

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 080**

51 Int. Cl.:

C25C 7/00 (2006.01)
C25D 3/22 (2006.01)
C25D 3/24 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)
C25D 17/10 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2003 PCT/US2003/017350**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2004 WO04108995**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2003 E 03734340 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 1639155**

54 Título: **Revestimiento electrolítico de cinc y aleaciones de cinc**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.04.2017

73 Titular/es:
COVENTYA, INC. (50.0%)
4639 Van Epps Road
Brooklyn Heights, OH 44131-1049, US y
COVENTYA SAS (50.0%)

72 Inventor/es:
ECKLES, WILLIAM, E.;
FRISCHAUF, ROBERT, E.;
RAULIN, FREDERIC;
THIERY, LIONEL y
DUPRAT, JEAN-JACQUES

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 609 080 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

Revestimiento electrolítico de cinc y aleaciones de cinc

Campo de la invención

5 La presente invención versa sobre un aparato y un procedimiento de revestimiento electrolítico de cinc y aleaciones de cinc.

Antecedentes de la invención

10 El documento US 5.162.079 A da a conocer un aparato para realizar un revestimiento electrolítico metales. El aparato comprende un baño de revestimiento electrolítico que contiene una solución galvanoplástica de una sal metálica, por ejemplo, sulfato de níquel. Se dispone en el baño una pieza de trabajo de cátodo. También se proporciona en el baño un conjunto de ánodo insoluble. El conjunto de ánodo incluye un ánodo que es esencialmente insoluble durante el revestimiento electrolítico y un recinto de membrana de intercambio aniónico en torno al ánodo. En el recinto del conjunto de ánodo se contiene una solución ácida eléctricamente conductora. El flujo de la corriente eléctrica en el aparato forma aniones en la solución galvanoplástica, por ejemplo iones de sulfato, para que se desplacen a través de la membrana de intercambio aniónico, aumentando la concentración de ácido dentro del recinto del conjunto de ánodo. El ácido acumulado es drenado periódicamente del recinto. Uno de los propósitos del aparato de la patente US 5.162.079 A es inhibir el aumento de la concentración de metales disueltos en el baño de revestimiento electrolítico debido a que la eficacia del cátodo es inferior a la eficacia del ánodo.

20 El documento US 4.778.572 A da a conocer un aparato para realizar un revestimiento electrolítico y revestir una pieza de trabajo con níquel. En el aparato se proporciona un baño de níquelado. El baño es un baño típico de ácido de bajo pH de níquel Watts. Se coloca una pieza de trabajo de cátodo en el baño. También se dispone una estructura de ánodo en el baño. La estructura de ánodo comprende una serie de ánodos níquelados. Los ánodos níquelados están incorporados en la membrana de intercambio de iones que permite que la corriente eléctrica fluya desde los ánodos hasta la pieza de trabajo de cátodo y, al mismo tiempo, protege a los ánodos de restos orgánicos del baño, tales como la cumarina. Los ánodos níquelados están sumergidos en ácido sulfúrico diluido contenido en el recinto de la membrana de intercambio de iones.

30 El documento DE 19834353A1 da a conocer un aparato para aplicar un revestimiento de cinc-níquel a una pieza de trabajo de cátodo. El aparato comprende un recipiente que está dividido por una membrana de intercambio de cationes en un recinto de cátodo que contiene un catolito y un recinto de ánodo que contiene un anolito. El catolito es un baño de revestimiento electrolítico alcalino de cinc-níquel que contiene aditivos poli(alquilenimina) para formar complejos y abrillantar. Se coloca en el compartimento de cátodo una pieza de trabajo de cátodo que ha de ser chapada. El anolito es un ácido tal como ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Se sumerge en el anolito un ánodo de titanio recubierto de platino. La membrana de intercambio de iones permite el flujo desde el ánodo al cátodo, pero a la vez protege al ánodo del baño alcalino de revestimiento electrolítico de cinc-níquel.

35 El documento WO 01/96631 A versa sobre un aparato para aplicar un revestimiento electrolítico de cinc-níquel a una pieza de trabajo. El aparato comprende un baño de revestimiento electrolítico de cinc-níquel que comprende un aditivo de amina, tal como poli(alquilenimina), que es capaz de ser oxidado en el baño convirtiéndose en cianuros. El baño tiene un pH superior a aproximadamente 14. Se coloca en el baño una pieza de trabajo de cátodo. También se coloca en el baño un conjunto de ánodo. El conjunto de ánodo comprende un recinto que define un compartimento del anolito, siendo al menos una porción del recinto una membrana de intercambio de iones. Se coloca un anolito en el compartimento. Se sumerge en el anolito un ánodo de metal insoluble. El anolito es una sal conductora o una solución base y el ánodo es un metal o un revestimiento de metal seleccionado del grupo constituido por níquel, cobalto, hierro, cromo y aleaciones de los mismos.

45 La electrólisis de baños alcalinos de cinc-níquel que contienen poli(alquileniminas) produce la descomposición de las aminas en el ánodo formando nitrilos y cianuros si el ánodo se expone al baño de revestimiento electrolítico. La membrana de intercambio de iones evita tal descomposición de aminas. Sin embargo, un aparato que comprenda un baño alcalino de revestimiento electrolítico, adyacente a un anolito ácido, puede ser peligroso. Además, un ánodo de titanio revestido de platino es caro.

Sumario de la invención

50 La presente invención versa sobre un aparato para aplicar un revestimiento electrolítico de cinc o aleaciones de cinc a una pieza de trabajo, según se define en la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se pueden colegir las realizaciones preferentes de la presente invención.

55 En un aspecto, el conjunto de ánodo puede comprender un recinto que define un compartimento de anolito. Al menos una porción del recinto puede ser una membrana de intercambio de iones. El anolito puede estar dispuesto en el compartimento y el ánodo de metal insoluble puede estar sumergido en el anolito.

En otro aspecto, el baño de revestimiento electrolítico comprende, además, iones metálicos adicionales, que pueden ser revestimientos electrolíticos sobre la pieza de trabajo con los iones de cinc y de hierro. Por ejemplo, los iones metálicos adicionales pueden incluir iones de manganeso, iones de cobalto y combinaciones de los mismos. Según la invención, los iones metálicos adicionales pueden estar libres de iones de níquel.

- 5 En otro aspecto más, el aditivo puede ser potencialmente oxidable al cianuro tras hacer contacto con el ánodo. El ánodo puede comprender cualquier metal o metaloide que pueda servir como ánodo en una solución cáustica. El anolito puede ser una solución de hidróxido de sodio o de potasio.

Breve descripción de los dibujos

10 La presente invención y las ventajas de la misma serán más evidentes cuando se tomen en consideración la siguiente memoria con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

la Fig. 1 es una ilustración esquemática de un aparato de revestimiento electrolítico de cinc-níquel según un aspecto de la solicitud;

la Fig. 2 es una ilustración esquemática de un conjunto de ánodo en el aparato de la Fig. 1 de la solicitud;

la Fig. 3 es una ilustración esquemática de un conjunto de ánodo según un aspecto de la invención;

15 la Fig. 4 es una ilustración esquemática de un conjunto de ánodo según otro aspecto de la invención; y

la Fig. 5 es una ilustración esquemática de un conjunto de ánodo según otro aspecto más de la invención.

Descripción de las realizaciones

20 La presente invención versa sobre un aparato de revestimiento electrolítico para aplicar un revestimiento electrolítico de aleación de cinc-hierro a una pieza de trabajo. Con "cinc-hierro" se quiere decir una mezcla de cinc y hierro, y opcionalmente al menos otro metal; por ejemplo, cobalto-hierro, y manganeso. También pueden utilizarse otros metales no enumerados en estos ejemplos.

El aparato de revestimiento electrolítico incluye un baño de revestimiento electrolítico alcalino de cinc libre de cianuro. El aparato de revestimiento electrolítico de la presente invención puede inhibir la descomposición electrolítica de los aditivos del baño de revestimiento electrolítico en el baño de revestimiento electrolítico.

25 La Fig. 1 muestra un aparato de realizar un revestimiento electrolítico según un aspecto de la invención. El aparato 12 de revestimiento electrolítico comprende un depósito 14. El depósito 14 contiene el baño de revestimiento electrolítico 16 y una pieza de trabajo 18 de cátodo. El depósito 14 también comprende un conjunto 20 de ánodo. Con referencia a la Fig. 2, el conjunto 20 de ánodo comprende un recinto 22, que define un compartimento 24 de anolito. El compartimento 24 puede cerrarse con el recinto 22 por todos los laterales y el fondo. Al menos una pared 26 del recinto 22 puede ser una membrana de intercambio de iones.

30 El compartimento 24 de anolito contiene un anolito 28. Se puede sumergir un ánodo 30 en el anolito 28. La Fig. 1 muestra que el recinto 22 protege al ánodo 30 del baño de revestimiento electrolítico 16 para que ningún baño haga contacto con el ánodo 30. La membrana 26 de intercambio de iones puede estar orientada hacia la pieza 18 de trabajo de cátodo. Esto permite que fluya la corriente eléctrica desde el ánodo 30 hasta la pieza 18 de trabajo de cátodo en la aplicación de un potencial eléctrico al ánodo 30 y a la pieza 18 de trabajo de cátodo. El flujo de la corriente eléctrica forma el revestimiento de la pieza 18 de trabajo de cátodo.

35 Los expertos en la técnica entenderán que el recinto 22 y el compartimento 24 pueden tener muchas configuraciones. Por ejemplo, la Fig. 3 muestra que un recinto 42 puede comprender una bolsa flexible 44 que está suspendida en un catolito 46 de un depósito 48. Al menos una porción de la bolsa 44 y, de manera preferente, sustancialmente toda la bolsa 44 comprende una membrana 50 de intercambio de iones. Hay una pieza 52 de trabajo de cátodo dispuesta en el catolito 46. Hay un ánodo 54 de metal dispuesto en el anolito 56, que está contenido dentro de la bolsa 44.

40 En otro aspecto adicional de la invención, como se muestra en la Fig. 4, un recinto 60 puede comprender una pared o división 62 que se extiende transversalmente en un depósito 64 dividiendo el depósito 64 en un compartimento 66 de catolito y un compartimento 68 de anolito. Al menos una porción de la pared 62, y, de manera preferente, sustancialmente toda la pared comprende una membrana 70 de intercambio de iones. Hay una pieza 72 de trabajo de cátodo dispuesta en el catolito 74 y hay un ánodo 76 de metal dispuesto en el anolito 78.

45 En otro aspecto adicional de la invención, como se muestra en la Fig. 5, un recinto 80 puede comprender un miembro cilíndrico 82. El miembro cilíndrico 82 puede tener un primer extremo 84 y un segundo extremo 86. El segundo extremo 86 puede colocarse en un catolito 88 contenido en un depósito 90. Al menos una porción del segundo extremo 86, y de manera preferente, sustancialmente todo el segundo extremo 86 puede comprender una membrana 92 de intercambio de iones. El primer extremo 84 puede incluir una entrada 94 de anolito y una salida 96 de anolito. La entrada 94 de anolito y la salida 96 de anolito permiten que el anolito (no mostrado) fluya al interior del recinto 80, en torno a un ánodo 98 dispuesto en el recinto 80, y fuera del recinto. Hay una pieza 100 de trabajo de cátodo dispuesta en el catolito 88.

Se pueden usar otras configuraciones de recinto y compartimento que estén aceptadas en el ámbito de la técnica.

En la presente invención, la pieza de trabajo de cátodo puede ser cualquier pieza de trabajo usada normalmente en revestimientos electrolíticos. En el ejemplo de las Figuras 1 y 2, se puede usar una placa de acero.

5 El recinto del conjunto de ánodo puede fabricarse de cualquier plástico apropiado resistente a un baño de revestimiento electrolítico y al anolito, por ejemplo, polietileno.

10 La membrana de intercambio de iones del recinto puede ser cualquier membrana de intercambio de iones utilizada en un baño de revestimiento electrolítico, tal como la membrana de intercambio de iones de ácido perfluorosulfónico comercializada por E.I. Dupont de Nemours con la marca registrada NAFION. NAFION es un copolímero de tetrafluoretileno y ácido perfluoro-3,6-dioxa-4-metil-7-octanosulfónico. Las membranas NAFION preferentes utilizadas según la presente invención incluyen una membrana NAFION 324 o una membrana NAFION 424.

Otros ejemplos de membranas de intercambio de iones que también pueden ser usadas incluyen membranas fabricadas con estireno-divinilbenceno sulfonado disperso en una matriz de polietileno y membranas fabricadas mediante polimerización de injerto del polietileno y estireno seguida por sulfonación.

15 El anolito en el compartimento de anolito puede comprender una sal conductora o solución base, tal como una solución acuosa de sulfato de sodio o una solución alcalina de hidróxido de potasio o hidróxido de sodio. Estas soluciones alcalinas pueden tener concentraciones, a título de ejemplo, en el intervalo de hidróxido de uno molar hasta aproximadamente 20 molar, con un intervalo preferente de concentración de hidróxido de 1 a 10 molar. Un anolito preferente puede comprender aproximadamente 50 g/litro de hidróxido de sodio hasta aproximadamente 760 g/litro de hidróxido de sodio.

20 El ánodo del conjunto de ánodo puede comprender un metal o metaloide que sea capaz de funcionar como un ánodo en un baño de revestimiento electrolítico y que sea estable en una solución cáustica. Por "estable en una solución cáustica", se quiere decir que el ánodo no se descompone, deteriora o erosiona en una solución cáustica. Ejemplos de metales que pueden ser usados incluyen níquel, cobalto, hierro, cromo y aleaciones de los mismos, tales como acero y aleaciones ferrosas. También se pueden utilizar otros metales o metaloides siempre y cuando sean capaces de funcionar como un ánodo y sean estables en una solución cáustica.

30 El ánodo puede ser un metal o metaloide macizo o un metal revestido sobre un sustrato. Por ejemplo, el ánodo puede ser níquel, una aleación de níquel, o níquel revestido sobre un sustrato. El sustrato puede ser metal, como acero, cobre o aluminio, o un plástico. Un ejemplo de aleación de níquel es Hastelloy, que es 55% níquel y 45% cromo. El níquel o aleación de níquel puede ser un revestimiento electrolítico sobre un sustrato usando un baño de revestimiento electrolítico de tipo Watts, o utilizando un procedimiento de galvanización no electrolítica de níquel o aleación de níquel. De manera similar, el ánodo puede ser de cobalto o revestido de cobalto y aleaciones del mismo sobre un sustrato. El ánodo también puede ser un acero dulce, una aleación de acero, una aleación ferrosa, o una aleación de hierro-cromo, tal como el acero inoxidable.

35 El material de fabricación del ánodo no está restringido. Por ejemplo, se puede emplear de manera efectiva sobre el ánodo un revestimiento electrolítico o bien un revestimiento no electrolítico. Consideraciones prácticas, tales como el coste y la estabilidad en una solución cáustica, dictarán el material más adecuado para el ánodo.

40 El baño de revestimiento electrolítico puede ser una solución acuosa que sea alcalina que tiene un pH que es, preferentemente, de aproximadamente 14. El baño contiene un componente alcalino inorgánico en una cantidad efectiva para conseguir este pH. En función del baño de revestimiento electrolítico del componente alcalino, se pueden usar las cantidades desde aproximadamente 50 g/litro hasta aproximadamente 200 g/litro. Ejemplos de componentes alcalinos adecuados son derivados metálicos alcalinos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio y carbonato de potasio.

45 El baño de revestimiento electrolítico también puede contener una cantidad controlada de iones de cinc. La fuente de los iones de cinc para el baño de revestimiento electrolítico puede ser cualquier compuesto de cinc que sea soluble en un medio acuoso alcalino. Ejemplos de compuestos de cinc que pueden ser añadidos al baño de revestimiento electrolítico son óxido de cinc o una sal de cinc soluble, tal como sulfato de cinc, carbonato de cinc, sulfamato de cinc, y acetato de cinc. La concentración de iones de cinc en el baño de revestimiento electrolítico puede ser de aproximadamente 1 a 100 g/litro (aproximadamente 1.000 ppm a aproximadamente 100.000 ppm), de manera preferente aproximadamente 4 a aproximadamente 50 g/litro (aproximadamente 4.000 a aproximadamente 50.000 ppm). Con un pH aproximado de 14, la especie predominante en el baño de cinc es el ion cincato.

55 Además, el baño puede contener una cantidad controlada de iones metálicos adicionales, que no son iones de cinc ni iones de hierro. Según un aspecto de la invención, estos iones metálicos adicionales pueden incluir cualquier ion metálico que pueda dar un revestimiento electrolítico de manera efectiva con los iones de cinc sobre la pieza de trabajo en el baño de revestimiento electrolítico alcalino. Ejemplos de estos iones metálicos pueden incluir iones de metales de transición, tales como iones de manganeso, iones de cobalto, y combinaciones de los mismos. También se pueden usar, y se encuentran dentro del ámbito de la presente invención, otros iones metálicos no enumerados

que pueden dar un revestimiento electrolítico con los iones de cinc sobre una pieza de trabajo en un baño de revestimiento electrolítico alcalino.

La fuente de los iones de níquel para el baño de revestimiento electrolítico puede ser cualquier compuesto de níquel, que pueda hacerse soluble en una solución alcalina acuosa. Ejemplos de compuestos de níquel adecuados son sales ácidas inorgánicas y orgánicas de níquel, tales como sulfato de níquel, carbonato de níquel, acetato de níquel, sulfamato de níquel y formato de níquel. La concentración de iones de níquel en el baño de revestimiento electrolítico puede estar entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 g/litro (aproximadamente 100 a 10.000 ppm), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 gramos por litro a aproximadamente 3 g/litro (aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 3.000 ppm).

Según otro aspecto más de la invención, los iones metálicos adicionales pueden incluir cualquier ion metálico, salvo que no pueden utilizarse los iones de níquel como los únicos iones metálicos adicionales. En este aspecto, el baño de revestimiento electrolítico puede comprender, por ejemplo, una mezcla de iones de cinc e iones de hierro, una mezcla de iones de cinc, e iones de hierro, pero no una mezcla de iones de cinc e iones de níquel. La fuente para estos iones metálicos adicionales para el baño de revestimiento electrolítico puede ser cualquier compuesto metálico adecuado que pueda hacerse soluble en una solución alcalina acuosa. La concentración de iones de metal en el baño de revestimiento electrolítico puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 g/litro (aproximadamente 100 a 10.000 ppm), más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 g/litro a aproximadamente 3 g/litro (aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 3.000 ppm).

El baño de revestimiento electrolítico también puede contener, además del cinc y los iones metálicos adicionales, al menos un aditivo utilizado de comúnmente en un baño de revestimiento electrolítico de cinc o de aleación de cinc que mejora un aspecto del procedimiento de revestimiento electrolítico. Ejemplos de aspectos del procedimiento de revestimiento electrolítico que pueden ser mejorados incluyen las propiedades físicas del artículo con un revestimiento electrolítico y las propiedades de la formación de complejos metálicos del baño.

El aditivo puede ser cualquier tipo de aditivo que sea potencialmente capaz de descomponerse electrolíticamente en el ánodo (es decir, reaccionando en el ánodo) para producir un producto de descomposición (es decir, un producto de reacción), lo que afectaría de forma perjudicial al procedimiento de revestimiento electrolítico. Estos productos de descomposición pueden afectar de forma perjudicial al procedimiento de revestimiento electrolítico, por ejemplo, inhibiendo las velocidades de electrodeposición, produciendo un depósito mate, aumentando la toxicidad del baño de revestimiento electrolítico, precipitándose de la solución los productos de descomposición insolubles.

Aunque los aditivos según la presente invención pueden, de manera potencial, descomponerse electrolíticamente tras hacer contacto con un ánodo, los aditivos, cuando se usan con el conjunto de ánodo de la presente invención, no experimentan una descomposición electrolítica. El conjunto de ánodo de la presente invención inhibe la descomposición electrolítica minimizando el contacto de los aditivos con el ánodo.

Un tipo de aditivo que es capaz de manera potencial de descomponerse electrolíticamente en el ánodo puede comprender una amina. Las aminas pueden de manera potencial oxidarse formando cianuros tras hacer contacto con el ánodo. Ejemplos de aminas que son oxidables formando cianuros incluyen aminas alifáticas, tales como etilenimina, 1,2-propilenimina, 1,2-butilenimina, y 1,1-dimetiletilenimina, así como poliaminas, tales como poli(alquilenimina).

Las poli(alquileniminas) pueden tener pesos moleculares desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 100.000 y deberían ser solubles en el baño. A título de ejemplo, la poli(etilenimina), que es útil en el baño, puede tener un peso molecular desde aproximadamente 150 hasta más de aproximadamente 2.000. Hay disponibles poli(etileniminas) comercialmente, por ejemplo en BASF con la designación LUGALVAN G- 15, LUGALVAN G-20 y LUGALVAN G-35. Ejemplos de otras poli(alquileniminas) útiles son tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA) y heptaetilenoctamina, comercializada por Nippon Shokubai Co. Ltd., con la marca registrada EPOMIN 003. Una función de las poli(alquileniminas) alifáticas es formar complejos de iones metálicos en el baño alcalino de cinc.

Otro tipo de aditivo, que es capaz de manera potencial de descomponerse electrolíticamente en el ánodo, es el producto de reacción de imidazol y un monómero disfuncional electrofílico, tal como epiclorhidrina. Estos polímeros pueden descomponerse para producir cianuros a niveles de aproximadamente 3 ppm. Aunque esta no es una cantidad muy alta de cianuro, el coste del tratamiento del baño de revestimiento electrolítico puede aumentar muchas veces debido a la presencia de cianuro incluso a niveles de traza.

Otro tipo más de aditivo, que es, de manera potencial, capaz de descomponerse electrolíticamente en el ánodo, es policuaternio-2. El policuaternio-2, tras hacer contacto con el ánodo, puede descomponerse causando velocidades lentas de electrodeposición y depósitos mate. En ciertos casos específicos, estos efectos pueden ser tan severos que el baño debe ser desechado después de tan solo seis meses.

Otro tipo de aditivo más, que es, de manera potencial, capaz de descomponerse electrolíticamente en el ánodo, es un agente quelante, tal como gluconato o tartrato. Estos aditivos pueden oxidarse en el ánodo para producir oxalato, según la presente invención.

5 Los expertos en la técnica entenderán que el baño de revestimiento electrolítico también puede contener otros aditivos, tales como otros abrillantadores y agentes complejantes metálicos, que puedan o no descomponerse electrolíticamente tras hacer contacto con el ánodo. Un agente complejante metálico útil es el QUADROL de BASF. QUADROL es N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxiopropil)-etilendiamina.

10 Los siguientes ejemplos muestran las ventajas de usar recintos anódicos de membrana en baños alcalinos de electrodeposición de cinc y aleaciones de cinc. Estos ejemplos se proporcionan para ilustrar y no deben ser interpretados de ninguna manera como limitantes del alcance o el contenido de la invención.

Ejemplo 1

15 Un baño alcalino de cinc-níquel contenía 10 g/litro de cinc, 1,5 g/litro de níquel, 20 g/litro de tetraetilenpentamina (TEPA) y 10 g/litro de QUADROL. Se colocó en un baño de cinc-níquel un recinto anódico (mostrado en la Figura 1) que tenía una membrana NAFION 450 en un lateral, que contenía 500 mL de una solución de 150 g de hidróxido de sodio. Se colocó un ánodo metálico en el recinto de ánodo. Se fabricó el ánodo metálico con un revestimiento no electrolítico de níquel (que contenía un 10% de P) sobre acero. Se hicieron pasar 5 amperios de corriente por la célula durante 6 horas. Se analizó el baño de galvanoplastia fue en busca de cianuro, y no se detectó cianuro. No hubo erosión alguna del ánodo de acero revestido no electrolíticamente en el recinto de ánodo.

Ejemplo 2

20 En este ejemplo, el recinto de ánodo fue llenado con una solución de 150 g/litro de hidróxido de sodio en agua. El ánodo metálico dentro del recinto fue fabricado de metal de níquel. Se usó una célula, similar a la del ejemplo 1, a 5 amperios durante 6 horas, al igual que antes. Se analizó el baño de revestimiento electrolítico en busca de cianuro, y no se detectó cianuro. El ánodo de níquel tenía una fina capa conductora de óxido de níquel/hidróxido de níquel, que no interfirió en el procedimiento de galvanoplastia. El ánodo de níquel no sufrió pérdida de peso.

Ejemplo 3

25 El recinto de ánodo del ejemplo 1 fue llenado con una solución al 20%, de líquido cáustico al 50%. Se electrodepositó níquel en el ánodo metálico de una solución de tipo Watts, sobre un metal base de acero. Se hizo funcionar al baño a 5 amperios y 6,84 voltios durante 6 horas. Se analizó el baño de galvanoplastia en busca de cianuro, y no se detectó cianuro. No hubo pérdida de peso en el ánodo metálico.

Ejemplo 4

30 Un baño de cinc-níquel, similar al baño del ejemplo 1, fue electrolizado durante 100 amperios hora usando un recinto de ánodo con una membrana de intercambio de iones NAFION 450 que cubría un lateral del recinto. El ánodo del recinto fue revestido no electrolíticamente con níquel que contenía un 8% de P. Después de 100 amperios horas, se analizó el baño en busca de cianuro y se encontró que no contenía ningún cianuro detectable. No hubo pérdida de peso en el ánodo metálico.

Ejemplo comparativo 5

35 Se electrolizó un baño alcalino de revestimiento electrolítico de cinc-níquel de 2 litros que contenía 30 g/litro de polietilenimina (TEPA) durante 160 amperios-hora con un ánodo de níquel colocado directamente en el baño de galvanoplastia. Se encontró que el baño contenía 508 ppm de cianuro.

Ejemplo 6

40 El recinto de ánodo del ejemplo 1 fue llenado con una solución de 150 g/litro de hidróxido de potasio. El ánodo metálico en el anolito era un panel-Q de acero dulce. El baño, que era similar al baño del ejemplo 1, fue electrolizado a 5 amperios durante 6 horas. Hubo una ligera pérdida de peso en el ánodo de acero. El electrolito fue analizado en busca de cianuro, y no se detectó cianuro.

Ejemplo 7

45 El recinto de ánodo del ejemplo 1 se llena con una solución de 150 g/litro de hidróxido de sodio. El ánodo metálico del recinto está fabricado de cobalto. El baño alcalino de cinc-níquel contiene 20 g/litro de poli(etilenimina) y se electroliza durante 30 amperios-hora.

Ejemplo 8

El ánodo metálico en el recinto de ánodo del ejemplo 1 es de acero revestido de cobalto. El baño de revestimiento electrolítico es similar al del ejemplo 1. El anolito en el recinto es una solución al 20%, de líquido cáustico al 50%.

Ejemplo 9

5 En este ejemplo, el ánodo metálico en el recinto de ánodo es un ánodo de aleación de cobalto. El anolito es una solución, al 20%, de líquido cáustico al 50%. El baño y el aparato de revestimiento electrolítico son similares a los del ejemplo 1.

Ejemplo 10

10 En este ejemplo, el ánodo metálico es acero revestido con un revestimiento de aleación de cobalto de un baño de revestimiento electrolítico no electrolítico de cobalto. El baño y el aparato de revestimiento electrolítico de cinc-níquel son similares a los del ejemplo 1. El recinto de ánodo contiene una solución al 15% de líquido cáustico al 50%. El baño alcalino de cinc-níquel se electroliza durante 6 horas a 5,0 amperios.

Ejemplo 11

15 En este ejemplo, el ánodo metálico en el recinto de ánodo era acero inoxidable. El baño y el aparato de revestimiento electrolítico eran similares a los del ejemplo 1. Después de 30 amperios-hora, no hubo cianuro detectable. No hubo pérdida de peso del ánodo de acero inoxidable.

Ejemplo 12 (Invención)

20 Se preparó un baño alcalino de revestimiento electrolítico de cinc sin cianuro que contenía 10 g/litro de cinc, 130 g/litro de hidróxido de sodio, 8 ml/litro de un abrillantador y aproximadamente 5 g/litro de tartrato de sodio. Después de largos periodos de electrólisis, se formó un precipitado blanco en el baño de revestimiento electrolítico. Este precipitado era oxalato de sodio, producido por la oxidación anódica. El oxalato precipitado interfirió con los abrillantadores, causando placas de cinc mates y ásperas.

25 El uso de un recinto de ánodo con un ánodo de acero revestido no electrolíticamente de níquel, evitó la oxidación de tartrato a oxalato, eliminando, por lo tanto, la interferencia con los abrillantadores y la aspereza causada por el oxalato precipitado.

Ejemplo 13

30 Se electrolizó durante un periodo prolongado de tiempo un baño de aleación de cinc-hierro que contenía 20 g/litro de cinc, 300 ppm de hierro, 130 g/litro de hidróxido de sodio y 50 g/litro de trietanolamina (TEA) para formar complejos de hierro. La oxidación anódica de la TEA produjo productos de descomposición, que interfirieron con el tratamiento de desechos.

El uso de un recinto de ánodo, con un ánodo de níquel puro, evitó la oxidación de la TEA.

Ejemplo 14

35 Dos células de ensayo que contenían baños alcalinos de revestimiento electrolítico de cinc-níquel fueron electrolizadas durante 40 amperios-hora. Una célula tenía un ánodo de níquel sin un recinto de ánodo y la otra célula tenía un recinto de ánodo que contenía un ánodo de níquel. El electrolito en cada célula estaba compuesto de 10 g/litro de cinc, 1.500 ppm de níquel, 25 g/litro de tetraetilenpentamina y un abrillantador. El recinto anódico de membrana contenía 1 litro de una solución al 25%, de líquido cáustico al 50% en agua.

40 Después de 40 amperios-hora, la célula con el ánodo directo galvanizaba con una eficacia un 6,5% inferior que la célula con el ánodo rodeado por la membrana. Después de dos meses de funcionamiento continuo, la célula con el ánodo directo galvanizaba con una eficacia aproximadamente un 40% inferior a la de la célula con el ánodo rodeado por la membrana.

Ejemplo 15

45 Se hizo funcionar un baño alcalino de revestimiento electrolítico de cinc que contenía 10 g/litro de cinc, 130 g/litro de hidróxido de sodio y mantenido con 2 g/litro de Mirapol WT, hasta que los productos de descomposición anódica de la oxidación anódica del Mirapol redujeron la eficacia catódica aproximadamente el 50% del nivel inicial de eficacia, lo cual llevó aproximadamente 1 año. Usando ánodos rodeados por membranas, se elimina esta reducción de la eficacia catódica, porque se impide que el Mirapol WT experimente una oxidación anódica.

50 Como se muestra en los ejemplos precedentes y según la presente invención, se proporcionan un aparato y un procedimiento mediante los cuales se pueden electrodepositar de manera segura cinc y una aleación de cinc sobre un sustrato usando un baño de revestimiento electrolítico que contiene un aditivo, especialmente

poli(alquileniminas). Esto se consigue sin corrosión del ánodo o sin generar cianuros en el baño de revestimiento electrolítico.

5 Los expertos en la técnica entenderán que un aparato y un procedimiento comerciales emplearán un baño de revestimiento electrolítico que comprenda aditivos además de los aditivos descritos anteriormente. Además, un baño comercial puede emplear normalmente un depósito de 4000 litros y se puede colocar una pieza de trabajo de cátodo entre las disposiciones de los ánodos compartimentados en lados opuestos del cátodo a lo largo de los laterales del depósito.

10 Por la anterior descripción de la invención, los expertos en la técnica percibirán mejoras, cambios y modificaciones. Se prevé que tales mejoras, cambios y modificaciones dentro de la destreza de la técnica estén cubiertos por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato (12) para aplicar un revestimiento electrolítico de aleación de cinc-hierro a una pieza de trabajo, comprendiendo dicho aparato:
- 5 un baño de revestimiento electrolítico (16) con un pH superior a aproximadamente 14, incluyendo dicho baño de revestimiento electrolítico (16) iones de cinc y un aditivo;
una pieza (18) de trabajo de cátodo en dicho baño (16);
un conjunto (20) de ánodo que hace contacto con dicho baño (16), incluyendo dicho conjunto (20) de ánodo un anolito (28) y un ánodo metálico insoluble (30) en dicho anolito (28);
- 10 siendo capaz dicho aditivo de descomponerse electrolíticamente tras hacer contacto con dicho ánodo (30);
inhibiendo dicho conjunto (20) de ánodo la descomposición electrolítica de dicho aditivo;
caracterizado porque
dicho baño de revestimiento electrolítico (16) es un baño de revestimiento electrolítico (16) sin cianuro que incluye, además, un abrillantador,
- 15 dicho aditivo es un agente quelante que es capaz de descomponerse electrolíticamente tras hacer contacto con dicho ánodo (30) para formar un oxalato,
el baño de revestimiento electrolítico (16) comprende, además, iones adicionales de hierro, que pueden ser dotados de un revestimiento electrolítico sobre dicha pieza de trabajo con los iones de cinc, y los iones adicionales de metal están libres de iones de níquel.
- 20 2. El aparato de la reivindicación 1 en el que el conjunto (20) de ánodo comprende un recinto (22) que define un compartimento del anolito (24), siendo al menos una porción del recinto (22) una membrana (26) de intercambio de iones, estando dispuesto dicho anolito (28) en dicho compartimento (24) de anolito, y estando sumergido dicho ánodo metálico insoluble (30) en dicho anolito (28).
- 25 3. El aparato de la reivindicación 2 en el que dicho recinto (42) comprende una bolsa (44), estando dispuesta dicha bolsa (44) en baño de revestimiento electrolítico (46), siendo al menos una porción de dicha bolsa (44) una membrana (50) de intercambio de iones.
4. El aparato de la reivindicación 2 en el que dicho recinto (60) comprende una pared (62), dividiendo dicha pared (62) el depósito (64) en un primer compartimento (66) y un segundo compartimento (68), siendo al menos una porción de dicha pared (62) una membrana (70) de intercambio de iones.
- 30 5. El aparato de la reivindicación 2 en el que dicho recinto (80) comprende un miembro (82), incluyendo dicho miembro (82) un primer extremo (84) y un segundo extremo (86), estando dispuesto dicho segundo extremo (86) en dicho baño de revestimiento electrolítico (88), incluyendo dicho primer extremo (84) una entrada (94) de anolito y una salida (96) de anolito, permitiendo dicha entrada (94) de anolito y dicha salida (96) de anolito que fluya el anolito por dicho recinto (80).
- 35 6. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho ánodo (30) comprende níquel, una aleación de níquel, un revestimiento de níquel, un revestimiento de aleación de níquel, cobalto, una aleación de cobalto, un revestimiento de cobalto, un revestimiento de aleación de cobalto, acero dulce, una aleación de acero, o una aleación ferrosa, y dicho anolito (28) es una solución de hidróxido de sodio o potasio que comprende de 50 a aproximadamente 760 gramos por litro de hidróxido de sodio o potasio.
- 40 7. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo dicho anolito (28) una sal conductora o solución base, y siendo dicho aditivo un gluconato o tartrato capaz de descomponerse electrolíticamente tras hacer contacto con dicho ánodo (30) para formar un oxalato.

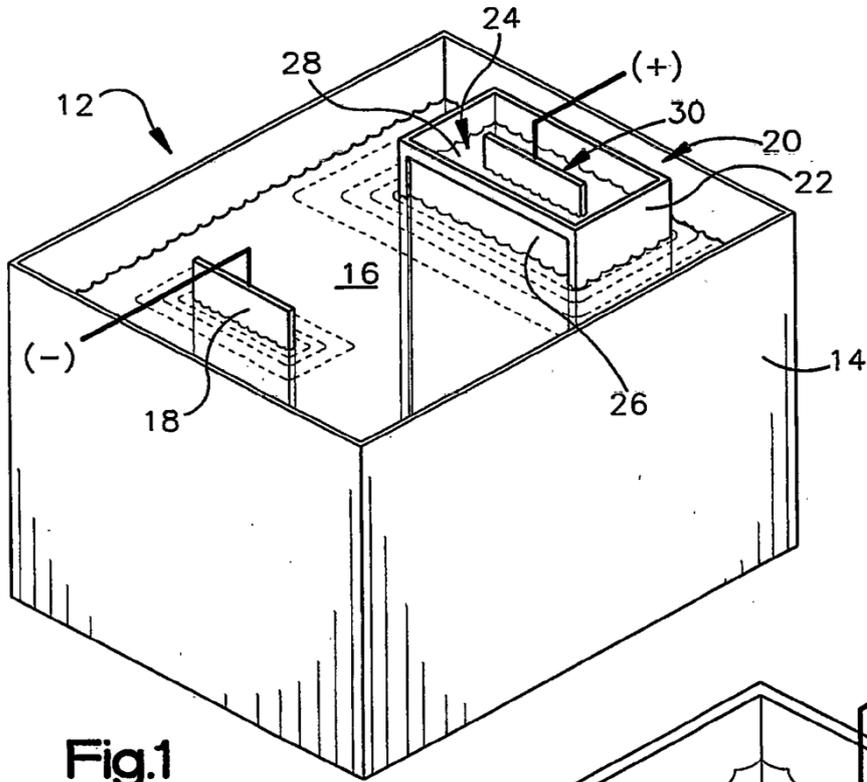


Fig.1

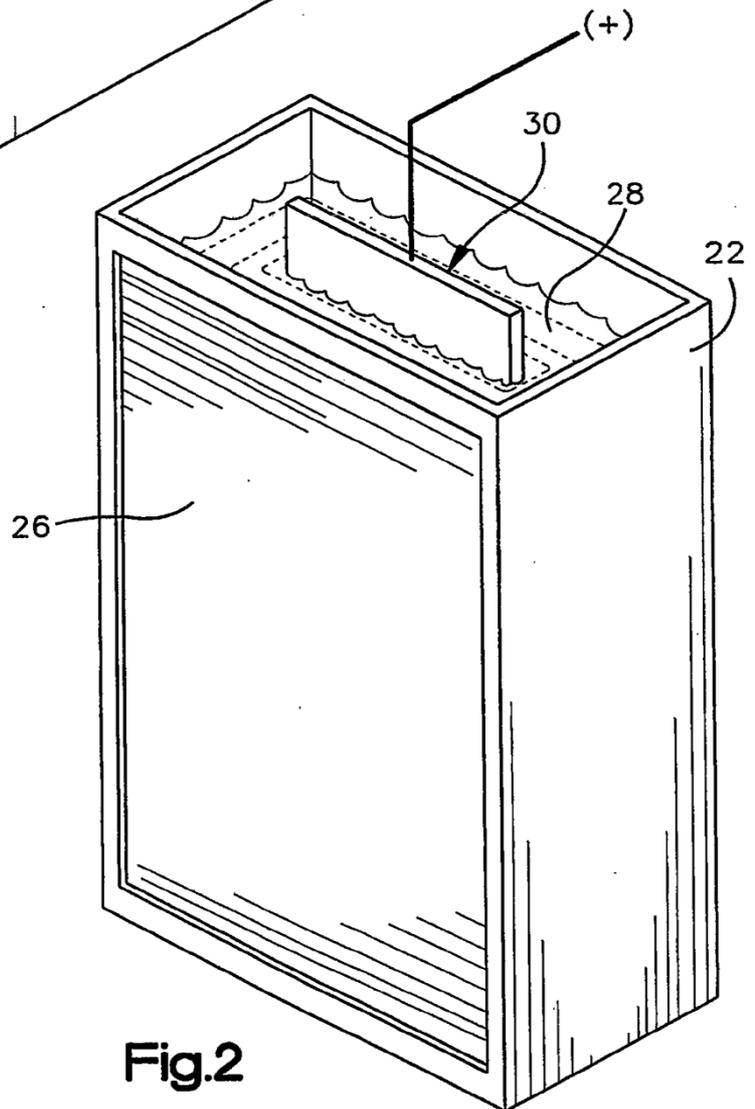


Fig.2

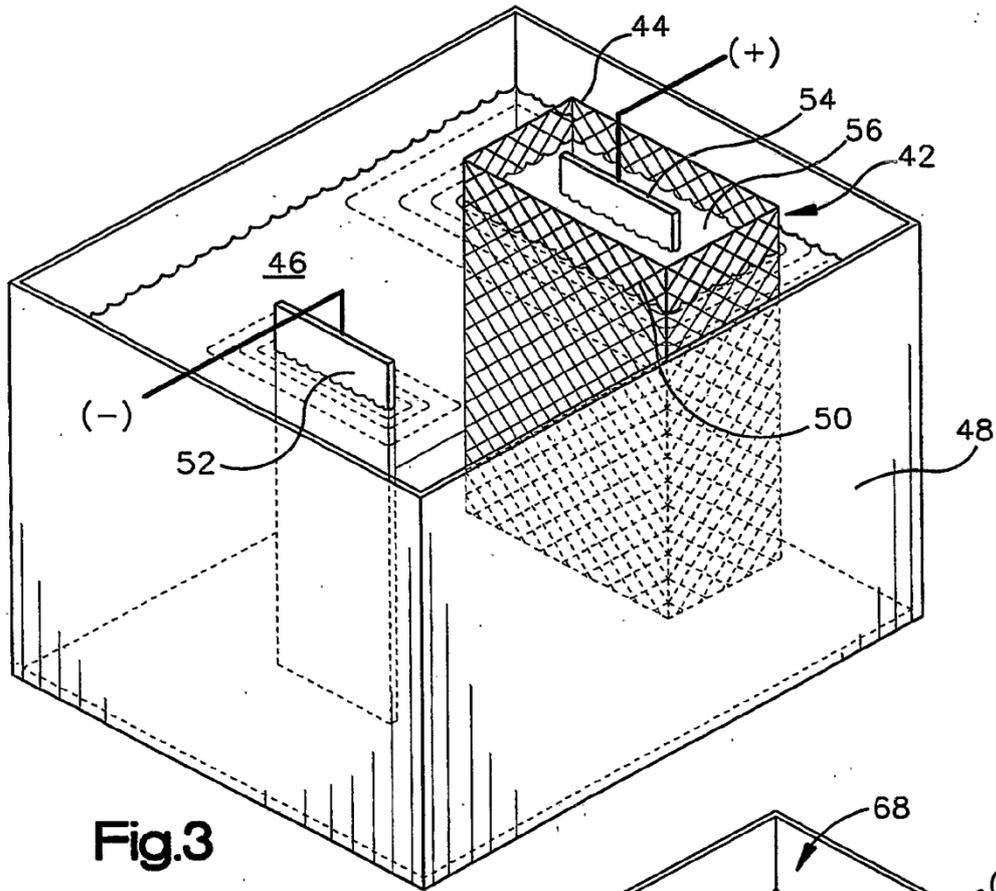


Fig.3

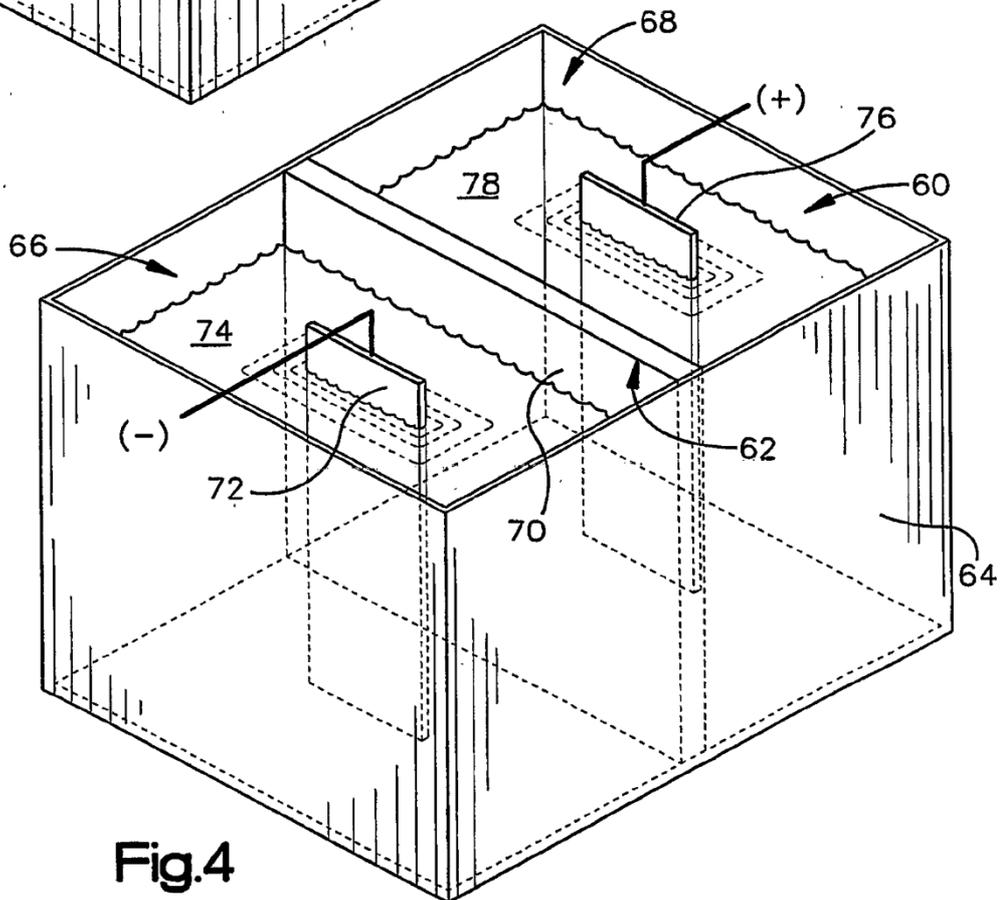


Fig.4

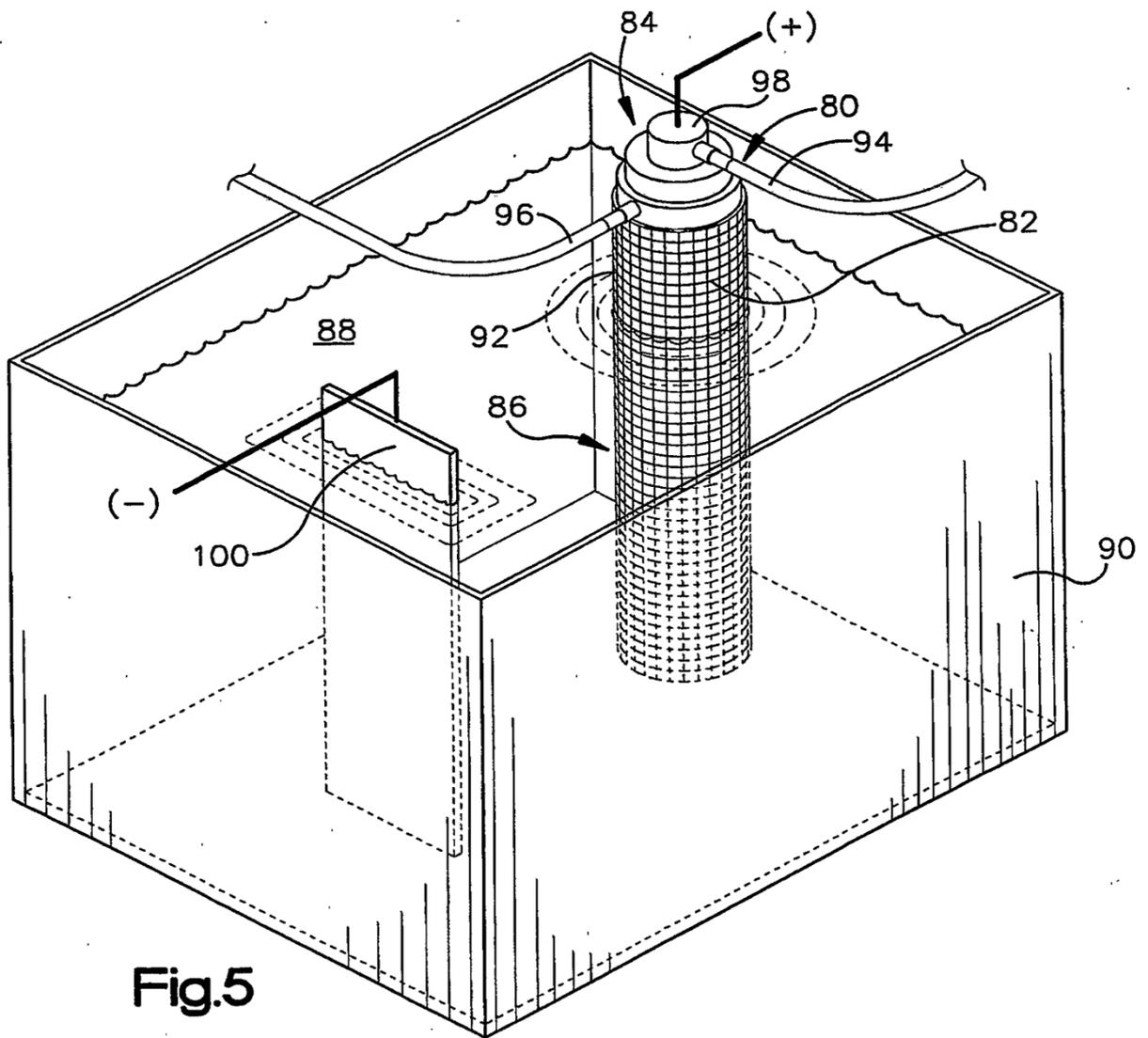


Fig.5