(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 581 355**

(51) Int. Cl.:

C25D 3/56 (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2012** **E 12703030 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016** **EP 2675942**

(54) Título: **Baño de galvanoplastia alcalino acuoso de aleación de cinc-hierro y procedimiento que usa el mismo**

(30) Prioridad:

15.02.2011 EP 11154475

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.09.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BEDRNIK, LUKAS;
HAAS, FRANTISEK;
LANG, NADINE y
VOGEL, ROLAND

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 581 355 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

Baño de galvanoplastia alcalino acuoso de aleación de cinc-hierro y procedimiento que usa el mismo

Campo de la invención

La invención se refiere a un baño de galvanoplastia para la deposición de una capa dura de material de aleación de cinc-hierro que tiene una apariencia brillante y que es útil para proporcionar protección frente a la corrosión a un sustrato metálico.

Antecedentes de la invención

Las aleaciones de cinc-níquel son bien conocidas como capas de protección frente a la corrosión para sustratos metálicos. Tales aleaciones son depositadas desde baños de galvanoplastia alcalinos mediante depósito electrolítico. Las composiciones típicas para baño de galvanoplastia se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.405.523, US 5.435.898, US 6.652.728 B1 y US 6.706.167 B1. El contenido de níquel en las capas de aleación de cinc-níquel depositadas desde tales composiciones de baño de galvanoplastia varía de 12 a 16% en peso. Las capas de aleación de cinc-níquel proporcionan una protección suficiente frente a la corrosión a sustratos metálicos tales como aleaciones a base de hierro y al mismo tiempo tienen una apariencia brillante y una dureza Vickers de >500 HV0,0025.

Debido a la toxicidad de los iones de níquel liberados en pequeñas cantidades de las capas de aleación de cinc-níquel son necesarias capas alternativas de aleación de cinc con menor toxicidad pero similares propiedades en términos de protección frente a la corrosión, apariencia brillante y dureza suficiente.

Las composiciones de baño de galvanoplastia que se describen en los documentos US 5.405.523, US 5.435.898, US 6.652,728 B1 y US 6.706.167 B1 pueden usarse también para depositar aleaciones de cinc-hierro. No obstante, las aleaciones de cinc-hierro depositadas desde tales composiciones de baño de galvanoplastia tienen un contenido en hierro < 1% en peso de hierro y no cumplen los requerimientos en términos de protección frente a la corrosión y dureza de la capa de aleación. Las aleaciones de cinc-hierro que tienen un menor contenido en hierro depositadas desde tales composiciones de baño de galvanoplastia muestran una distribución de hierro no homogénea en las capas depositadas y, por tanto, no proporcionan suficiente protección frente a la corrosión al sustrato subyacente.

En el caso de una mayor concentración de ion hierro en tales composiciones de baño de galvanoplastia de aleación de cinc-hierro se deposita una mezcla de diversas fases de cinc-hierro intermetálico. Además, se obtiene una estructura de grano no uniforme. Esto conduce a una baja reproductibilidad de las propiedades del depósito tales como propiedades de protección frente a la corrosión, dureza y apariencia.

Un procedimiento alcalino para la deposición de capas de aleación de cinc-hierro que tienen un contenido en hierro de 15-25% en peso se describe por V. Narasimhamurthy. B.S. Sheshadri, Metal Finishing (1997) 44. No obstante, el proceso adolece de un aumento pronunciado del contenido de hierro en el revestimiento a densidades de corriente menores de 1 A/dm^2. Por ello, tal baño de galvanoplastia es inadecuado para la galvanoplastia de sustratos que tienen una forma compleja.

En el documento CN 101545125 A se describe un baño de galvanoplastia para la deposición de capas de aleación de cinc-hierro que tienen un contenido en hierro de 17-20% en peso. Un material de capa de aleación de cinc-hierro depositada desde tal baño de galvanoplastia y revestido seguidamente con una capa de pasivación que contiene ion Cr^{3+} proporciona una protección frente a la corrosión que no es suficiente para la mayoría de aplicaciones. Se observó formación de 5% de manchas de carbonato básico de cinc en una prueba de pulverización con sal neutra ya después de 65 horas en el caso de un material de capa de cinc-hierro que contiene 17,5% en peso de hierro. Además, el uso de hasta 1 g/l de EDTA en el procedimiento es una grave limitación para la aplicación industrial.

En el documento US 4.581.110 se describe un método para el depósito electrolítico de una aleación de cinc-hierro que contiene 0,02 a 20% de hierro desde un baño de galvanoplastia alcalino. Los depósitos de aleación de cinc-hierro obtenidos de las composiciones de baño de galvanoplastia descritas en dicho documento muestran la mayor resistencia a la corrosión para una aleación de cinc-hierro que tiene un contenido en hierro de 8,9% en peso, mientras que los depósitos de aleación de cinc-hierro que tienen un contenido de 17,1% en peso y 19,5% en peso muestran una resistencia a la corrosión menos buena (Tabla 2).

En el documento US 4.541.903 se describen aleaciones de cinc-hierro que contienen 10 a 30% en peso de hierro obtenibles de un baño de galvanoplastia ácido a densidades de corriente inusualmente elevadas en el intervalo de 80 a 200 A/dm^2. Las composiciones de baño de galvanoplastia ácido descritas en este documento contienen 5,6 a 19,5 g/l de iones hierro. Tal elevada cantidad de hierro es requerida para evitar depósitos quemados en los bordes y una eficiencia de deposición del cátodo reducida.

En el documento US 4.450.472 se describe un revestimiento de cinc-hierro adherente que contiene 10 a 20% de hierro y una composición de baño de galvanoplastia de cinc-hierro ácido para la deposición de dicho revestimiento de cinc-hierro. El intervalo de densidad de corriente de 43 a 172 A/dm^2 requerido para la deposición de la aleación

de es muy elevado.

Objeto de la presente invención

Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un baño de galvanoplastia acuoso alcalino adecuado para la deposición de un material de capa de aleación con una elevada homogeneidad en términos de composición de aleación, propiedades de protección frente a la corrosión, dureza y apariencia brillante.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para deposición de un material de capa de aleación de cinc-hierro con una elevada homogeneidad en términos de composición de la aleación, propiedades de protección frente a la corrosión, dureza y apariencia brillante.

El primer objeto se soluciona mediante un baño de galvanoplastia alcalino de cinc-hierro según la reivindicación 1. El segundo objeto se soluciona por un procedimiento para depositar un material de capa de aleación de cinc-hierro que tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo de la Γ-fase con una textura (330) y un contenido en hierro en el intervalo de 12 a 20% en peso que comprende las etapas

(i) proporcionar un sustrato metálico y

(ii) poner en contacto el sustrato con dicho baño de galvanoplastia alcalino acuoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 aplicando de forma simultánea una corriente al sustrato.

La formación de menos de un 1% de manchas de carbonato básico de cinc en una prueba de pulverización de sal neutra según la norma ISO 9227 NSS de un sustrato de acero revestido con un material de capa de aleación de cinc-hierro según la presente invención y una capa de pasivación que contiene iones Cr^{3+} solo se observa después de 672 h.

El material de capa de aleación de cinc-hierro tiene una apariencia brillante y una dureza Vickers mayor de 380 HV0,0025.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra la posición y altura de la reflexión (330) de la fase de aleación Γ-ZnFe (Cu k alfa) como función del contenido de hierro en la capa depositada.

La Figura 2 muestra los resultados de las medidas de difracción de rayos X (Cu k alfa) de una capa de aleación de cinc-hierro que tiene un contenido en hierro de 15,5% en peso depositada por el procedimiento de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

El material de capa de aleación de cinc-hierro muestra un estrecho intervalo de 12 a 20% en peso de hierro. La concentración media de hierro es 16% en peso. La concentración observada de hierro y evidenciada posteriormente por medidas de difracción de rayos X de capas de aleación de cinc-hierro que tienen un contenido de hierro en el intervalo de 12 a 20% en peso muestra que se obtiene una presencia exclusiva de la fase de aleación Γ-ZnFe cúbica centrada en el cuerpo por el procedimiento de acuerdo con la presente invención. La Figura 1 muestra la posición del pico de reflexión (330) de la fase de aleación Γ-ZnFe determinada por medidas de difracción de rayos X usando radiación Cu k alfa. La posición de reflexión (330) media es 42,8° (Cu k alfa).

De forma sorprendente, el material de capa de aleación de cinc-hierro depositado usando el baño de galvanoplastia de acuerdo con la presente invención tiene una fuerte textura cristalográfica (330) que se refleja por la aparición exclusiva de la reflexión (330) de la fase de aleación Γ-ZnFe determinada por medidas de difracción de rayos X (Fig.2). El resto de reflexiones observadas pertenecen al sustrato de cobre subyacente revestido para la medida.

El término “textura” tal como se usa en el presente documento tiene el significado que sería comprendido por los expertos en las técnicas cristalográficas. La textura cristalográfica está causada por una orientación preferente de cristalitos individuales en el material de capa de cinc-hierro policristalina de acuerdo con la presente invención.

El plano (330) tiene la mayor densidad de átomos en la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo de la fase de aleación Γ-ZnFe. Dicha textura cristalográfica fuerte (330) se observa en todo el intervalo de densidad de corriente de 0,01 a 10 A/dm^2 lo que quiere decir en todas las áreas de un sustrato que tiene una forma compleja. Por consiguiente, el material de aleación de cinc-hierro muestra protección frente a la corrosión muy homogénea para un sustrato subyacente, una elevada dureza y una apariencia brillante.

La estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo de la fase Γ con una textura (330) y un contenido en hierro en el intervalo de 12 a 20% en peso se obtiene en un intervalo de densidad de corriente de 0,01 a 10 A/dm^2.

Por ello, las propiedades homogéneas también se consiguen en caso de sustratos que tengan una forma compleja, tales como fástener, elementos de fijación, bisagras para puertas, carcasas para cerraduras y similares.

Hasta la fecha, la fase de aleación Γ-ZnFe puede obtenerse únicamente en forma de un material a granel sin la beneficiosa textura cristalográfica (330) mediante procedimientos de preparación metalúrgica en polvo.

El material de capa de aleación de cinc-hierro depositado usando el baño de galvanoplastia de acuerdo con la presente invención no solo se obtiene por un procedimiento de deposición química en húmedo sino que también revela una fuerte textura cristalográfica (330) y, de acuerdo con medidas de XRD (Ejemplo 3), se obtiene en una forma pura, es decir, la fase de aleación Γ-ZnFe.

La estructura cristalográfica diferente del material de capa de aleación de cinc-hierro depositado usando el baño de galvanoplastia de acuerdo con la presente invención comparado con los materiales de capa de aleación de cinc-hierro conocidos en la técnica se demuestra además por las propiedades mejoradas de protección frente a la corrosión. Se supone por los autores de la invención que los materiales de capa de aleación de cinc-hierro que tienen un contenido en hierro en el intervalo de 17-20% en peso como los descritos en el documento CN 101545125 A son una mezcla de diferentes fases de aleación de cinc-hierro.

Materiales sustrato metálicos típicos son acero y otros metales ferrosos. La formación de menos de un 1% de manchas de carbonato básico de cinc en una prueba de pulverización con sal neutra de acuerdo con la norma ISO 9227 NSS de un sustrato de acero revestido con un material de capa de aleación de cinc-hierro de acuerdo con la presente invención y una capa de pasivación que contiene iones Cr^{3+} solo se observa después de 600 a 1000 h.

El material de capa de aleación de cinc-hierro tiene una apariencia brillante y una dureza Vickers superior a 380 HV0,001.

El material de capa de aleación de cinc-hierro que tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo de la fase Γ con una textura (330) y un contenido en hierro en el intervalo de 12 a 20% en peso es obtenible por un procedimiento que comprende las etapas de

(i) proporcionar un sustrato metálico,

(ii) poner en contacto el sustrato con dicho baño de galvanoplastia alcalino acuoso que comprende

- 4 a 6 g/l de iones cinc
- 1 a 3 g/l de iones hierro
- 25 a 35 g/l de iones hidroxilo,
- 0,5 a 2,5 g/l de un polímero de amonio cuaternario y
- al menos un agente complejante seleccionado del grupo que consiste en sales de ácido hidroxil carboxílico

y aplicar de forma simultánea una corriente al sustrato.

El baño de galvanoplastia acuoso comprende iones cinc en una concentración de 4 a 6 g/l. Fuentes adecuadas para los iones cinc son sales de cinc solubles en agua, óxido de cinc y cinc metálico. Las sales de cinc solubles en agua están seleccionadas del grupo que consiste en sulfato de cinc, cloruro de cinc, nitrato de cinc, gluconato de cinc y citrato de cinc.

Las fuentes preferidas de iones cinc son ZnO y cinc metálico.

El contenido en cinc se mantiene por lo general durante el uso del baño de galvanoplastia alcalino mediante disolución de Zn metálico.

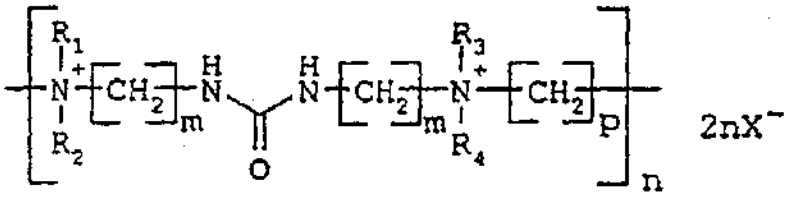
La concentración de iones hierro en el baño de galvanoplastia acuoso varía de 1 a 3 g/l, más preferiblemente de 1,5 g/l a 2,5 g/l. Fuentes adecuadas para iones hierro son sales de hierro solubles en agua, tales como sulfato ferroso, sulfato férrico y cloruro férrico. El estado de oxidación del hierro en el material fuente de iones hierro no es importante siempre que la fuente de iones hierro sea soluble en el baño de galvanoplastia alcalino.

El baño de galvanoplastia acuoso contiene 25 a 35 g/l de iones hidroxilo que pueden añadirse como NaOH, KOH y NH_4OH.

El baño de galvanoplastia acuoso contiene además un polímero de amonio cuaternario en una concentración de 0,5 a 5 g/l, más preferiblemente de 1 g/l a 2 g/l.

Preferiblemente, el polímero de amonio cuaternario es un polímero de amonio cuaternario de ureileno.

Más preferiblemente, el polímero de amonio cuaternario está seleccionado de polímeros de acuerdo con la fórmula (1)



(1)

en la que m es 2 o 3, n es al menos 2, R_1, R_2, R_3 y R_4 son iguales y están seleccionados de metilo, etilo e hidroxietilo, p varía de 3 a 12 y X^- está seleccionado de Cl^-, Br^- y I^-.

El baño de galvanoplastia acuoso contiene al menos un agente complejante que está seleccionado de sales de ácido hidroxil carboxílico con sodio y potasio. La concentración de la al menos una sal de ácido hidroxil carboxílico varía de 5 a 15 g/l, más preferiblemente de 7 g/l a 12 g/l. Agentes complejantes adecuados están seleccionados del grupo que comprende citratos, tartratos, gluconatos, glucoheptonatos y glicolatos de sodio y potasio.

Opcionalmente, el baño de galvanoplastia de cinc-hierro acuoso comprende además al menos un compuesto de alcanolamina. La concentración del al menos un compuesto de alcanolamina opcional varía de 5 a 20 g/l, más preferiblemente 8 g/l a 12 g/l. El al menos un compuesto de alcanolamina opcional está seleccionado del grupo que comprende monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, propanolamina, N-metiletanolamina y N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina. El baño de galvanoplastia acuoso de acuerdo con la presente invención está exento de agentes complejantes fuertes tales como ácido etilendiamina tetraacético (ácido nitrilo-acético, ácido dietiltriamina pentaacético, ácido 1,3-propilendiamina pentaacético y sales de los mismos.

El procedimiento para depositar una aleación de cinc-hierro que tiene un contenido en hierro de 12 a 20% en peso comprende las etapas

(i) proporcionar un sustrato metálico,

(ii) poner en contacto el sustrato con dicho baño de galvanoplastia alcalino acuoso que comprende y aplica de forma simultánea una corriente al sustrato.

El sustrato que se va a tratar por galvanoplastia se limpia por un ciclo de pretratamiento típico para materiales con base ferrosa, es decir, limpieza por inmersión, electrolimpieza, decapado y aclarado.

El sustrato a revestir con el material de capa de aleación de cinc-hierro que tiene un contenido en hierro de 12 a 20% en peso se pone en contacto con el baño de galvanoplastia acuoso descrito antes. Se hace pasar una corriente continua desde un ánodo al sustrato catódico durante la deposición. La densidad de corriente aplicada varía de 0,01 a 10 A/dm^2, más preferiblemente de 1 a 3 A/dm^2. El baño de galvanoplastia acuoso se mantiene a una temperatura en el intervalo de 15 a 45°C, más preferiblemente 20 a 30°C, durante la deposición.

El material de capa de aleación de cinc-hierro puede revestirse con una capa de pasivación. Dicha pasivación aumenta la protección frente a la corrosión para un material sustrato subyacente. Capas de pasivación preferidas comprenden iones Cr^{3+} que pueden depositarse desde una composición acuosa que contiene 2 a 10 g/l de iones Cr^{3+}, 2 a 20 g/l de nitrato, 0,5 a 2 g/l de fluoruro y opcionalmente 5 a 10 g/l de sílice coloidal soluble en ácido y/o 0,2 g/l de iones Co^{2+}. La solución de pasivación se mantiene en un intervalo de pH de 1,5 a 4,0 a 20 a 60°C.

La capa de pasivación puede revestirse con una capa de sellado que incluso potencia adicionalmente la protección frente a la corrosión del sustrato subyacente y/o sirve como promotor de adhesión para una pintura.

Ejemplos

La invención se ilustrará ahora por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Procedimiento de galvanoplastia:

Se sumergieron chapas de acero con un tamaño de 70 x 70 x 1 mm^3 en un limpiador por inmersión Uniclean 155 a 70°C durante 30 min, se aclararon y se decaparon en ácido clorhídrico al 15% durante 30 s, se aclararon, se limpiaron por electrolisis en el electrolimpiador Nonacid 701 a 22°C durante 30 s bajo polarización catódica y 30 s bajo polarización anódica a una densidad de corriente de 2 A/dm^2, y finalmente se aclararon en un aclarado en cascada de tres etapas. A continuación, se depositó una capa de aleación de cinc-hierro desde baños de galvanoplastia descritos en los ejemplos respectivos.

Los sustratos se aclararon con agua y luego se depositó una capa de pasivación que contenía iones Cr^{3+} sobre la capa de aleación de cinc-hierro desde un baño de pasivación EcoTri® HC2 o Tridur® Ultra (productos de Atotech Deutschland GmbH).

Las chapas de acero se aclararon de nuevo con agua y se secaron.

Procedimiento de prueba:

Para la determinación de la composición de la aleación, se revistieron muestras separadas realizadas en sustrato de Cu bajo las mismas condiciones que las muestras de prueba de acero respectivas. La composición de aleación se midió sobre los sustratos de Cu con espectrometría XRF.

Se llevaron a cabo pruebas de pulverización de sal neutra según la norma ISO 9227 NSS y se evaluaron de acuerdo con la norma ISO 3000258. Los resultados se dan en los ejemplos respectivos.

La dureza de la capa de aleación de cinc-hierro se determinó con un Fischerscope H100C mediante una prueba de indentación instrumentada según la norma ISO 14577. La fuerza de estarcido fue de 10 a 50 mN. La dureza Vickers se calculó a partir de la dureza de indentación medida H_{IT} según la ecuación teórica HV = 0,0945 H_{IT}.

La apariencia óptica se determinó por inspección ocular de las chapas de acero revestidas. La apariencia deseada se denomina “brillante” mientras que “técnicamente brillante” significa menos brillante que “brillante”.

Medidas de difracción de rayos X (XRD):

Para todas las medidas de los Ejemplos 3 y 4 se usó un difractómetro Bruker D8 Discover. Los ajustes de la XRD fueron los siguientes:

- ánodo: cobre-λ = 1,5406 Å;
- detector: Vantec-1 (Detector Sensible a la Posición, PSD)
- ranuras de divergencia: espejo Goebel (haz paralelo) - ranura de 0,6 mm + ranura Soller
- ángulo PSD: 3°
    - anchura de la ranura receptora: 14 mm
    - anchura de la ranura antidispersión: 10 mm
- configuración θ/θ - barrido 2 θ acoplado bloqueado desde 30° a 150° con un salto de 0,04° y 1 s.

Ejemplo comparativo 1

Se depositó una capa de aleación de cinc-hierro sobre una chapa de acero desde un baño de galvanoplastia descrito en el Ejemplo 17 en el documento US 6.652.728 B1.

El contenido en hierro de la aleación de cinc-hierro es 0,6% en peso.

Se observó formación de manchas de carbonato básico de cinc después de 240 h de prueba de pulverización con sal.

La dureza de la capa varía de 150 a 220 HV0,0025.

La capa tiene una apariencia técnicamente brillante.

Ejemplo comparativo 2

Se depositó una capa de aleación de cinc-hierro sobre una chapa de acero desde un baño de galvanoplastia que comprende 7 g/l de iones cinc, 1,5 g/l de iones hierro, 70 g/l de NaOH, 25 ml/l de agente complejante y 1,2 g/l de un polímero según la fórmula (1) en la que R1, R2, R3 y R4 son metilo, m = 3 y p = 4.

El contenido en hierro de la aleación de cinc-hierro es 9% en peso.

La dureza de la capa es 300 HV0,001.

La reflexión (330) característica de la fase Γ-ZnFe a 2θ = 42,8° no se observó en el patrón de difracción de rayos X (Fig. 1).

Se observó formación de 1% de manchas de carbonato básico de cinc después de 312 h de prueba de pulverización con sal.

La capa tiene una apariencia brillante.

Ejemplo comparativo 3

Se depositó una capa de aleación de cinc-hierro sobre una chapa de acero desde un baño de galvanoplastia que comprende 6 g/l de iones cinc, 4 g/l de iones hierro, 70 g/l de NaOH, 25 ml/l de agente complejante y 1,2 g/l de un polímero según la fórmula (1) en la que R1, R2, R3 y R4 son metilo, m = 3 y p = 4.

El contenido en hierro de la aleación de cinc-hierro es 21% en peso.

La dureza de la capa es 450 HV0,001.

Se observó (Fig. 1) un disminución brusca de la intensidad relativa de la reflexión (330) característica para la fase Γ-ZnFe a 2θ = 42,8°. Se observaron nuevas reflexiones en el patrón de difracción de rayos X a 2θ = 35°, 73,2° y 128° indicando una fase cristalográfica diferente de la capa de aleación de cinc-hierro resultante.

Se observó formación de 1% de manchas de carbonato básico de cinc después de 480 h de prueba de pulverización con sal.

La capa tiene una apariencia brillante.

Ejemplo 1

Se depositó una capa de aleación de cinc-hierro sobre una chapa de acero desde un baño de galvanoplastia que comprende 6 g/l de iones cinc, 2 g/l de iones hierro, 70 g/l de NaOH, 25 ml/l de agente complejante, 1,2 g/l de un polímero según la fórmula (1) en la que R1, R2, R3 y R4 son metilo, m = 3 y p = 4.

El contenido en hierro de la aleación de cinc-hierro es 16% en peso

La dureza de la capa es 440 HV0,001.

Se observó formación de 1% de manchas de carbonato básico de cinc después de 672 h de prueba de pulverización con sal.

La capa tiene una apariencia brillante.

Ejemplo 2

Se depositaron sobre soportes de muestra realizados en cobre diferentes materiales de capa de aleación de cinc-hierro con un contenido en hierro en el intervalo de 8 a 24% en peso.

Las capas depositadas de aleación de cinc-hierro tal como se depositaron sobre soportes de muestra de cobre se investigaron por medio de medidas de difracción de rayos X (XRD).

Se investigó la aparición de la reflexión (330) de la fase Γ-ZnFe a 2θ = 42,8° con respecto al contenido en hierro en el depósito determinando la posición de dicha reflexión y la intensidad relativa de dicha reflexión. Los datos se resumen en la Fig. 1.

La reflexión (330) de la fase Γ-ZnFe se observa en el intervalo de 12 a 20% en peso de hierro en el depósito. Se observó una altura máxima de la reflexión (330) para un depósito que tiene un contenido en hierro de aproximadamente 18% en peso.

Ejemplo 3

Se depositó un material de capa de aleación de cinc-hierro que tiene un contenido en hierro de 15,5% en peso sobre un soporte de muestra realizado en cobre y se sometió a medidas de difracción de rayos X.

El patrón de difracción de rayos X de la aleación del material de capa de cinc-hierro que tiene un contenido en hierro de 15,5% en peso se muestra en la Fig. 2 junto con las líneas que representan posiciones de reflexión calculadas e intensidades relativas de las reflexiones para una fase Γ-ZnFe (datos usados para cálculo tomados de Wit et al., J. Mater. Engineering and Performance, 8 (1999), 531). Las reflexiones del soporte de muestra realizado en cobre también están presentes en el patrón de difracción.

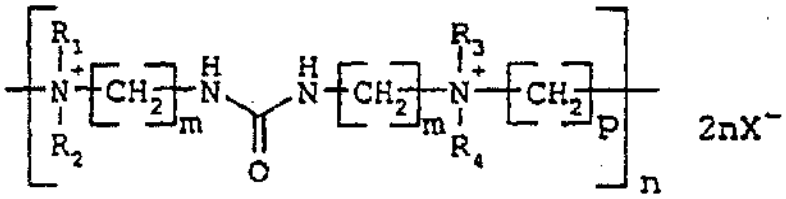
La Fig. 2 muestra que el material estratificado de la fase Γ-ZnFe que tiene un contenido en hierro de 15,5% en peso que se obtuvo por un procedimiento de acuerdo con la presente invención tiene una textura (330).

REIVINDICACIONES

1. Un baño de galvanoplastia alcalino acuoso de aleación de cinc-hierro que comprende

- 4 a 6 g/l de iones cinc
- 1 a 3 g/l de iones hierro
- 25 a 35 g/l de iones hidroxilo,
- 0,5 a 2,5 g/l de un polímero de amonio cuaternario y
- al menos un agente complejante seleccionado del grupo que consiste en ácidos hidroxil carboxílicos y sales de los mismos.

2. Un baño de galvanoplastia alcalino acuoso de aleación de cinc-hierro según la reivindicación 1 en el que el polímero de amonio cuaternario es un polímero de amonio cuaternario de ureileno según la fórmula (1)



(1)

en la que m es 2 o 3, n es al menos 2, R_1, R_2, R_3 y R_4 son iguales y están seleccionados de metilo, etilo e hidroxietilo, p varía de 3 a 12 y X^- está seleccionado de Cl^-, Br^- y I^-.

3. Un baño de galvanoplastia alcalino acuoso de aleación de cinc-hierro según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 que comprende además un compuesto de alcanolamina.

4. Un baño de galvanoplastia alcalino acuoso de aleación de cinc-hierro según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el compuesto de alcanolamina está seleccionado del grupo que comprende monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, propanolamina, N-metiletanolamina y N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina.

5. Un baño de galvanoplastia alcalino acuoso de aleación de cinc-hierro según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la concentración del compuesto de alcanolamina varía de 8 a 20 g/l.

6. Un procedimiento para depositar un material de capa de aleación de cinc-hierro que tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo de la fase Γ, una textura (330) y un contenido en hierro de 12 a 20% en peso que comprende las etapas

(i) proporcionar un sustrato metálico,

(ii) poner en contacto el sustrato con un baño de galvanoplastia alcalino acuoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y aplicar de forma simultánea una corriente al sustrato.

Fig. 1

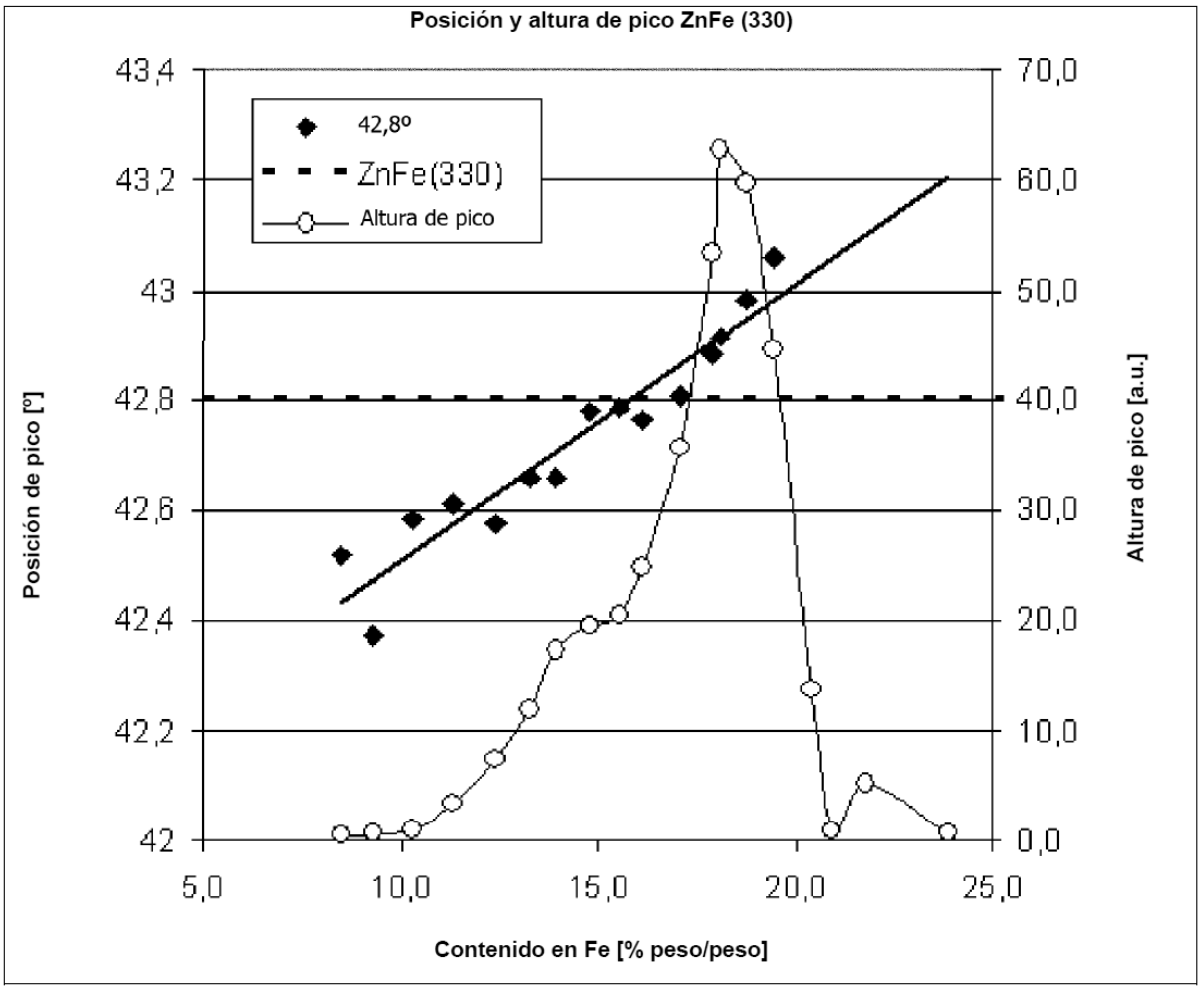
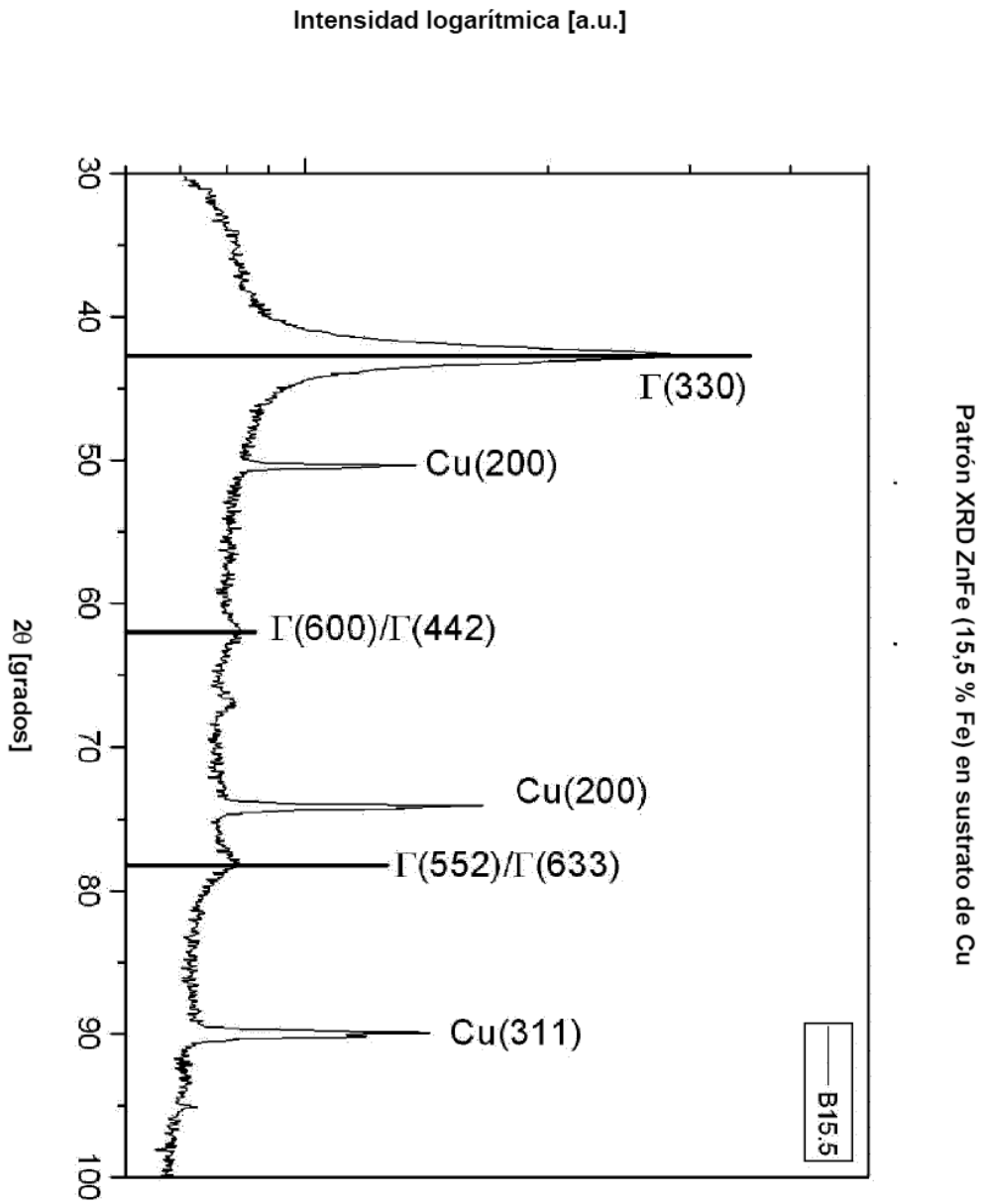

Posición y altura de pico ZnFe (330)
42,8º
ZnFe(330)
Altura de pico
Posición de pico [º]
Altura de pico [a.u.]
Contenido en Fe [% peso/peso]
43,4
43,2
43
42,8
42,6
42,4
42,2
42
70,0
60,0
50,0
40,0
30,0
20,0
10,0
0,0
5,0
10,0
15,0
20,0
25,0

Fig. 2


Patrón XRD ZnFe (15,5 % Fe) en sustrato de Cu
Intensidad logarítmica [a.u.]
B15.5
Γ(330)
Cu(200)
Γ(600)/Γ(442)
Cu(200)
Γ(552)/Γ(633)
Cu(311)
30
40
50
60
70
80
90
100
2θ [grados]