

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 530**

51 Int. Cl.:

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 17/10 (2006.01)

C25D 21/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2017** E 17193725 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019** EP 3461933

54 Título: **Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre al menos un sustrato a tratar**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.04.2020

73 Titular/es:
ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:
FREESE, THOMAS y
BEST, RONNY

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 757 530 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 para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre al menos un sustrato a tratar

La presente invención se refiere a un método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel en al menos un sustrato a tratar, en el que el método comprende las siguientes etapas de método:

- 5 i. proporcionar un recipiente de reacción de electrólisis que comprende al menos un ánodo de zinc soluble y al menos un ánodo de níquel soluble;
- ii. proporcionar un electrolito ácido que comprende al menos una fuente de iones de zinc y al menos una fuente de iones de níquel;
- 10 iii. llenar el recipiente de reacción de electrólisis de la etapa (i) del método con el electrolito ácido de la etapa (ii) del método;
- iv. proporcionar al menos un sustrato para ser tratado en dicho recipiente de reacción de electrólisis, que se ha llenado con el electrolito ácido;
- 15 v. ejecutar una deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel sobre una superficie de dicho sustrato a tratar aplicando una corriente desde al menos una fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles;
- vi. terminar aplicando la corriente desde dicha fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles;
- 20 vii. mantener al menos un ánodo de zinc soluble y al menos un ánodo de níquel soluble en el recipiente de reacción de electrólisis, que permanece lleno con un electrolito ácido que comprende al menos una fuente de iones de zinc y al menos una fuente de iones de níquel, sin ejecutar la deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel en la superficie de dicho sustrato a tratar durante un período de tiempo definido en el que no se aplica corriente desde dicha fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles; y
- 25 viii. reiniciar la ejecución de la deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel sobre la superficie de dicho sustrato a tratar reiniciando la aplicación de la corriente desde dicha fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles.

Antecedentes de la invención

La deposición electrolítica de capas de aleación de zinc-níquel sobre una superficie de un sustrato a tratar se han aplicado de manera extendida en numerosos campos técnicos. Se ha utilizado especialmente en el campo de la protección contra la corrosión debido a las buenas propiedades conocidas de protección contra la corrosión de las capas que contienen zinc, en particular, si el zinc se combina con níquel en capas de aleación de zinc-níquel. Ejemplos de una aplicación técnica de este tipo en el campo de la protección contra la corrosión son capas anticorrosivas en elementos de construcción pequeños tales como tornillos mediante la ejecución de procesos de revestimiento de barril. Por lo tanto, la industria automotriz tiene una enorme demanda de procesos adecuados para el revestimiento de aleaciones de zinc-níquel.

Existen numerosos documentos conocidos en los que ya se han descrito tales procesos electrolíticos convencionales de recubrimiento de zinc-níquel, como en el documento DE 101 46 559 A1 o en el documento DE 195 38 419 A1.

Un problema conocido de estos procesos de recubrimiento electrolítico de aleación de zinc-níquel, que hacen comúnmente uso de electrolitos ácidos, es el uso de ánodos de zinc solubles. Se sabe que se forma un depósito de pasivación negro en la superficie de los ánodos de zinc solubles durante los procesos, y especialmente durante los períodos de tiempo en los que se interrumpe el proceso de deposición electrolítica de las respectivas placas de aleación de zinc-níquel, tal como en los descansos de trabajo comunes tales como fines de semana, motivos de mantenimiento o similares.

Dichos depósitos de pasivación negros en la superficie de los ánodos de zinc solubles pasivan la superficie activa de los ánodos de zinc solubles, lo que es desventajoso para la eficiencia de recubrimiento de la deposición electrolítica de zinc-níquel. Además, puede conducir a ánodos de zinc solubles no erosionados uniformemente, de los cuales, en el peor de los casos, partes de los ánodos de zinc solubles pueden caerse en el recipiente de reacción. Esta contaminación del recipiente de reacción lleno con el electrolito respectivo, por supuesto, no es deseable y es una desventaja severa conocida en una instalación de producción en el sitio de un cliente.

Un enfoque ha sido el uso de las denominadas bolsas de ánodo, que están dispuestas alrededor de los ánodos de zinc solubles durante el proceso y especialmente en períodos de tiempo en el que se interrumpe el proceso de deposición electrolítica de la capa de aleación de zinc-níquel respectiva, en cuanto a descansos de trabajo comunes

tales como fines de semana, razones de mantenimiento o similares. Estas bolsas de ánodo son permeables a los iones en ambas direcciones para que el proceso electrolítico no se vea obstaculizado por las mismas. Sin embargo, este enfoque únicamente evita que tales partes de los ánodos de zinc solubles puedan caer dentro del recipiente de reacción, pero no evita la formación del depósito negro de pasivación en la superficie de los ánodos de zinc solubles. Además, estas llamadas bolsas de ánodo deben limpiarse regularmente, lo que nuevamente está causando esfuerzo y costes.

En la actualidad, los ánodos de zinc solubles tienen que ser almacenados en recipientes separados fuera del recipiente de reacción en dichos períodos de tiempo en los que se interrumpe el proceso de deposición electrolítica de la capa de aleación de zinc-níquel respectiva. Esto puede causar contaminación en la línea de producción causada por partes de los ánodos de zinc solubles y su depósito de pasivación negro, que se caen durante la extracción de dichos ánodos fuera del recipiente de reacción. Esto nuevamente genera un gran esfuerzo de mantenimiento y, por lo tanto, un alto costo.

El enfoque más común en el momento es eliminar dicho depósito de pasivado negro de la superficie de los ánodos de zinc solubles, haciendo uso de un ácido inorgánico, tal como ácido clorhídrico, antes de que se inicie o reinicie un proceso de aleación electrolítica de zinc-níquel. Especialmente después de tener un descanso de trabajo en los ciclos de producción, este es un requisito severo en el momento de eliminar este depósito de pasivación negro y, por lo tanto, reactivar la superficie de los ánodos de zinc solubles mediante dicho ácido.

Sin embargo, para aplicar este ácido, todos los ánodos de zinc solubles tienen que retirarse del respectivo recipiente de reacción, lo que provoca de nuevo un gran esfuerzo en cuanto a mano de obra, tiempo, y especialmente al espacio de almacenamiento requerido fuera del recipiente de reacción para todos estos ánodos de zinc.

En el documento DE 20 2008 014 947 U1 estos problemas conocidos en los procesos de recubrimiento ácidos que contienen zinc se intentaron superar mediante el uso de una membrana de intercambio de iones, especialmente una membrana de intercambio de iones catiónicos.

Esta adaptación de las líneas de proceso existentes para deposición electrolítica de zinc-níquel mediante una inclusión adicional de un circuito de electrolito que fluye a través de una membrana de este tipo es muy costoso para los clientes debido a su carácter conocido como equipo auxiliar caro, que requiere numerosas piezas técnicas adicionales tales como compartimientos de membrana, tuberías, tubos, válvulas, tanques y bombas.

En el documento US2015/337451 se divulga un método para depositar eléctricamente una capa de aleación, donde se establece una polaridad oscilante entre los electrodos durante el tiempo inactivo a evitar, recubriendo sobre el ánodo y la degradación de la solución. Otros enfoques para evitar la formación de este depósito de pasivado negro en la superficie de los ánodos de zinc solubles han sido los intentos de ejecutar el proceso de deposición electrolítica ácida de zinc-níquel con mayores densidades de corriente anódica o con mayores concentraciones de agentes complejantes en el respectivo electrolito ácido.

Sin embargo, estos intentos no han tenido éxito para evitar por completo la formación del depósito de pasivado negro. La formación del depósito de pasivado negro solo pudo reducirse en cierta medida. Si la densidad de corriente anódica aumenta demasiado aquí reduciendo demasiado el área de la superficie del ánodo, la tensión requerida para iniciar el proceso aumenta considerablemente. Cuanto mayor sea el aumento de tensión, se producirá más gas en la superficie de los ánodos de zinc porque se usará más y más energía para generar gas en lugar de usarse para el proceso electrolítico respectivo. Esto hace que el proceso sea cada vez más ineficiente por un lado, pero también aumenta el costo cada vez más por el otro lado porque requiere piezas de equipo más caras, tales como rectificadores más potentes.

Objetivo de la presente invención

En vista de la técnica anterior, por lo tanto, era un objeto de la presente invención proporcionar un método para deposición electrolítica ácida de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar, que no exhibirá los inconvenientes antes mencionados de los métodos conocidos de la técnica anterior.

En particular, era un objeto de la presente invención proporcionar un método que será capaz de evitar la formación del conocido depósito de pasivado negro en la superficie de los ánodos de zinc solubles en períodos de tiempo en el que se interrumpe el proceso de deposición electrolítica de la capa de aleación de zinc-níquel respectiva.

Además, era un objeto proporcionar un método, que permite que los ánodos de zinc solubles permanezcan en el electrolito en períodos de tiempo en los que se interrumpe el proceso de deposición electrolítica de la capa de aleación de zinc-níquel respectiva, y que no están requiriendo una activación de dichos ánodos de zinc solubles después de iniciar o reiniciar la deposición electrolítica de zinc-níquel.

Sumario de la invención

Estos objetos, y también otros objetos que no se indican explícitamente, pero que son inmediatamente derivables o discernibles de las conexiones descritas en este documento a modo de introducción se logran mediante un método

que tiene todas las características de la reivindicación 1. Modificaciones apropiadas al método de la invención están protegidas en las reivindicaciones dependientes 2 a 15.

La presente invención proporciona en consecuencia un método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel en al menos un sustrato a tratar, en el que el método comprende las siguientes etapas de método:

- 5 i. proporcionar un recipiente de reacción de electrólisis que comprende al menos un ánodo de zinc soluble y al menos un ánodo de níquel soluble;
- ii. proporcionar un electrolito ácido que comprende al menos una fuente de iones de zinc y al menos una fuente de iones de níquel;
- 10 iii. llenar el recipiente de reacción de electrólisis de la etapa (i) del método con el electrolito ácido de la etapa (ii) del método;
- iv. proporcionar al menos un sustrato para ser tratado en dicho recipiente de reacción de electrólisis, que se ha llenado con el electrolito ácido;
- 15 v. ejecutar una deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel sobre una superficie de dicho sustrato a tratar aplicando una corriente desde al menos una fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles;
- vi. terminar aplicando la corriente desde dicha fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles;
- 20 vii. mantener al menos un ánodo de zinc soluble y al menos un ánodo de níquel soluble en el recipiente de reacción de electrólisis, que permanece lleno con un electrolito ácido que comprende al menos una fuente de iones de zinc y al menos una fuente de iones de níquel, sin ejecutar la deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel en la superficie de dicho sustrato a tratar durante un período de tiempo definido en el que no se aplica corriente desde dicha fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles; y
- 25 viii. reiniciar la ejecución de la deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel sobre la superficie de dicho sustrato a tratar reiniciando la aplicación de la corriente desde dicha fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles, en el que

30 en la etapa (vii) del método, dicho al menos un ánodo de zinc soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis, está conectado eléctricamente por un elemento de conexión eléctrica para formar una conexión eléctrica a dicho al menos un ánodo de níquel soluble, que queda en el recipiente de reacción de electrólisis, durante al menos una parte del período de tiempo definido.

Así, es posible de una manera imprevisible proporcionar un método para la deposición de zinc-níquel electrolítico ácido sobre un sustrato a tratar, que no presenta los inconvenientes antes mencionados de los métodos conocidos de la técnica anterior.

35 Además, el proceso de la presente invención ofrece un método modificado que evita la formación del conocido depósito de pasivado negro en la superficie de los ánodos de zinc solubles en períodos de tiempo en el que se interrumpe el proceso de deposición electrolítica de la capa de aleación de zinc-níquel respectiva.

40 Además, el método de la presente invención permite que los ánodos de zinc solubles puedan permanecer en el electrolito en períodos de tiempo en los que se interrumpe el proceso de deposición electrolítica de la capa de aleación de zinc-níquel respectiva.

Además, el método no requiere una activación de los ánodos de zinc solubles después de iniciar o reiniciar la deposición de zinc-níquel electrolítico.

45 El método de la invención es fácilmente ejecutable en todas las líneas de deposición de electrólisis ácida zinc-níquel ya existentes sin tener que usar ningún tipo de equipo auxiliar caro adicional, tal como rectificadores o ánodos de membrana.

La ausencia de la formación del depósito de pasivado negro permite también un consumo muy uniforme de los ánodos de zinc solubles, lo que ahorra costes debido a un esfuerzo de mantenimiento muy reducido y a un consumo general reducido de ánodos de zinc.

Descripción detallada de la invención

50 Tal como se usa en el presente documento, el término "fuente de iones de zinc" según la presente invención se refiere a cualquier tipo de compuesto químico, que es adecuado para proporcionar iones de zinc en el electrolito.

Para este propósito, una sal de zinc o un complejo de zinc es ejemplarmente adecuado.

Tal como se usa en el presente documento, el término "fuente de iones de níquel" según la presente invención se refiere a cualquier tipo de compuesto químico, que es adecuado para proporcionar iones de níquel en el electrolito. Para este propósito, una sal de níquel o un complejo de níquel es ejemplarmente adecuado.

- 5 Tal como se usa en el presente documento, el término "terminación de la aplicación de la corriente desde dicha fuente de corriente externa" en la etapa (vi) del método según la presente invención se refiere a una acción, en el que la aplicación de corriente desde una fuente de corriente externa se desconecta.

10 El término "período de tiempo definido en el que no se aplica corriente desde dicha fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y para cada uno de los ánodos de níquel solubles" se refiere a un período de tiempo en la etapa (vii) del método, que comienza posteriormente a la acción de finalizar la aplicación de la corriente en la etapa (vi) del método.

El término "lleno de un electrolito ácido" en la etapa (vii) del método se refiere a un electrolito ácido que comprende al menos una fuente de iones de zinc y al menos una fuente de iones de níquel. Preferiblemente es el electrolito de la etapa (ii) del método.

15 Tal como se usa en el presente documento, el término "restante de al menos un ánodo de zinc soluble y al menos un ánodo de níquel soluble en el recipiente de reacción de electrólisis, que se mantiene lleno de un electrolito ácido que comprende al menos una fuente de iones de zinc y al menos una fuente de iones de níquel" según la presente invención se refiere a una situación en la que un cliente posiblemente elimina uno o más ánodos de zinc y/o níquel solubles del recipiente de reacción de electrólisis durante el período de tiempo definido en la etapa (vii) del método.
20 Sin embargo, es necesario que al menos un ánodo de zinc soluble y al menos un ánodo de níquel soluble permanezcan en el electrolito en el recipiente de reacción de electrólisis. Además, el electrolito tiene que permanecer al menos hasta un cierto nivel de líquido en el recipiente de reacción de electrólisis de tal manera que los ánodos de zinc y de níquel solubles que se encuentran en dicho recipiente todavía alcancen al menos parcialmente, preferiblemente completamente, el electrolito.

25 La conexión eléctrica del al menos un ánodo de zinc soluble a dicho al menos un ánodo de níquel soluble en la etapa (vii) del método puede formarse de manera ejemplar mediante un cable eléctrico. En conclusión, el cable eléctrico permite el flujo de corriente entre un ánodo de zinc y un ánodo de níquel sin utilizar una fuente de corriente externa. En principio, funciona como una celda galvánica en cortocircuito. La corriente, que fluye ahora entre el ánodo de zinc y el ánodo de níquel, es causada por la diferencia del potencial electroquímico del zinc y el níquel. Por
30 lo tanto, el níquel elemental se deposita en la superficie del respectivo ánodo de zinc. La cantidad de iones de níquel, que puede depositarse sobre la superficie del electrodo de zinc, disminuye con el tiempo. Esto es causado por el aumento del recubrimiento de la superficie anterior de zinc del electrodo de zinc por el níquel depositado. Eso significa que el espesor total del depósito de níquel está limitado en cierta medida, lo que evita que el depósito de níquel se vuelva demasiado grueso.

35 Tal como se usa en el presente documento, el término "elemento de conexión eléctrica" según la presente invención no se refiere a un electrolito.

Si el método está reiniciando la ejecución de una deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel en la superficie de dicho sustrato a tratar mediante el reinicio de la aplicación de la corriente desde dicha fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles, la
40 conexión eléctrica entre el(los) ánodo(s) de zinc soluble(s) y el(los) ánodo(s) de níquel soluble(s) correspondiente(s) debe retirarse nuevamente a más tardar en el momento de entrar en la etapa (viii) del método. Tan pronto como la corriente desde la fuente de corriente externa se aplica nuevamente en la etapa (viii) del método a los ánodos solubles de zinc y níquel, el depósito de níquel vuelve inmediatamente a la solución (en el electrolito). No hay obstáculo debido al presente depósito de níquel en la superficie del ánodo de zinc para reiniciar el método de
45 deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel en la superficie de un sustrato a tratar en el electrolito ácido.

Los ánodos de níquel y zinc se pueden elegir según lo comúnmente requerido por estos conocidos métodos de deposición de zinc-níquel electrolíticos ácidos. Los ánodos de zinc pueden ser, por ejemplo, una placa, una lámina, una barra o una barra con núcleo continuo de titanio dentro de la barra del ánodo de zinc.

50 En una realización, en la etapa (vii) del método, dicho al menos un ánodo de zinc soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis, está conectado eléctricamente por un elemento de conexión eléctrica para formar una conexión eléctrica a dicho al menos un ánodo de níquel soluble, que queda en el recipiente de reacción de electrólisis, durante todo el período de tiempo definido.

55 Esto es ventajoso porque minimiza el tiempo en el que depósito de pasivado negro adicional se puede depositar sobre la superficie de los ánodos de zinc solubles.

En una realización, en la etapa (vii) del método, cada ánodo de zinc soluble, que permanece en el recipiente de

reacción de electrólisis, está conectado eléctricamente por un elemento de conexión eléctrica para formar una conexión eléctrica a al menos un ánodo de níquel soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis.

5 Por supuesto, es preferido para proteger todos los ánodos de zinc solubles por el depósito de níquel ejecutado en la etapa (vii) del método de la invención. Esto minimiza el esfuerzo por razones de mantenimiento.

En una realización, en la etapa (vii) del método, el período de tiempo definido es al menos 10 minutos, preferiblemente al menos 1 hora, y más preferiblemente al menos 3 horas.

El más largo es el período de tiempo definido, es decir, el depósito de pasivación negro adicional se deposita sobre la superficie de los ánodos de zinc solubles.

10 En una realización, en la etapa (viii) del método, el reinicio de ejecución de la deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel en la superficie de dicho sustrato a tratar se realiza sin una activación de al menos un ánodo de zinc soluble, preferiblemente sin una activación por un ácido, más preferiblemente sin una activación por un ácido inorgánico, y lo más preferiblemente sin una activación por ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o mezclas de los mismos.

15 Esto ahorra esfuerzo y costes de mantenimiento.

En una realización, el método no comprende la provisión y/o la utilización de cualquier tipo de membrana en el recipiente de reacción de electrólisis.

20 La aplicación de tales equipos técnicos caros se puede evitar por el método de la invención que se reivindica en el presente documento. No es necesario proporcionar sistemas de ánodos de membrana que comprendan compartimentos separados dentro del recipiente de reacción de electrólisis dividido por membranas.

En una realización, el método no comprende la provisión y/o la utilización de cualquier tipo de bolsas de ánodo.

En una realización, en la etapa (vii) del método todos los ánodos de zinc solubles permanecen en el recipiente de reacción de electrólisis lleno con el electrolito ácido durante al menos una parte del período de tiempo definido, preferiblemente para todo el período de tiempo definido.

25 Esta es una clara ventaja del método según la invención. Un cliente solo necesita sacar los ánodos de zinc del recipiente de reacción de electrólisis para su reemplazo general debido al consumo del material del ánodo mediante el método, pero ya no es causado por el depósito de pasivación negro. La formación de este depósito de pasivación negro en la literatura también se denomina a veces "efecto de cementación".

30 En una realización, en la etapa (vii) del método, la conexión eléctrica entre dicho al menos un ánodo de zinc soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis, y dicho al menos un ánodo de níquel soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis, se termina automáticamente, preferiblemente mediante un interruptor mecánico, a más tardar al comienzo de la etapa (viii) del método, si dicha conexión eléctrica todavía está presente en ese momento.

35 Esto ofrece la ventaja de que ningún usuario entrenado tiene que estar presente en el sitio del cliente para la desconexión de los ánodos de zinc de los ánodos de níquel antes de que la fuente de corriente externa se conecte de nuevo de forma simultánea o posteriormente. La posibilidad de interrupción automática de la conexión eléctrica entre el al menos un ánodo de zinc soluble y el al menos un ánodo de níquel soluble reduce aún más el esfuerzo en el sitio del cliente para adaptar especialmente las líneas de placas existentes con este nuevo método inventivo. El cliente tiene que instalar únicamente en una realización preferida del mismo un interruptor mecánico automático para la conexión eléctrica entre el al menos un ánodo de zinc soluble y el al menos un ánodo de níquel soluble.

40 En una realización, en la etapa (v) del método, el(los) ánodo(s) de zinc soluble(s) tiene(n) una densidad de corriente anódica que van de 1 a 6 ASD, preferiblemente de 2 a 6 ASD, y más preferiblemente de 3 a 5 ASD.

45 ASD se usa comúnmente en la industria galvánica y significa también en el presente documento, en el contexto de la presente invención, amperios por decímetro cuadrado. Si la densidad de corriente anódica es superior a 6 ASD, conlleva numerosos efectos desfavorables, tal como la disolución excesiva de los ánodos de zinc, un alto desarrollo de calor, una mala distribución geométrica del metal en la superficie del sustrato a tratar y una potencia de lanzamiento de metal mala.

En una realización, el electrolito ácido tiene un valor de pH que va de 4 a 6, preferiblemente de 4,5 a 5,8, y más preferiblemente de 5,2 a 5,6.

50 Si el pH se está convirtiendo en demasiado alto, se forman hidróxidos de níquel, que son conocidos como desventajosos en estos métodos de deposición de electrólisis ácida.

En una realización, en la etapa (v) del método, la temperatura del electrolito ácido está en el intervalo de 20 a 55 °C,

preferiblemente de 25 a 50 °C, y más preferiblemente de 30 a 45 °C.

En una realización, la concentración de iones de zinc en el electrolito ácido está en el intervalo de 10 a 100 g/l, preferiblemente de 12 a 70 g/l, y más preferiblemente de 17 a 38 g/l.

5 En una realización, la concentración de iones de níquel en el electrolito ácido está en el intervalo de 10 a 100 g/l, preferiblemente de 15 a 60 g/l, y más preferiblemente 23 a 32 g/l.

En una realización, el elemento de conexión eléctrica es un cable eléctrico.

10 La presente invención aborda así el problema de evitar la formación de los depósitos de pasivado negro en la superficie de ánodos de zinc solubles en un período de tiempo definido en el que no se aplica ninguna corriente desde la al menos una fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles durante dicho método de deposición electrolítico ácido de zinc-níquel.

15 Aunque los principios de la invención se han explicado en relación a ciertas realizaciones particulares, y se proporcionan para fines de ilustración, debe entenderse que diversas modificaciones de la misma serán evidentes para los expertos en la técnica al leer la memoria descriptiva. Por lo tanto, debe entenderse que la invención descrita en el presente documento pretende cubrir las modificaciones que entran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. El ámbito de la invención está limitado solamente mediante el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel en al menos un sustrato a tratar, en el que el método comprende las siguientes etapas del método:
- 5 i. proporcionar un recipiente de reacción de electrólisis que comprende al menos un ánodo de zinc soluble y al menos un ánodo de níquel soluble;
 - ii. proporcionar un electrolito ácido que comprende al menos una fuente de iones de zinc y al menos una fuente de iones de níquel;
 - iii. llenar el recipiente de reacción de electrólisis de la etapa (i) del método con el electrolito ácido de la etapa (ii) del método;
 - 10 iv. proporcionar al menos un sustrato para ser tratado en dicho recipiente de reacción de electrólisis, que se ha llenado con el electrolito ácido;
 - v. ejecutar una deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel sobre una superficie de dicho sustrato a tratar aplicando una corriente desde al menos una fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles;
 - 15 vi. terminar aplicando la corriente desde dicha fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles;
 - vii. mantener al menos un ánodo de zinc soluble y al menos un ánodo de níquel soluble en el recipiente de reacción de electrólisis, que permanece lleno con un electrolito ácido que comprende al menos una fuente de iones de zinc y al menos una fuente de iones de níquel, sin ejecutar la deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel en la superficie de dicho sustrato a tratar durante un período de tiempo definido en el que no se aplica corriente desde dicha fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles; y
 - 20 viii. reiniciar la ejecución de la deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel sobre la superficie de dicho sustrato a tratar reiniciando la aplicación de la corriente desde dicha fuente de corriente externa a cada uno de los ánodos de zinc solubles y a cada uno de los ánodos de níquel solubles;
 - 25
- caracterizado por que en la etapa (vii) del método, dicho al menos un ánodo de zinc soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis, está conectado eléctricamente por un elemento de conexión eléctrica para formar una conexión eléctrica a dicho al menos un ánodo de níquel soluble, que queda en el recipiente de reacción de electrólisis, durante al menos una parte del período de tiempo definido.
- 30 2. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa (vii) del método, dicho al menos un ánodo de zinc soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis, está conectado eléctricamente mediante un elemento de conexión eléctrica para formar una conexión eléctrica a dicho al menos un ánodo de níquel soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis, durante todo el período de tiempo definido.
- 35 3. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que en la etapa (vii) del método, cada ánodo de zinc soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis, está conectado eléctricamente por un elemento de conexión eléctrica para formar una conexión eléctrica al menos a un ánodo de níquel soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis.
- 40 4. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la etapa (vii) del método, el período de tiempo definido es de al menos 10 minutos, preferiblemente de al menos 1 hora, y más preferiblemente al menos 3 horas.
- 45 5. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la etapa (viii) del método, se reinicia la ejecución de la deposición electrolítica de una capa de aleación de zinc-níquel sobre la superficie de dicho sustrato a tratar, que se realiza sin una activación de al menos un ánodo de zinc soluble, preferiblemente sin una activación por un ácido, más preferiblemente sin una activación por un ácido inorgánico, y lo más preferiblemente sin una activación por ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o mezclas de los mismos.
- 50 6. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el método no comprende la provisión y/o la utilización de ningún tipo de membrana en el recipiente de reacción de electrólisis.
7. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el método no comprende la provisión y/o la utilización de

ningún tipo de bolsas anódicas.

- 5 8. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la etapa (vii) del método, todos los ánodos de zinc solubles permanecen en el recipiente de reacción de electrólisis lleno con el electrolito ácido durante al menos una parte del período de tiempo definido, preferiblemente durante todo el período de tiempo definido.
- 10 9. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la etapa (vii) del método, la conexión eléctrica entre dicho al menos un ánodo de zinc soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis, y dicho al menos un ánodo de níquel soluble, que permanece en el recipiente de reacción de electrólisis, se termina automáticamente, preferiblemente mediante un interruptor mecánico, a más tardar al comienzo de la etapa (viii) del método, si dicha conexión eléctrica todavía está presente en ese momento.
- 15 10. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la etapa (v) del método, el(los) ánodo(s) de zinc soluble(s) tiene(n) una densidad de corriente anódica que varía de 1 a 6 ASD, preferiblemente de 2 a 6 ASD, y más preferiblemente de 3 a 5 ASD.
- 20 11. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el electrolito ácido tiene un valor de pH que varía de 4 a 6, preferiblemente de 4,5 a 5,8, y más preferiblemente de 5,2 a 5,6.
- 20 12. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la etapa (v) del método, la temperatura del electrolito ácido varía de 20 a 55 °C, preferiblemente de 25 a 50 °C, y más preferiblemente de 30 a 45 °C.
- 25 13. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la concentración de iones de zinc en el electrolito ácido varía de 10 a 100 g/l, preferiblemente de 12 a 70 g/l, y más preferiblemente de 17 a 38 g/l.
- 25 14. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la concentración de iones de níquel en el electrolito ácido varía de 10 a 100 g/l, preferiblemente de 15 a 60 g/l, y más preferiblemente de 23 a 32 g/l.
- 30 15. Método para depositar electrolíticamente una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato a tratar según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el elemento de conexión eléctrica es un cable eléctrico.