrolitos de deposición. Alternativamente, las diferentes coberturas de metal pueden en primer lugar ser depositadas una después de la otra en el electrodo de trabajo y después ser depositadas una vez más sucesivamente. Determina una media de tiempo del potencial de disolución para cada cobertura de metal que se está aplicando.

**[0034]** Los valores de potencial respectivamente determinados procesados con medios adecuados para calcular desde los valores dependientes de tiempo medidos del potencial para la disolución y para hacer una comparación entre el valor medio de tiempo para el potencial de la disolución y el valor de referencia. De la misma forma, estos medios también sirven para determinar la diferencia entre el valor medio de tiempo del potencial de disolución y el valor de referencia y para asignar la diferencia a una diferencia entre la concentración del componente del electrolito de deposición que determina el potencial de disolución y su concentración nominal. Por necesidad, también se calcula con estos medios la diferencia de los valores potenciales determinados por coberturas de metal consecutivas o no consecutivas en un sistema de coberturas de metal multicapa. Estos tipos de medios pueden ser procesos de ordenador programados específicamente. Además, estos medios pueden servir para la documentación y para evaluación estadística. Finalmente, estos medios también pueden servir para controlar la celda de medida y los aparatos de suministro para la celda de medida con soluciones como el electrolito de deposición, con la disolución electrolítica, con flujo de agua y con una solución para acondicionamiento del electrodo de platino de forma que el método de la invención puede ser realizado de una forma automatizada como métodos on-line.

**[0035]** Con el método de la invención es posible por primera vez reaccionar en un breve espacio de tiempo a cambios en la calidad de las coberturas de metal depositadas que se depositan solas en un sustrato o que se localizan

en un sistema multicapa de coberturas de metal relativamente a su resistencia a la corrosión: Mientras era posible obtener una declaración sobre la resistencia a la corrosión de las coberturas o de los sistemas de cobertura en unos 90 min con los métodos convencionales, el método de la invención ahora permite buscar después de 20-30 min si las condiciones de deposición o la composición de la respectiva deposición electrolítica corresponde a los requisitos. Además, el método de la invención hace posible obtener deducciones directas de las composiciones de una deposición electrolítica individual. No es posible con el test STEP porque los valores de medidas obtenidos con el mismo solo producen información sobre la calidad de dos coberturas de metales próximas. Por último, se ha descubierto que el método de la invención produce resultados más precisos, es decir, más reproducibles que el test STEP. Para usar el test STEP se debe reconocer una mayor desviación de la norma que con el método de invención. Esto se debe al hecho de que los valores potenciales de diferencia determinados con este método dependen del tipo de las partes tomadas de la producción y en las que se han depositado las coberturas de metal así como en el lugar en el que se han realizado las medidas.

**[0036]** Por último, el método de la invención para inspección de la cobertura de metal, que implica el paso a) del método a través de d), hace posible determinar el potencial diferencias entre las coberturas de metal consecutivas en un sistema multicapa como el sistema de revestimiento múltiple de níquel. Alternativamente, una diferencia potencial para coberturas consecutivas realizadas de diferentes metales como níquel y cromo también pueden ser determinadas. Para ello, los valores medios de tiempo de los potenciales de disolución de las capas consecutivas, que se han depositado individualmente en el electrodo de trabajo, y después la diferencia potencial entre ellas se determina por sustracción.

**[0037]** Además, también es posible determinar a partir de la dependencia del tiempo del potencial de disolución para una cobertura de metal el grosor de la cobertura y, teniendo en cuenta la corriente de deposición, la productividad de corriente durante la deposición.

**[0038]** Los ejemplos descritos en lo sucesivo, sirven para ilustrar el invento. Las figuras ilustran los ejemplos más específicamente:

Fig.1 Ilustración esquemática del arreglo de la medida con la celda de medida para determinar el tiempo de respuesta del potencial de la disolución.

Fig.2 Las típicas curvas de potencial transitan de una cobertura de níquel más brillante a una cobertura de níquel semibrillante.

Fig.3 Ilustración esquemática del arreglo de la medida con la celda de medida para determinar la supervisión online de los baños de producción de níquel.

Fig.4 El potencial de disolución después de un cambio en la carga del electrolito, la concentración de aditivos y la densidad de corriente durante la deposición de una cobertura de níquel semibrillante; la dependencia del potencial de disolución como una función de la carga electrolítica en diferentes densidades de corriente para un electrolito de deposición de níquel brillante.

**[0039]** En las imágenes, como numerales se utilizan para destacar como elementos.

Ejemplo 1:

**[0040]** Los acuerdos de medidas esquemáticamente presentados en la Fig.1 comprenden una celda de medida 1 en la que se encuentran 3 electrodos: un electrodo de trabajo 2, un electrodo contador 3 y un electrodo de referencia 4. El electrodo de trabajo 1 es un electrodo de platino rotatorio. El electrodo contador 3 es un cable de platino y el electrodo de referencia 4 es un cable de plata cubierto con una cobertura de cloruro de plata. El electrodo de platino rotatorio 2 está formado de un cilindro hecho de Teflon® (DuPont de Nemours), en cuyo extremo se encuentra un disco de platino de 0.071 cm<sup>2</sup> de tamaño. El cilindro gira sobre su eje a 500 rpm. Como resultado, el electrolito contenido en la célula de medida circula en flujo continuo de la superficie del disco de platino para que las condiciones hidrodinámicas constantes prevalezcan en la superficie del platino. Los electrodos 2, 3, 4 están conectados a una fuente de corriente galvanostática (galvanostat) 5. Gracias al galvanostat 5, la corriente que fluye entre el electrodo de platino 2 y el electrodo contador 3 es constante (ej. A/dm<sup>2</sup> o un rango de corriente seleccionable por ejemplo de > 0 a 50 A/dm<sup>2</sup>). Además, el voltaje entre el electrodo de platino 2 y el electrodo de referencia 4 se mide a elevada impedancia. El electrodo de referencia 4 se sitúa próximo al electrodo de platino 2 para excluir ampliamente las influencias de la resistencia del electrolito. El galvanostat 5 está conectado a un ordenador 6 por medio del cual el potencial del electrodo de trabajo 2 relativo al electrodo de referencia 4 y la corriente entre el electrodo de trabajo 2 y el electrodo contador 3 puede ser registrada y almacenada además de establecida.

**[0041]** Se ofrece un electrolito a la celda de medida 1. En la ilustración mostrada en la Fig. 1, el electrolito puede hacerse fluir en la celda de medida 1 a través de 1 primera conexión por tubo 7 y al margen de la celda de medida 1 mediante un segundo tubo de conexión 8.

**[0042]** Para realizar la inspección, el electrodo de platino 2 se limpia antes de realizar la actual medida. Después una solución de ácido sulfúrico (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se introduce en la celda de medida 1 para condicionar el electrodo de platino 2. Para estos fines, el potencial del electrodo de platino 2 varía de forma crítica, en línea con el tiempo,



relativamente al electrodo de referencia 4 en un rango de potencia de -0.2 V a través de 1.2 V. Este ciclo puede realizarse varias veces.

5 **[0043]** A continuación, el ácido sulfúrico se retira de la celda de medida 1 y la celda de medida 1 se aclara con agua desionizada.

10 **[0044]** Después de esto, se inicia la medida actual: Con esta intención, se transfiere un electrolito para depositar níquel brillante en la celda de medida 1. El electrolito de níquel brillante tiene la siguiente composición básica: 60 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 270 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 45 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Como aditivo que determina el comportamiento corrosivo de la cobertura depositada de níquel brillante, el electrolito de deposición contiene una mezcla de componentes que contienen sulfuro. Una densidad de corriente de 3 A/dm<sup>2</sup> por ejemplo se establece para depositar una cobertura de níquel brillante. La temperatura del electrolito es 55°C. Este es el motivo por el que la celda de medida se ha calentado durante la deposición. El grosor de la cobertura depositada es aproximadamente 4 mm.

15 **[0045]** Hasta completar la deposición, el electrolito de la deposición se vuelve a retirar de la celda de medida 1. A continuación, la celda de medida 1 se aclara con agua desionizada.

20 **[0046]** Después, se introduce una disolución del electrolito en la celda de medida 1. El electrolito de disolución tiene la siguiente composición: 300 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 50 g/l NaCl, 25 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . El proceso de disolución se realiza preferiblemente a temperatura ambiente. Mediante la polarización anódica del electrodo de platino 2 y a través del establecimiento de una corriente constante entre el electrodo de platino 2 y el electrodo contador 3, la cobertura depositada de níquel brillante se aplica sucesivamente. El potencial establecido en el electrodo de platino 2, relativo al electrodo de referencia 4 se registra dependiendo del tiempo (gráfico incluido en la Fig. 1): Al principio de la disolución, el potencial medido en el electrodo de platino 2 es sustancialmente constante. En cuanto toda la cobertura de níquel ha sido aplicada, el potencial aumenta en grandes saltos ya que el agua se descompone en el electrodo de platino 2. La descomposición del agua se produce en el voltaje que es más positivo que la disolución de níquel.

30 **[0047]** Después de realizar esta medida, la disolución del electrolito se vuelve a retirar de la celda de medida 1 y la celda de medida 1 se aclara con agua desionizada.

35 **[0048]** Después, se puede realizar otra medida como la inspección de un electrolito de níquel semibrillante. Para este objetivo, el electrodo de platino se ha condicionado previamente como se describe anteriormente. A continuación, la celda de medida se aclara y después la deposición del electrolito se introduce en la celda de medida 1. Después de la deposición de una cobertura de níquel semibrillante, la celda de medida 1 se aclara otra vez y el níquel depositado se despoja del electrodo de platino.

40 **[0049]** Las típicas curvas de los potenciales transitorios de coberturas de níquel brillante y níquel semibrillante se muestran en la Fig. 2. La cobertura de níquel brillante se ha depositado en la celda de medida 1 en el electrodo de platino 2 como se ha indicado anteriormente. La cobertura de níquel semibrillante se ha depositado en la celda de medida 2 en la celda de medida 1 de una deposición. El electrolito tiene la siguiente composición básica: 60 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 270 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 45 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Como aditivo que determina el comportamiento corrosivo de la cobertura de níquel semibrillante, el electrolito de deposición contenía una mezcla de formaldehído y de hidrato de cloro. La deposición se realizó a 55°C y en una densidad de corriente de 3 A/dm<sup>2</sup>.

45 **[0050]** La curva continua representa el historial cronológico de la disolución de una cobertura de níquel brillante en una densidad de corriente de 26 A/dm<sup>2</sup> a una temperatura ambiente y a 500 rpm. La curva discontinua reproduce la cronología de la disolución de una cobertura de níquel semibrillante bajo las mismas condiciones.

50 **[0051]** Parece que en ambas curvas una ha obtenido primero el nivel potencial 10 a bajo voltaje frente a Ag/AgCl. Después de aproximadamente 40s, las curvas van desde el potencial bajo hasta los elevados valores potenciales de 20, que corresponden a la descomposición del agua en el electrodo de platino.

55 **[0052]** Para evaluar ambas curvas, primero se fija una en la ranura 15 en la que se calculaba la media de los respectivos valores de potencial. Esta variaba de 10 a 30 s después del inicio de la deposición y fue elegida para ser la misma para ambos procedimientos de disolución. En esta franja de tiempo, los valores de medida para el potencial de disolución se registraron y se almacenaron en breves intervalos de tiempo, por ejemplo en intervalos de 0.1s. Se hicieron las medias de los valores almacenados y estos valores para cada curva se almacenaron por separado.

60 **[0053]** Para la cobertura de níquel brillante, se determinó un potencial medio de disolución de 214 mV frente a Ag/AgI y para la cobertura de níquel semibrillante se determinó un potencial medio de disolución de 365 mV frente a Ag/AgCl. La diferencia entre los potenciales de disolución de estas dos coberturas de aproximadamente 140 mV frente a Ag/AgCl se pueden calcular. Esta diferencia corresponde al resultado que se obtendría con un test STEP.

Ejemplo 2:

**[0054]** En otro diseño de prueba, la cobertura brillante de níquel y la cobertura semibrillante de níquel se depositaban en condiciones diferentes y por lo tanto se obtenían valores para el potencial de disolución después de calcular la diferencia entre las combinaciones correspondientes de coberturas de níquel brillantes y coberturas de níquel semibrillantes cuando se comparaban con valores determinados de acuerdo con el test STEP. Las condiciones para depositar las coberturas de níquel brillantes y las coberturas de níquel semibrillantes correspondían a aquellas que ya se habían elegido en el ejemplo 1 si no se habían indicado otras condiciones en lo sucesivo. La densidad de corriente durante la deposición de las coberturas de níquel así como las concentraciones de aditivos que determinan el comportamiento corrosivo en el níquel semibrillante variase respectivamente. Tab. 1 compara el resultado de estas pruebas frente a las otras.

**[0055]** Los valores de diferencias obtenidos con el método de la invención apenas coinciden con los valores obtenidos con el test STEP. Principalmente, hay que señalar que la diferencia potencial obtenida fue la más grande, cuanto mayor era la concentración del aditivo de níquel semibrillante, más pequeña era la densidad durante la deposición de la cobertura de níquel semibrillante y mayor era la densidad de corriente durante la deposición de la cobertura de níquel brillante. Comparando los tests N.º 7 y 9 en los que los mismos valores de parámetro se utilizaban respectivamente, se puede mostrar además que la reproducción de los resultados para la diferencia de los valores de potencial es significativamente mejor utilizando el método de la invención que utilizando el test STEP.

**[0056]** Fig. 3 muestra una ilustración esquemática de un acuerdo de medida que puede ser utilizado para una supervisión online producción de baños para deposición de níquel.

**[0057]** La celda de medida 1 se conecta a un baño de producción de níquel brillante 210 o a un baño de producción de níquel semibrillante 220 mediante un tubo de alimentación 110 y un tubo de recuperación 120. Las partes que se pueden reproducir provocan que se pase a través de los baños en la dirección indicada en la flecha 200 y son bañados ahí en níquel. Estos dos baños pueden ser conectados alternativamente a la celda de medida 1. El electrolito de deposición puede ser provocado por flujo del baño respectivamente deseado en la celda de medida 1 a través de válvulas 310, 320.

**[0058]** Además, las reservas del electrolito de disolución 410, el ácido sulfúrico disuelto para condicionar el electrodo de platino 420 y el agua desionizada 430 están conectadas a la celda de medida 1 a través de una válvula manifold 330. Un contenedor adicional de deshechos 440 está conectado a la celda de medida 1 a través de la válvula 320. Las respectivas soluciones se transfieren según sea necesario a la celda de medida 1 y provocan el flujo al contenedor de deshechos 440 después de su uso.

Ejemplo 3:

**[0059]** En otra prueba, la influencia de la carga del electrolito, de la concentración de aditivo de níquel semibrillante y la densidad actual durante la deposición de una cobertura de níquel semibrillante en la disolución potencial se ha examinado. La carga del electrolito es la carga impuesta en la deposición del electrolito en el tanque (15 l volumen) para depositar el níquel semibrillante por unidad de volumen, expresada en [A·h/l]. Con esta intención, las hojas de cobre se cubrieron con níquel semibrillante en diferentes densidades de corriente (Ver tabla 1). El potencial de disolución se midió como en los ejemplos 1 y 2 con una densidad de corriente de 26 A/dm<sup>2</sup> en un electrodo de platino que gira a 500 rpm. La media de potencial fue la que se muestra en el ejemplo 1.

**[0060]** Con esta finalidad, un electrolito de níquel semibrillante con una composición como en el Ejemplo 1 se preparó en un baño en un tanque de 15 l. El aditivo fue el mismo que el que se describió en el Ejemplo 2. La concentración de aditivo fue al principio 0 ml/l. Cada aumento en la concentración de aditivos se añadió en dosis en la deposición del electrolito de acuerdo con las cantidades de aditivo necesarias para mantener la respectiva concentración como función de la respectiva carga del electrolito.

**[0061]** Después de trabajar brevemente en la deposición del electrolito (0.089 A·h/l), se depositó una cobertura de níquel semibrillante en el electrodo giratorio de platino a una densidad de corriente de 3 A/dm<sup>2</sup>. El potencial de disolución fue 285 mV frente a Ag/AgCl. Siguiendo, el aditivo de níquel semibrillante se añadió de forma que la concentración era 0,1 ml/l. Las otras pruebas se desarrollaron, depositando níquel semibrillante en el electrodo de platino a una densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup> y 4 A/dm<sup>2</sup>. Los potenciales de disolución asociados fueron 303 mV (0.178 A·h/l) y 298 mV (0.267 A·h/l) (respectivamente 2 A/dm<sup>2</sup>) o 270 mV (0.356 A·h/l) y 267 mV (0.445 A·h/l) (respectivamente 4 A/dm<sup>2</sup>), cada uno frente a Ag/AgCl. Después, la concentración de aditivos aumentó a 0,3 ml/l. En esta concentración, se depositó níquel semibrillante en una densidad de corriente de 3 A/dm<sup>2</sup> y 4.7 A/dm<sup>2</sup>. Los potenciales de disolución fueron 310 mV (0.623 A·h/l), 301 mV (0.712 A·h/l), 302 mV (0.801 A·h/l), 296 mV (0.89 A·h/l) (respectivamente 3 A/dm<sup>2</sup>) o 270 mV (0.979 A·h/l) (4.7 A/dm<sup>2</sup>), cada uno frente a Ag/AgCl. Después, la concentración del aditivo aumentó a 0,5 ml/l. En esta concentración, se depositó níquel semibrillante en una densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup> y 4 A/dm<sup>2</sup>. Los potenciales de disolución eran 356 mV (1.068 A·h/l), 349 mV (1.157 A·h/l) (respectivamente 2 A/dm<sup>2</sup>) o 300 mV (1.246 A·h/l), 299 mV (1.335 A·h/l) (despectivamente 4 A/dm<sup>2</sup>), cada uno frente a Ag/AgCl. Finalmente, la concentración de aditivos se aumentó a un valor de 0,64 ml/l. En estas

condiciones, se depositó níquel semibrillante en una densidad de corriente de 3 A/dm<sup>2</sup>. El potencial de disolución fue 330 mV frente a Ag/AgCl. En este momento en el tiempo, la carga del electrolito era 1.424 A-h/l.

5 **[0062]** La siguiente puede verse afectada por este test: Como se muestra en el ejemplo 2, la disolución potencial depende significativamente de las condiciones de deposición, concretamente en la densidad de la corriente durante la deposición. Además, la composición de la deposición del electrolito también tiene un fuerte impacto en la disolución potencial, concretamente en el aditivo de níquel semibrillante: Al cargar de forma continuada el electrolito de deposición con partes que están cubiertas en el baño, la carga del electrolito aumenta constantemente. Puesto que los aditivos contenidos en la deposición electrolítica se consumen durante la deposición, como al incorporar una cobertura de níquel semibrillante, la concentración de la misma cae debido al tratamiento. En consecuencia, el potencial de disolución también se ha reducido mientras que el método de la invención se desarrollaba, mientras las condiciones de la deposición seguían siendo las mismas. Cuando aumentó la concentración de aditivos, el respectivo potencial de la disolución podría aumentar. Era menor cuanto más elevada era la densidad de corriente utilizada para depositar la cobertura de níquel semibrillante sobre el electrodo de platino.

15 Ejemplo 4:

20 **[0063]** En otra prueba, la dependencia del potencial de la disolución sobre la carga del electrolito y la densidad de corriente era analizada. Con esta finalidad, se eligieron las condiciones para ser las mismas que las descritas en el Ejemplo 3.

25 **[0064]** Los gráficos muestran en la Fig. 5 claramente la amplia dependencia lineal del potencial de la disolución sobre la carga del electrolito. Además, esto también confirma que la disolución potencial es más alta cuanto más baja sea la densidad de corriente utilizada para depositar níquel brillante en el electrodo de platino.

30 **[0065]** Consecuentemente, parece, y es la impresión, que la media de la disolución potencial puede ser usada fácilmente no solo para determinar la diferencia potencial entre una cobertura de níquel brillante y una cobertura de níquel semibrillante para verificar la resistencia a la corrosión de este sistema de cobertura, además es también indicativo de la supervisión de un electrolito de níquel semibrillante para deposición. Lo mismo se aplica para supervisión de un electrolito de níquel brillante. La posibilidad de supervisar la deposición de electrolitos a través del potencial de disolución es especialmente significativa porque no solo permite determinar la concentración del aditivo utilizado para deposición en el sentido analítico, sino también determinar cuantitativamente su efecto funcional en el comportamiento que determina el proceso de la corrosión de la cobertura de níquel depositada.

35 Tabla 1: La comparación de los valores diferenciales obtenidos con el método de la invención con los resultados obtenidos con el test STEP

Test N.º	Densidad Corriente níquel brillante [A/dm <sup>2</sup> ]	Densidad Corriente níquel semi brillante [A/dm <sup>2</sup> ]	aditivo semi brillante de níquel [ml/l]	Diferencia potencial valor [mV]	Diferencia potencial Test STEP [mV]
1	3	3	0	37	0
2	4	2	0.1	58	26
3	2	2	0.1	33	27
4	2	4	0.1	9	0
5	4	4	0.1	33	22
6	3	1,3	0.3	129	109
7	3	3	0.3	78	65
8	1,3	3	0.3	38	64
9	3	3	0.3	76	61
10	4,7	3	0.3	83	90
11	3	4,7	0.3	47	55
12	4	2	0.5	142	133
13	2	2	0.5	116	110
14	4	4	0.5	96	88
15	2	4	0.5	74	83
16	3	3	0.64	117	101

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de control analítico de la concentración de un componente adicional de una deposición electrolítica, como un aditivo, sirve para depositar una cobertura de metal, implica:
- a) depositar la cobertura de metal desde el electrolito en un electrodo de trabajo;
  - b) disolver electrolíticamente la cobertura de metal mediante la polarización anódica del electrodo de trabajo relativamente al electrodo contador, que está en contacto electrolítico con el electrodo de trabajo;
  - 10 c) registrar una disolución eléctrica potencial en el electrodo de trabajo sobre el tiempo, dicho potencial se produce durante la disolución de la cobertura de metal,
  - d) determinar un valor medio de tiempo del potencial de disolución,
  - e) determinar la diferencia entre el valor medio de tiempo del potencial de la disolución y el valor de referencia. Y
  - 15 f) asociar dicha referencia a una referencia entre la concentración de un componente adicional de la deposición electrolítica que determina el potencial de disolución y una referencia de concentración de dicho componente.
- 20 2. El método de control analítico de la concentración de un componente adicional de una deposición electrolítica como se establece en la cláusula 1, **caracterizado porque** la cobertura de metal es una parte constituyente del sistema de cobertura multicapa de metal.
3. El de control analítico de la concentración de un componente adicional de una deposición de electrolito como se establece en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**, previa a la realización de paso b) del método, el método además comprende:
- 25 b1) transferencia del electrodo de trabajo proporcionado con la cobertura de metal en una célula de electrolisis que contiene una disolución del electrolito y comprende el electrodo contador.
- 30 4. El método de control analítico de la concentración de un componente adicional de una deposición electrolítica, como se establece en la reclamación 3, **caracterizado porque** la disolución de electrolito contiene iones de metal para ser depositados y al menos un ácido.
- 35 5. El método de control analítico de la concentración de un componente adicional de una deposición de electrolito como se establece en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la disolución electrolítica de la cobertura de metal se realiza bajo condiciones galvanostáticas.
- 40 6. El método de control analítico de la concentración de un componente adicional de una deposición de electrolito como se establece en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el electrodo de trabajo es un electrodo rotatorio de platino.
- 45 7. El método de control analítico de la concentración de un componente adicional de una deposición de electrolito como se establece en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cobertura de metal es una cobertura de níquel depositada de forma electrolítica. .
- 50 8. El método de control analítico de la concentración de un componente adicional de una deposición de electrolito como se establece en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cobertura de metal es una cobertura de níquel semibrillante o una cobertura de níquel brillante.
- 55 9. El método de control analítico de la concentración de un componente adicional de una deposición de electrolito como se establece en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los valores de potencial de disolución en el electrodo de trabajo se determinan en un intervalo de tiempo y se hace la media de los valores obtenidos para determinar el valor medio de tiempo de potencial de disolución.
10. El método de control analítico de la concentración de un componente adicional de una deposición electrolítica, como se establece en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la deposición de los electrolitos se origina en un tanque de cobertura y se transfiere continuamente al electrodo de trabajo.

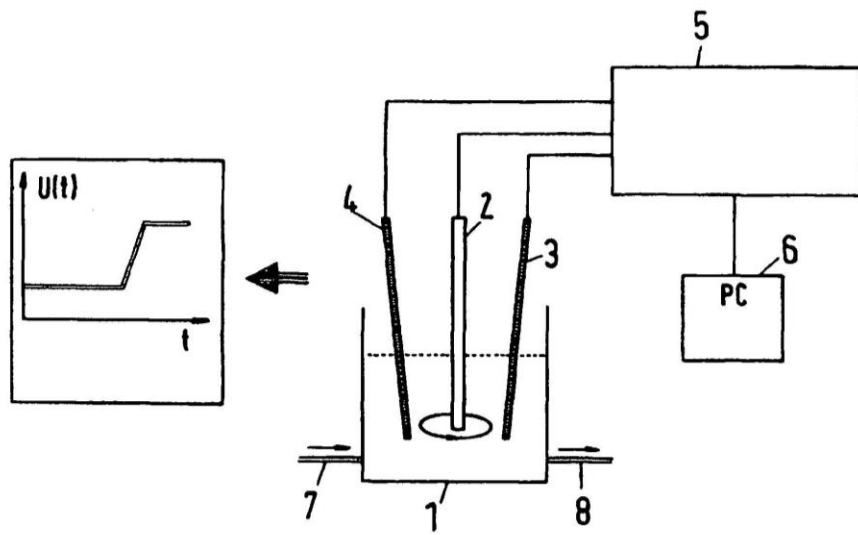


Fig.1

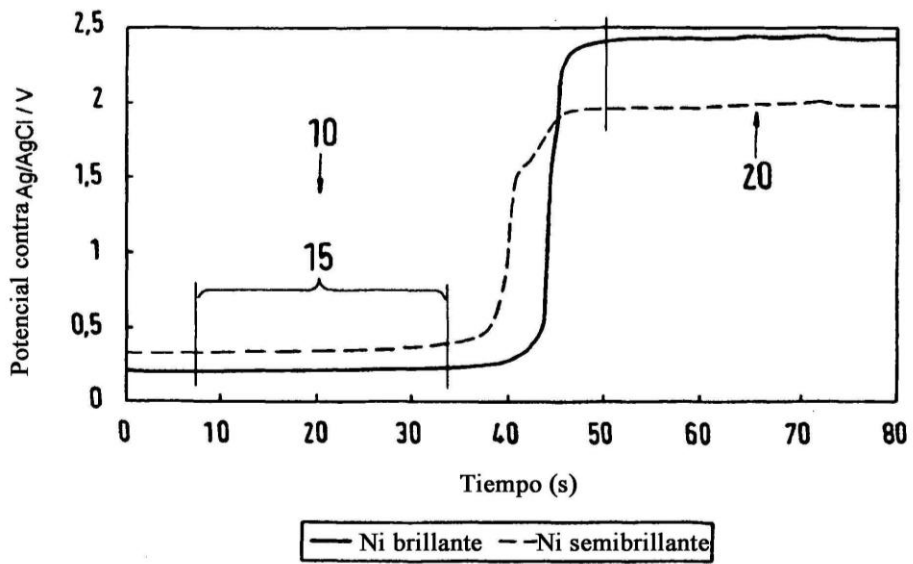


Fig.2

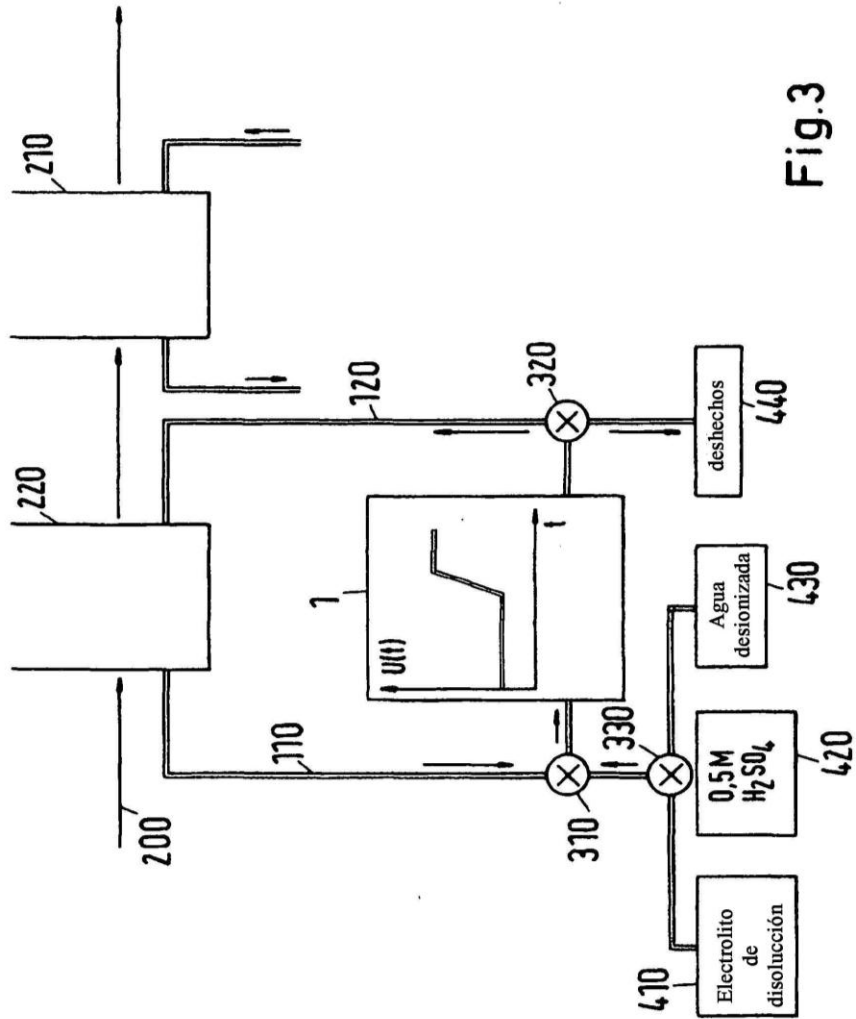


Fig.3

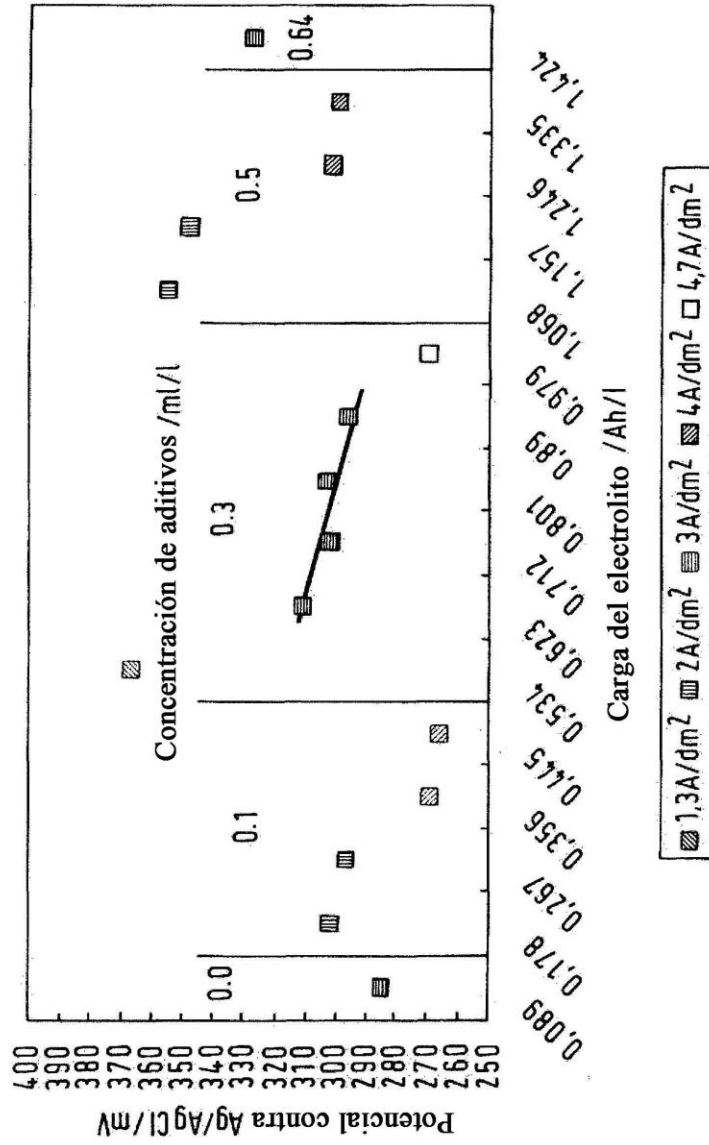


Fig.4



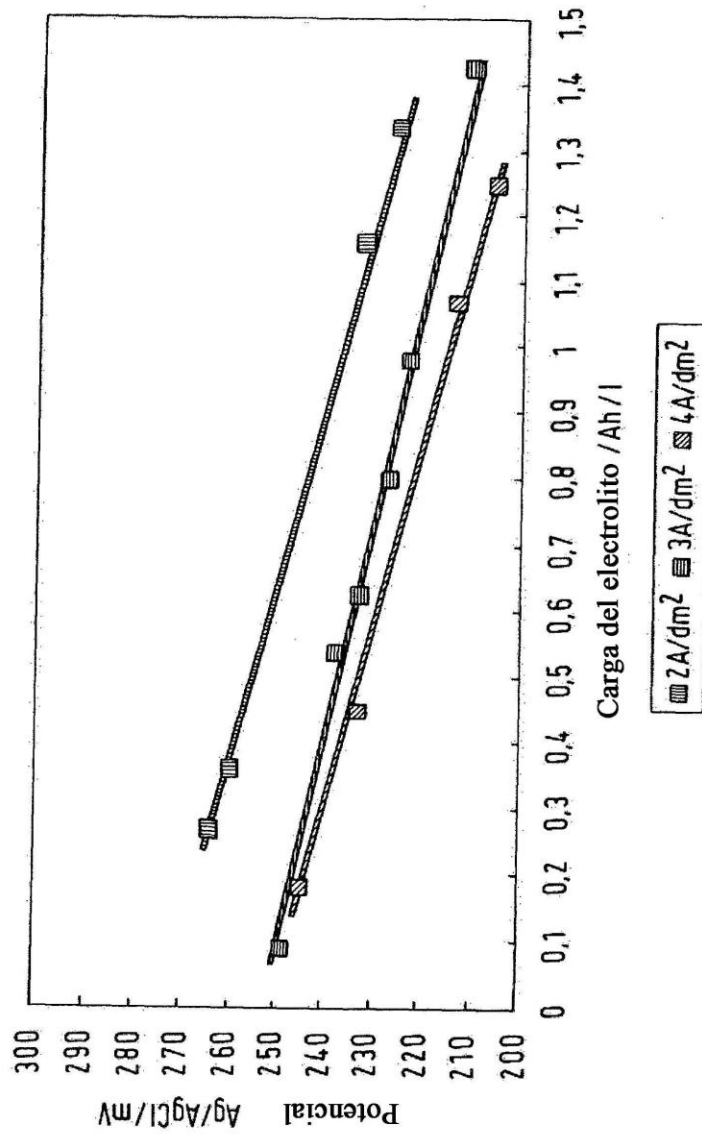


Fig.5