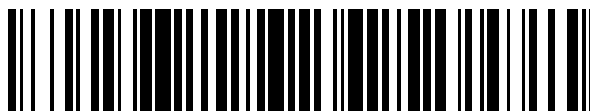


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 584**

51 Int. Cl.:

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 17/10 (2006.01)

B23K 5/18 (2006.01)

C23C 4/02 (2006.01)

C23C 4/11 (2006.01)

C23C 4/18 (2006.01)

C23C 4/08 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

C25D 21/14 (2006.01)

C25D 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2018 PCT/EP2018/052779**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2018 WO18146041**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2018 E 18702306 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3481976**

54 Título: **Procedimiento para la deposición galvánica de revestimientos de cinc y de aleación de cinc a partir de un baño de recubrimiento alcalino con degradación reducida de aditivos de baño orgánicos**

30 Prioridad:
07.02.2017 EP 17155082

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2020

73 Titular/es:
**DR.ING. MAX SCHLÖTTER GMBH & CO. KG
(100.0%)
Talgraben 30
73312 Geislingen/Steige, DE**

72 Inventor/es:
**WOHLFARTH, VOLKER;
KRAUSS, RALPH y
ZÖLLINGER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:
FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 790 584 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

Procedimiento para la deposición galvánica de revestimientos de cinc y de aleación de cinc a partir de un baño de recubrimiento alcalino con degradación reducida de aditivos de baño orgánicos

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la deposición galvánica de revestimientos de cinc-níquel a partir de un baño de recubrimiento alcalino con electrolitos de cinc-níquel y aditivos de baño orgánicos, que comprenden formadores de complejo que contienen amina. Por lo demás, la invención se refiere al uso de materiales como ánodo para la deposición galvánica de un revestimiento de cinc-níquel a partir de un baño de recubrimiento alcalino con electrolitos de cinc-níquel y aditivos de baño orgánicos, que comprenden formadores de complejo que contienen amina, así como un dispositivo galvánico correspondiente para la deposición de electrolitos de cinc-níquel.

10

15 **Antecedentes técnicos**

Los baños de cinc y de aleación de cinc alcalinos no se hacen funcionar normalmente con ánodos de cinc solubles. En los ánodos de cinc solubles, el cinc se oxida electroquímicamente durante el funcionamiento anódico para dar Zn(II). A este respecto, los iones Zn(II) formados forman con los iones hidróxido circundantes el complejo de cincato soluble, $Zn[(OH)_4]^{2-}$. El cinc, adicionalmente a la disolución electroquímica, se oxida mediante el medio alcalino con la formación de hidrógeno para dar Zn(II). Esto significa que el ánodo de cinc se disuelve adicionalmente de manera química mediante la reacción redox mencionada anteriormente, lo que conduce a un aumento incontrolado de la concentración de Zn(II) en el electrolito de aleación de cinc.

20

Esto condiciona por un lado una disminución de la seguridad de proceso, y por otro lado la necesidad de tener que realizar análisis adicionales para la determinación del contenido en cinc disuelto adicionalmente, para poder ajustar correctamente la relación de concentración en el electrolito de aleación de cinc.

25

Por tanto, los baños de cinc y de aleación de cinc alcalinos se hacen funcionar por regla general con ánodos insolubles, y el cinc se disuelve con frecuencia en un recipiente de disolución de cinc independiente con la formación de Zn(II) y se dosifica al baño.

30

Por tanto, como material de ánodo se utilizan materiales, que son eléctricamente conductores y químicamente inertes al menos con respecto a las bases. Estos son entre otros metales tales como níquel, hierro, acero inoxidable, cobalto o aleaciones de dichos metales. Una posibilidad adicional de aprovechar, por ejemplo, las propiedades favorables del níquel como material de ánodo, pero por otro lado ahorrar costes, consiste en la utilización de ánodos de acero niquelados galvánicamente (ánodos de acero niquelados con brillo) con capas de níquel de, por ejemplo, 30 μm de grosor de capa. Como reacción principal tiene lugar en el ánodo insoluble la formación oxidativa de oxígeno.

35

Durante el funcionamiento de baños de recubrimiento alcalinos para la deposición galvánica de un revestimiento de cinc o de aleación de cinc se utilizan habitualmente, además del electrolito de cinc o de aleación de cinc, también aditivos de baño orgánicos, tales como formadores de complejo, agentes de abrillantado y agentes humectantes.

40

En la práctica no puede evitarse que en la superficie del ánodo insoluble no solo tenga lugar selectivamente el desarrollo de oxígeno. En parte se produce también una oxidación anódica no deseada de los aditivos de baño orgánicos. Esto significa que debido a esta descomposición ya no está bien la relación de concentración de aditivo de baño como respecto a electrolito de cinc o de aleación de cinc en el baño de recubrimiento alcalino, por lo que tienen que dosificarse adicionalmente aditivos. Los costes de proceso se disparan inevitablemente en el curso de esto.

45

Debido a la oxidación anódica de los aditivos de baño orgánicos pueden formarse además subproductos no deseados, tales como oxalatos, carbonatos, etc., que pueden actuar de manera perturbadora durante el proceso de recubrimiento galvánico.

50

En el caso de baños de cinc y de aleación de cinc alcalinos, en los que se trabaja con formadores de complejo que contienen amina, debido a la oxidación anódica no deseada de los aditivos que contienen amina puede observarse además una formación incrementada de cianuros.

55

Los formadores de complejo que contienen amina se utilizan en baños de recubrimiento para la deposición galvánica de un revestimiento de aleación de cinc-níquel. A este respecto, el níquel se usa en forma de Ni(II), que en un medio alcalino forma con los iones hidróxido circundantes un complejo de hidróxido de níquel difícilmente soluble. Por tanto, los electrolitos de cinc-níquel alcalinos tiene que contener formadores de complejo especiales, con los que el Ni(II) forma un complejo más preferiblemente que con los iones hidróxido, para poder llevar a disolución el níquel en forma de Ni(II). A este respecto, preferiblemente se utilizan compuestos de amina, tales como trietanolamina, etilendiamina, dietilentetramina o compuestos homólogos de la etilendiamina como, por ejemplo, dietilentriamina, tetraetilenpentamina, etc.

60

65

Durante el funcionamiento de tales baños de recubrimiento para la deposición de un revestimiento de aleación de cinc-níquel con formadores de complejo que contienen amina pueden ajustarse en el electrolito de la práctica valores de hasta 1000 mg/l de cianuro, hasta alcanzar un equilibrio entre nueva formación y arrastre. La formación de cianuros es desventajosa por diversos motivos.

5 Durante la eliminación de baños de cinc y de aleación de cinc alcalinos, así como de las aguas residuales de lavado que se producen durante el funcionamiento, tienen que mantenerse y monitorizarse determinados valores límite. Un valor límite requerido con frecuencia para la carga de cianuros en aguas residuales se encuentra a 1 mg/l. Debido a legislaciones nacionales o regionales, los valores límite permitidos para las cargas de cianuro en aguas residuales pueden encontrarse todavía por debajo de este valor. Por tanto, los cianuros formados tienen que descontaminarse de manera laboriosa. Esto tiene lugar en la práctica mediante oxidación, por ejemplo, con hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de sodio, peroxomonosulfato de potasio o compuestos similares. Además, el electrolito arrastrado contiene, además del cianuro, todavía sustancias oxidables adicionales, por lo que para la oxidación completa se consume considerablemente más agente oxidante que lo que podría determinarse en teoría a partir del contenido en cianuro.

Aparte del aspecto mencionado anteriormente, una formación de cianuro aumentada conduce por lo demás al problema de que pueden formarse complejos no deseados con los aditivos de baño.

20 Desde el punto de vista técnico, el contenido en cianuro es muy desventajoso en la utilización de un electrolito de cinc-níquel, dado que el níquel forma con los iones cianuro formados el complejo de tetracianoniquelato estable, $Ni[(CN)_4]^{2-}$, con lo que el níquel unido en este complejo ya no está disponible para la deposición. Dado que en el análisis de electrolitos en curso no puede diferenciarse entre el níquel complejado mediante cianuro y el complejado mediante las aminas, el incremento del contenido en cianuro en el electrolito significa una disminución de la seguridad de proceso.

25 La deposición de revestimientos de aleación de cinc-níquel con un porcentaje del 10-16% en peso de níquel provoca una muy buena protección frente a la corrosión en componentes de materiales de hierro y tiene por tanto una alta importancia para la protección técnica frente a la corrosión. Para el recubrimiento de componentes, en particular de accesorios para la fabricación de automóviles, se utilizan electrolitos muy alcalinos para la deposición de revestimientos de aleación de cinc-níquel, para garantizar también sobre geometrías tridimensionales complejas de los componentes que deben recubrirse una distribución de grosor de capa uniforme. A este respecto, para alcanzar una resistencia a la corrosión predeterminada tiene que respetarse un grosor de capa mínimo en el componente, que asciende habitualmente a 5 - 10 μm .

35 Para poder respetar la composición de aleación requerida del 10-16% en peso de níquel por todo el intervalo de densidad de corriente, tiene que adaptarse en el transcurso del funcionamiento la concentración de níquel de manera correspondiente a la concentración de cianuro en el electrolito, dado que el porcentaje de níquel complejado mediante cianuro no está disponible para la deposición. Por tanto, con el aumento del contenido en cianuro en el electrolito tiene que adaptarse correspondientemente el contenido en níquel, para poder mantener constante el porcentaje de níquel en la capa. Para mantener la composición de aleación requerida tienen que llevarse a cabo complementaciones extraordinarias de sales de níquel al electrolito. Disoluciones de complementación adecuadas son sales de níquel que presentan una alta solubilidad en agua. Preferiblemente se utilizan para ello disoluciones de sulfato de níquel en combinación con diversos compuestos de amina.

45 Los efectos de una concentración de cianuro de 350 mg/l en un baño de aleación de cinc-níquel habitual en el comercio (baño de aleación de cinc-níquel SLOTOLOY ZN 80, empresa Schlötter) se exponen en los siguientes ejemplos en la tabla 1.

[Tabla 1]

Electrolito	Densidad de corriente (A/dm ²)	Rendimiento de corriente (%)	Composición de aleación (% en peso de Ni)
Mezcla básica nueva SLOTOLOY ZN 80 6,5 g/l de Zn; 0,6 g/l de Ni	2	50	14,3
	0,5	86	13,2
Mezcla básica nueva SLOTOLOY ZN 80 6,5 g/l de Zn; 0,6 g/l de Ni, 350 mg/l de CN ⁻ (660 mg/l de NaCN)	2	73	8,1
	0,5	83	8,9
Mezcla básica nueva SLOTOLOY ZN 80 6,5 g/l de Zn; 0,6 g/l de Ni, 350 mg/l de CN ⁻ (660 mg/l de NaCN) + 0,6 g/l de Ni	2	49	13,9
	0,5	80	14,6

50 Los ensayos anteriores muestran que una adición dirigida de 350 mg/l de cianuro a un baño de aleación de cinc-níquel

SLOTOLLOY ZN 80 de mezcla básica nueva reduce la tasa de incorporación de níquel a una densidad de corriente de deposición de 2 A/dm² del 14,3% en peso al 8,1% en peso. Para llevar la composición de aleación de nuevo al intervalo especificado del 10-16% en peso es necesaria una adición de 0,6 g/l de níquel. Esto significa con respecto a la mezcla básica nueva una duplicación del contenido en níquel en el electrolito.

El enriquecimiento de cianuro en un electrolito de aleación de cinc-níquel puede tener también un efecto negativo sobre la apariencia óptica de la deposición. En el intervalo de densidad de corriente alta puede producirse una deposición con un velo lechoso. Esta puede corregirse de nuevo en parte mediante una dosificación mayor de agentes de abrillantado. Sin embargo, esta medida está asociada con un consumo aumentado de agentes de abrillantado y con ello con costes adicionales durante la deposición.

Cuando la concentración de cianuro en un electrolito de aleación de cinc-níquel alcanza valores de aproximadamente 1000 mg/l, puede ser además necesario renovar parcialmente el electrolito, lo que a su vez dispara los costes de proceso. Además, en el caso de tales renovaciones de baño parciales se producen grandes cantidades de electrolitos usados, que tiene que eliminarse de manera laboriosa.

Bibliografía

En el estado de la técnica hay algunos puntos de partida para solucionar la problemática descrita anteriormente:

En el documento EP 1 344 850 B1 se reivindica un procedimiento, en el que el espacio de cátodo y el espacio de ánodo se separan mediante una membrana de intercambio iónico. De este modo se impide que los formadores de complejo puedan llevar del espacio de cátodo al ánodo. De este modo se impide una formación de cianuro. Como ánodo se utiliza un ánodo de titanio platinado. El anólito es ácido y contiene ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, ácido amidosulfónico y/o ácido fosfónico.

Un procedimiento similar se describe en el documento EP 1 292 724 B1. En este caso se separan igualmente el espacio de cátodo y de ánodo mediante una membrana de intercambio iónico. Como anólito se utiliza una disolución de hidróxido de sodio o de potasio. Como ánodo se selecciona un metal o un revestimiento metálico del grupo que está compuesto por níquel, cobalto, hierro, cromo o aleaciones de los mismos.

En ambos procedimientos se reduce la formación de cianuros. En ambos procedimientos resulta desventajoso que mediante la incorporación de las membranas de intercambio iónico se generan costes de inversión muy altos. Adicionalmente tiene que instalarse además un dispositivo para una recirculación separada del anólito. Además, la incorporación de membranas de intercambio iónico no puede implementarse de manera general en procedimientos para la deposición de cinc-níquel. Para aumentar la productividad y por consiguiente para disminuir los costes de recubrimiento se utilizan a menudo ánodos auxiliares para, en el caso de un colgado denso de los soportes, optimizar la distribución de grosor de capa. Por motivos técnicos, en este caso no es posible separar estos ánodos auxiliares mediante membranas de intercambio iónico. Por tanto, en esta aplicación no puede evitarse completamente una formación de cianuro.

El documento EP 1 702 090 B1 reivindica un procedimiento, que prevé la separación del espacio de cátodo y de ánodo mediante un material de poro abierto. El separador está compuesto por politetrafluoroetileno o poliolefina, tal como polipropileno o polietileno. Los diámetros de poro presentan una dimensión de entre 10 nm y 50 µm. A diferencia de la utilización de membranas de intercambio iónico, en la que el transporte de carga a través de la membrana tiene lugar mediante el intercambio de cationes o aniones, en el caso de la utilización de separadores de poro abierto solo puede tener lugar mediante el transporte de electrolito a través del separador. Una separación completa del católito con respecto al anólito no es posible. Por tanto, tampoco puede impedirse completamente que lleguen aminas al ánodo y se oxiden en el mismo. Por tanto, una formación de cianuro no puede descartarse completamente en este procedimiento.

En este procedimiento resulta además desventajoso que, en el caso de la utilización de separadores con un diámetro de poro muy pequeño (por ejemplo, 10 nm), el intercambio de electrolito y por consiguiente el transporte de corriente está impedido muy intensamente, lo que conduce a una sobretensión. Aunque la sobretensión según lo reivindicado debe ascender a menos de 5 voltios, una tensión de baño con como máximo 5 voltios de sobretensión, en comparación con un procedimiento que trabaja sin separación de espacio de cátodo y de ánodo, estaría aun así casi duplicada. De este modo hay un consumo de energía considerablemente mayor durante la deposición de las capas de cinc-níquel. La tensión de baño hasta 5 voltios mayor provoca además un fuerte calentamiento del electrolito. Dado que para la deposición de una composición de aleación constante debe mantenerse constante la temperatura de electrolito en el intervalo de +/- 2°C, en el caso de aplicar una tensión de baño mayor, el electrolito tiene que enfriarse con un esfuerzo considerable. Concretamente se describe que el separador también puede tener un diámetro de poro de 50 µm, lo que posiblemente impide la formación de sobretensión, pero el diámetro de poro relativamente grande permite a su vez un intercambio de electrolito prácticamente sin obstáculos entre el espacio de cátodo y de ánodo y por consiguiente no puede impedir la formación de cianuros.

Un concepto similar se describe en el documento EP 1 717 353 B1. El espacio de ánodo y de cátodo se separa en el

mismo mediante una membrana de filtración. El tamaño de los poros de la membrana de filtración se encuentra en el intervalo de desde 0,1 hasta 300 nm. A este respecto, se asume conscientemente un cierto paso de electrolito desde el espacio de cátodo al de ánodo.

5 En el caso de usar determinados agentes de abrillantado orgánicos, los electrolitos de cinc-níquel no trabajan satisfactoriamente cuando se usan procedimientos de membrana de manera correspondiente al documento EP 1 344 850 o EP 1 292 724. Estos agentes de abrillantado requieren evidentemente una activación anódica para generar su efecto completo. Esta reacción se garantiza en el caso de la utilización de membranas de filtración, tal como se describe en el documento EP 1 717 353. Sin embargo, esto condiciona también que la formación de cianuros no pueda evitarse completamente. De la tabla 4 del documento EP 1 717 353 puede extraerse que en el caso de utilizar las membranas de filtración con una carga de baño de 50 Ah/l tiene lugar una nueva formación de 63 mg/l de cianuro. Sin la utilización de membranas de filtración tiene lugar, en condiciones por lo demás iguales, una nueva formación de 647 mg/l de cianuro. Por consiguiente, la utilización de las membranas de filtración puede reducir la nueva formación de cianuro en aproximadamente un 90%, pero no impedirla completamente.

15 Todos los procedimientos de membrana mencionados anteriormente tienen además la desventaja de que tienen una demanda de espacio considerable en un recipiente de baño de un electrolito de cinc-níquel. Por tanto, en la mayoría de los casos no es posible una incorporación posterior en una instalación existente por motivos de espacio.

20 Además, en el documento DE 103 45 594 A1 se describe una célula para la oxidación anódica de cianuros en disoluciones acuosas, que comprende un ánodo de lecho fijo así como un cátodo, que está caracterizada porque el lecho de partículas del ánodo está compuesto por partículas de manganeso o los óxidos de titanio o mezclas de estas partículas. En la publicación para información de solicitud de patente se describe que este procedimiento es adecuado para la reducción de complejos de cianometalato en aguas residuales. Por tanto, en el caso del tratamiento de las disoluciones acuosas que contiene cianuro descritas en el documento DE 103 45 594 A1 el propósito es eliminar cianuros y complejos de cianometalato ya existentes del agua residual. Esto contrasta con el objetivo de la presente invención, en la que se pretende sobre todo en primer lugar la producción de cianuros.

30 Planteamiento

El objetivo de la presente invención es poner a disposición un procedimiento para la deposición galvánica de revestimientos de cinc-níquel a partir de un baño de recubrimiento alcalino con electrolitos de cinc-níquel y aditivos de baño orgánicos que provoque una oxidación anódica reducida y una degradación reducida asociada con ello de los aditivos de baño orgánicos, que comprenden formadores de complejo que contienen amina, así como una formación reducida de productos de degradación no deseados tal como, por ejemplo, cianuros. El procedimiento según la invención pretende posibilitar, sin un esfuerzo adicional, que pueda integrarse en baños de cinc-níquel alcalinos existentes y permitir un funcionamiento claramente más rentable de los procedimientos.

40 Solución del objetivo y descripción detallada

El objetivo definido anteriormente se alcanza mediante la provisión de un procedimiento para la deposición galvánica de revestimientos de cinc-níquel a partir de un baño de recubrimiento alcalino con electrolitos de cinc-níquel y aditivos de baño orgánicos, que comprenden formadores de complejo que contienen amina, en el que como ánodo se utiliza un electrodo que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso, insoluble en el baño, que

45 1) está producido de manganeso metálico o de una aleación que contiene manganeso, conteniendo la aleación que contiene manganeso al menos el 5% en peso de manganeso, o

50 2) está producido de un soporte eléctricamente conductor y un recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso aplicado sobre el mismo, conteniendo el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso al menos el 5% en peso de manganeso, con respecto a la cantidad total de manganeso, que resulta de manganeso metálico y óxido de manganeso, o

55 3) está producido de un material compuesto, que comprende manganeso metálico y/u óxido de manganeso y un material eléctricamente conductor, conteniendo el material compuesto al menos el 5% en peso de manganeso, con respecto a la cantidad total, que resulta de manganeso metálico y óxido de manganeso.

Sorprendentemente se ha encontrado que la utilización de electrodos que contienen manganeso metálico y/u óxido de manganeso, insolubles, tal como se describió anteriormente, tiene un efecto muy positivo sobre la reducción de la degradación de aditivos de baño orgánicos, que comprenden formadores de complejo que contienen amina. Esto es especialmente ventajoso, dado que en el transcurso de la menor degradación de los compuestos de amina también aparece al mismo tiempo una clara reducción de la concentración de cianuro.

65 Estudios espectroscópicos han mostrado que el componente decisivo para la degradación disminuida de los aditivos de baño orgánicos, así como la formación reducida de cianuros, es el óxido de manganeso. Sin embargo, también puede utilizarse manganeso metálico, dado que durante el funcionamiento como ánodo en el electrolito de cinc y de

aleación de cinc alcalino se forman *in situ* óxidos de manganeso, con frecuencia en forma de una película marrón-negra. A este respecto, los óxidos de manganeso formados pueden encontrarse en diferentes fases de oxidación.

5 A continuación se explicarán más detalladamente las formas de realización expuestas anteriormente del electrodo que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso.

Electrodos completos

10 En el procedimiento según la invención se tienen en cuenta electrodos, que están producidos de manganeso metálico o de una aleación que contiene manganeso, y que son adecuados para la utilización como ánodo insoluble en un baño de cinc y de aleación de cinc alcalino. La aleación que contiene manganeso se selecciona preferiblemente de una aleación de acero que contiene manganeso o de una aleación de níquel que contiene manganeso. A este respecto, en el procedimiento según la invención se prefiere especialmente la utilización de una aleación de acero que contiene manganeso. El porcentaje de aleación de la aleación que contiene manganeso presenta un contenido en manganeso de al menos el 5% en peso de manganeso, preferiblemente el 10 - 90% en peso de manganeso, de manera especialmente preferible el 50 - 90% en peso de manganeso. Los electrodos de acero que pueden obtenerse comercialmente presentan, por ejemplo, un contenido en manganeso del 12% en peso de manganeso (X120Mn12 con el número de material: 1.3401) o del 50% en peso de manganeso (fundición especular).

20 Electrodos de soporte recubiertos

Además de los electrodos completos mencionados anteriormente, que están producidos de manganeso metálico o de una aleación que contiene manganeso, también se tienen en cuenta electrodos de un material de soporte eléctricamente conductor, que es adecuado para la utilización como ánodo insoluble en un baño de cinc y de aleación de cinc alcalino, con un recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso aplicado sobre el mismo. El material de soporte se selecciona preferiblemente de acero, titanio, níquel o grafito. A este respecto, en el procedimiento según la invención se prefiere especialmente la utilización de acero como material de soporte. El recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso presenta un contenido en manganeso de al menos el 5% en peso de manganeso, preferiblemente el 10 - 100% en peso de manganeso, de manera especialmente preferible el 50 - 100% en peso de manganeso, y de manera particularmente preferible el 80 - 100% en peso de manganeso, con respecto a la cantidad total de manganeso, que resulta de manganeso metálico y óxido de manganeso.

35 A este respecto no es decisivo cómo se aplica el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso sobre la superficie del soporte, siempre que sea adherente. Por tanto, el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso puede aplicarse mediante varios procedimientos, entre otros mediante proyección térmica, soldadura de recargue o deposición en fase de vapor, tal como deposición en fase de vapor física (PVD del inglés *physical vapor deposition*) sobre el soporte. A este respecto, el grosor de capa del recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso no es decisivo y puede ascender según el procedimiento a algunos nanómetros (por ejemplo, por medio del procedimiento de PVD) hasta a varios milímetros (por ejemplo, por medio del procedimiento de proyección térmica).

Proyección térmica

45 Tal como ya se ha expuesto anteriormente, el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso puede aplicarse mediante proyección térmica sobre el soporte. A este respecto, el material de recubrimiento que contiene manganeso usado para la proyección térmica puede estar compuesto tanto de manganeso metálico como de una mezcla, que además de manganeso metálico contiene hierro y/o níquel.

50 A este respecto, el material de recubrimiento que contiene manganeso usado para la proyección térmica presenta preferiblemente un contenido en manganeso del 80% en peso de manganeso o más, preferiblemente del 90% en peso de manganeso o más, de manera especialmente preferible el 100% en peso de manganeso.

55 El material de recubrimiento que contiene manganeso se utiliza preferiblemente en una forma adecuada para la proyección térmica, por ejemplo, como polvo o alambre.

Habitualmente, durante la proyección térmica dentro o fuera de un quemador de proyección se aceleran partículas de proyección fundidas parcialmente, fundidas completamente o fundidas calentadas por medio de gas de atomización (por ejemplo, aire a presión o gas inerte, tal como nitrógeno y argón) y se lanzan sobre la superficie del soporte que debe recubrirse. De este modo se forma, principalmente mediante fijación mecánica, una buena unión a la superficie del soporte y una capa de manganeso metálico y/u óxido de manganeso adherente.

65 Para conseguirse una adherencia de capa especialmente buena sobre la superficie del soporte pueden tomarse medidas adicionales. Así, el soporte que debe recubrirse puede, por ejemplo, rugosificarse antes del procedimiento de proyección térmica por medio de chorros de corindón (a este respecto el material de chorro es corindón de circonio). Una posibilidad adicional consiste en disponer una base de adhesión adicional entre el soporte y el recubrimiento que

contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso. La base de adhesión puede estar compuesta, por ejemplo, de níquel. Mediante el uso de una base de adhesión se mejora adicionalmente la adherencia de la capa proyectada térmicamente sobre el soporte. Una base de adhesión se aplica preferiblemente por toda la superficie directamente sobre el soporte, antes de proyectar térmicamente el material de recubrimiento que contiene manganeso. La base de adhesión puede generarse con el mismo procedimiento de proyección térmica que el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso, por ejemplo, proyección por llama o proyección por arco eléctrico. La base de adhesión se genera habitualmente con un grosor de capa de 50 - 100 µm. Cuando se usa una base de adhesión, entonces el material de recubrimiento que contiene manganeso se proyecta térmicamente por regla general directamente sobre la base de adhesión.

Cuando no se usa ninguna base de adhesión, entonces el material de recubrimiento que contiene manganeso se proyecta térmicamente por regla general directamente sobre el soporte que debe recubrirse.

El material de recubrimiento que contiene manganeso puede proyectarse térmicamente por medio de procedimientos de proyección convencionales sobre el soporte. Estos son entre otros: proyección con alambre por arco eléctrico, proyección de polvo por termopulverización, proyección por llama, proyección por llama de alta velocidad, proyección por plasma, proyección por varilla autógena, proyección por alambre autógena, proyección por rayo láser, proyección de gas frío, proyección por detonación y proyección por PTWA (*Plasma Transferred Wire Arc*). El experto en la técnica conoce en sí estos procedimientos. El material de recubrimiento que contiene manganeso puede aplicarse en particular por medio de proyección por llama o proyección por arco eléctrico sobre el soporte. Para la utilización de un material de recubrimiento que contiene manganeso en forma de polvo es adecuada en particular la proyección por llama.

En la proyección por llama de polvo se diferencia entre polvos de fluidez libre y autoadherentes. Los polvos de fluidez libre requieren en la mayoría de los casos adicionalmente un tratamiento térmico posterior, con lo que se aumenta considerablemente la adherencia de la capa de proyección sobre el soporte. El tratamiento térmico posterior tiene lugar habitualmente con quemadores de acetileno-oxígeno. Mediante el tratamiento térmico posterior la capa de proyección se vuelve tanto estanca a los gases como estanca a los líquidos, por lo que el material de recubrimiento que contiene manganeso se aplica preferiblemente por medio de proyección por llama de polvo sobre el soporte.

Desde el punto de vista técnico, por medio de los procedimientos mencionados anteriormente pueden aplicarse grosores de capa de desde 50 µm hasta varios milímetros sobre el soporte.

Por lo demás, la proyección térmica puede realizarse tanto bajo atmósfera de aire como bajo atmósfera de gas inerte. Esto puede regularse por regla general mediante el tipo del gas de atomización. En el caso de usar un gas inerte, tal como nitrógeno o argón, como gas de atomización se impide en su mayor parte una oxidación del material de recubrimiento que contiene manganeso. Así, por ejemplo, puede aplicarse una capa de manganeso metálico o de una aleación de manganeso sobre el soporte. En el procedimiento según la invención se formarían entonces en el transcurso del proceso de deposición galvánica en el ánodo de soporte con la capa de manganeso metálico o aleación de manganeso aplicada sobre el mismo óxidos de manganeso, que representan la superficie activa. Alternativamente estos pueden haberse aplicado también ya previamente sobre el soporte. Esto tiene la ventaja de que la superficie activa no tiene que formarse en primer lugar durante el procedimiento de deposición galvánica, de modo que se hace visible un efecto positivo, es decir la supresión de la oxidación anódica de los aditivos de baño orgánicos, ya tras un breve tiempo. Mediante el uso de, por ejemplo, aire a presión se forman debido a las altas temperaturas a partir del material de recubrimiento que contiene manganeso utilizados productos de oxidación, que se solidifican en la superficie del revestimiento con la masa fundida y forman así una película adherente. El material de recubrimiento que contiene manganeso proyectado bajo atmósfera de aire contiene entonces como capa aplicada sobre el soporte, además de manganeso metálico y dado el caso hierro y/o níquel, también óxidos de manganeso, así como dado el caso óxidos de hierro y/u óxidos de níquel o combinaciones de los mismos.

Soldadura de recargue

Además del procedimiento de proyección térmica, el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso también puede aplicarse mediante soldadura de recargue, también denominada chapado por soldadura. A este respecto, el material de recubrimiento que contiene manganeso usado para la soldadura de recargue puede estar compuesto tanto de manganeso metálico como de una mezcla, que además de manganeso metálico contiene hierro y/o níquel.

A este respecto, el material de recubrimiento que contiene manganeso presenta preferiblemente un contenido en manganeso del 80% en peso de manganeso o más, preferiblemente del 90% en peso de manganeso o más, de manera especialmente preferible del 100% en peso de manganeso.

El material de recubrimiento que contiene manganeso se utiliza preferiblemente en una forma adecuada para la soldadura de recargue, por ejemplo, como polvo, alambre, varilla, cinta, pasta o alambre de relleno.

Habitualmente, durante la soldadura de recargue se funden y se unen metalúrgicamente entre sí tanto el material de

recubrimiento como una capa superficial delgada del soporte que debe recubrirse mediante fuentes de energía adecuadas. Mediante la difusión y el mezclado del material de recubrimiento con el material de soporte se genera así una capa adherente y libre de poros. La soldadura de recargue se diferencia esencialmente de la proyección térmica en que la superficie del soporte se funde durante la soldadura de recargue.

5 El material de recubrimiento que contiene manganeso puede aplicarse por medio de procedimientos de soldadura por recargue convencionales sobre el soporte. Fuentes de energía adecuadas para ello son entre otras: arco eléctrico, llama, calor de Joule, chorro de plasma, rayo láser y chorro de electrones. El experto en la técnica conoce en sí estas fuentes de energía.

10 Desde el punto de vista técnico, por medio de los procedimientos mencionados anteriormente pueden aplicarse grosores de capa relativamente altos de 1 mm y más sobre el soporte. Para ello se guía la fuente de energía en movimientos pendulares por el soporte, con lo que el material de recubrimiento que contiene manganeso se aplica entonces en estratos individuales.

15 Por lo demás, la soldadura de recargue, de manera similar a en la proyección térmica, puede realizarse también tanto bajo atmósfera de aire como bajo atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón. Bajo atmósfera de gas inerte puede aplicarse, por ejemplo, una capa de manganeso de manganeso metálico o de una aleación de manganeso sobre el soporte. Bajo atmósfera de aire se forman debido a las altas temperaturas a partir del material de recubrimiento que contiene manganeso utilizados productos de oxidación. La capa formada bajo atmósfera de aire contiene entonces, además de manganeso metálico y dado el caso hierro y/o níquel, también óxidos de manganeso, así como dado el caso óxidos de hierro y/o óxidos de níquel o combinaciones de los mismos.

25 **Deposición en fase de vapor**

Por lo demás, el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso también puede aplicarse mediante deposición en fase de vapor, tal como deposición en fase de vapor física (PVD), sobre el soporte.

30 El material de recubrimiento que contiene manganeso usado para la deposición en fase de vapor física es habitualmente manganeso metálico, pero también pueden utilizarse otros sólidos que contengan manganeso adecuados para este procedimiento, tal como óxido de manganeso.

35 El material de recubrimiento que contiene manganeso puede aplicarse por medio de procedimientos de deposición en fase de vapor convencionales sobre el soporte. Los procesos de deposición en fase de vapor física comprenden los procedimientos: vaporización, tal como vaporización térmica, evaporación por chorro de electrones, evaporación por rayo láser y evaporación por arco eléctrico, bombardeo catódico y chapado iónico, así como variantes reactivas de estos procedimientos.

40 Habitualmente, durante el procedimiento de PVD se atomiza el material de recubrimiento que contiene manganeso mediante el bombardeo con rayos láser, iones desviados magnéticamente, electrones o mediante descarga de arco eléctrico (por ejemplo, durante el bombardeo catódico) o se lleva a la fase de vapor (por ejemplo, durante la evaporación), para depositarse a continuación como sólido que contiene manganeso en la superficie del soporte que debe recubrirse.

45 Para que el material de recubrimiento que contiene manganeso en forma de gas alcance también el soporte que debe recubrirse, el procedimiento tiene que realizarse a presión reducida de aproximadamente 10^{-4} - 10 Pa.

50 Desde el punto de vista técnico, por medio de procedimientos de PVD pueden aplicarse grosores de capa de 100 nm - 2 mm sobre el soporte.

Ánodos compuestos

55 Además de los electrodos completos que contienen manganeso y los electrodos de soporte recubiertos con manganeso metálico y/u óxido de manganeso también se tienen en cuenta electrodos, que están compuestos de un material compuesto, que comprende manganeso metálico y/u óxido de manganeso y un material conductor. Como material conductor puede utilizarse, por ejemplo, carbono, preferiblemente grafito.

60 El material compuesto que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso presenta un contenido en manganeso de al menos el 5% en peso de manganeso, preferiblemente al menos el 10% en peso de manganeso, de manera especialmente preferible al menos el 50% en peso de manganeso, con respecto a la cantidad total de manganeso, que resulta de manganeso metálico y óxido de manganeso.

65 El modo de producción de un electrodo compuesto que contiene manganeso de este tipo no está limitado especialmente. Por tanto, son adecuados los procedimientos comunes, tales como sinterización o prensado con aglutinante. Por lo demás, el electrodo compuesto que contiene manganeso también puede producirse mediante la inclusión de manganeso metálico u óxido de manganeso en espuma de metal. El experto en la materia conoce en sí

estos procedimientos.

Baños de cinc-níquel

5 En el procedimiento según la invención para la deposición galvánica de un revestimiento de cinc-níquel a partir de un electrolito alcalino, los baños de cinc-níquel no están limitados especialmente, siempre que sean alcalinos y contengan aditivos de baño orgánicos, que comprenden formadores de complejo que contienen amina.

10 El baño de cinc-níquel se usa para la deposición de un revestimiento de cinc-níquel a partir de un electrolito de cinc-níquel alcalino sobre un sustrato conectado como cátodo. Este contiene en la mezcla básica nueva normalmente una concentración de iones cinc en el intervalo de desde 5 hasta 15 g/l, preferiblemente de 6 a 10 g/l calculado como cinc, y una concentración de iones níquel en el intervalo de desde 0,5 hasta 3 g/l, preferiblemente de 0,6 a 1,5 g/l, calculado como níquel. Los compuestos de cinc y de níquel usados para la producción del electrolito de cinc-níquel no están limitados especialmente. Pueden usarse, por ejemplo, sulfato de níquel, cloruro de níquel, sulfamato de níquel o metanosulfonato de níquel. Se prefiere especialmente el uso de sulfato de níquel.

15 Además, los baños de cinc-níquel alcalinos contienen aditivos de baño orgánicos, tales como formadores de complejo, agentes de abrillantado, agentes humectantes, etc.

20 En el caso de usar electrolitos de cinc-níquel es inevitable la adición de formadores de complejo, dado que el níquel no es anfótero y por tanto no se disuelve en el electrolito alcalino. Por tanto, los electrolitos de cinc-níquel alcalinos contienen formadores de complejo especiales para níquel. Los formadores de complejo no están limitados especialmente y puede usarse cualquier formador de complejo conocido, que comprende formadores de complejo que contienen amina. Preferiblemente se utilizan compuestos de amina tales como trietanolamina, etilendiamina, tetrahidroxopropiletildiamina (Lutron Q 75), dietilentetramina o compuestos homólogos de la etilendiamina, tales como, por ejemplo, dietilentriamina, tetraetilenpentamina, etc. El formador de complejo y/o mezclas de estos formadores de complejos se utiliza(n) habitualmente en una concentración en el intervalo de 5 - 100 g/l, preferiblemente 10 - 70 g/l, aún más preferiblemente 15 - 60 g/l.

30 Además, en los baños de cinc-níquel habitualmente se utilizan adicionalmente agentes de abrillantado. Estos no están limitados especialmente y puede usarse cualquier agente de abrillantado conocido. Preferiblemente se utilizan compuestos aromáticos o heteroaromáticos, tales como carboxilato de bencilpiridinio o ácido piridinio-N-propano-3-sulfónico (PPS), como agentes de abrillantado.

35 Por lo demás, el electrolito usado en el procedimiento según la invención es básico. Para ajustar el valor de pH puede usarse, por ejemplo, pero no limitados a ellos, hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio. A este respecto se prefiere especialmente hidróxido de sodio. El valor de pH de la disolución acuosa alcalina asciende habitualmente a 10 o más, preferiblemente a 12 o más, de manera especialmente preferible a 13 o más. Por tanto, un baño de cinc-níquel contiene habitualmente 80 - 160 g/l de hidróxido de sodio. Esto corresponde a una disolución aproximadamente 2 - 4 molar.

40 Cátodos o sustratos que deben recubrirse

45 El sustrato conectado como cátodo no está limitado especialmente y puede usarse cualquier material conocido, que sea adecuado para su uso como cátodo en un procedimiento de recubrimiento galvánico para la deposición de un revestimiento de cinc-níquel a partir de un electrolito alcalino. Por tanto, en el procedimiento según la invención pueden utilizarse, por ejemplo, sustratos de acero, acero endurecido, colada de forja o colada a presión de cinc como cátodo.

Además de los procedimientos descritos anteriormente, la invención se refiere además al uso

50 1) de manganeso metálico o de una aleación que contiene manganeso, conteniendo la aleación que contiene manganeso al menos el 5% en peso de manganeso, o

55 2) de un soporte eléctricamente conductor y de un recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso aplicado sobre el mismo, conteniendo el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso al menos el 5% en peso de manganeso, con respecto a la cantidad total de manganeso, que resulta de manganeso metálico y óxido de manganeso, o

60 3) de un material compuesto, que comprende manganeso metálico y/u óxido de manganeso y un material eléctricamente conductor, conteniendo el material compuesto al menos el 5% en peso de manganeso, con respecto a la cantidad total, que resulta de manganeso metálico y óxido de manganeso,

como ánodo para la deposición galvánica de revestimientos de cinc-níquel a partir de un baño de recubrimiento alcalino con electrolitos de cinc-níquel y aditivos de baño orgánicos, que comprenden formadores de complejo que contienen amina.

65 Por lo demás se proporciona un dispositivo galvánico para la deposición de revestimientos de cinc-níquel a partir de

un baño de recubrimiento alcalino con electrolitos de cinc-níquel y aditivos de baño orgánicos, que contiene como ánodo un electrodo que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso, insoluble, tal como se describió anteriormente, y un baño de recubrimiento alcalino con electrolitos de cinc-níquel y aditivos de baño orgánicos, que comprenden formadores de complejo que contienen amina.

5 El dispositivo según la invención no requiere que el espacio de ánodo y el de cátodo estén separados entre sí mediante membranas y/o separadores.

A continuación se explicará la invención más detalladamente mediante ejemplos.

10

Ejemplos

Ejemplo de prueba 1.1

15 Con el electrolito de cinc-níquel alcalino SLOTOLOY ZN 80 (empresa Schlötter) se realizaron ensayos de carga usando diferentes materiales de ánodo. A este respecto, a lo largo de un periodo de tiempo prolongado se analizó el comportamiento de deposición con una densidad de corriente catódica y anódica constante. En función de la cantidad de corriente introducida, se estudió el electrolito de cinc-níquel en cuanto a los productos de degradación que se formaban en el ánodo, tal como, por ejemplo, cianuro. Además se realizó un análisis de los formadores de complejo y agentes de abrillantado orgánicos.

20

Condiciones de ensayo:

La mezcla básica de baño de base (2 litros de SLOTOLOY ZN 80) presentaba la siguiente composición:

25

Zn:	7,5 g/l como ZnO
Ni:	0,6 g/l como NiSO ₄ x 6 H ₂ O
NaOH:	120 g/l
SLOTOLOY ZN 81:	40 ml/l (mezcla de formadores de complejo)
SLOTOLOY ZN 82:	75 ml/l (mezcla de formadores de complejo)
SLOTOLOY ZN 87:	2,5 ml/l (aditivo de brillo de base)
SLOTOLOY ZN 83:	2,5 ml/l (aditivo de brillo de base)
SLOTOLOY ZN 86:	1,0 ml/l (formador de brillo de pico)

La mezcla básica de baño de base mencionada anteriormente contiene: 10,0 g/l de DETA (dietilentriamina), 9,4 g/l de TEA (85% en peso de trietanolamina), 40,0 g/l de Lutron Q 75 (BASF; 75% en peso de tetrahidroxopropiletildiamina) y 370 mg/l de PPS (1-(3-sulfopropil)-piridiniobetaína).

30

La temperatura del baño se ajustó a 35°C. El movimiento de agitación durante el recubrimiento de chapa con rendimiento de corriente ascendía a de 250 a 300 rpm. El movimiento de agitación durante el recubrimiento de chapa por carga ascendía por el contrario a 0 rpm. Las densidades de corriente en el ánodo así como en el cátodo se mantuvieron constantes. A este respecto, la densidad de corriente catódica ascendía a $i_k = 2,5 \text{ A/dm}^2$, la densidad de corriente anódica ascendía a $i_a = 15 \text{ A/dm}^2$.

35

Se utilizaron los siguientes materiales de ánodo o de cátodo:

Material de cátodo: chapa de acero a partir de acero laminado en frío según la norma DIN EN 10139/10140 (calidad: DC03 LC MA RL)

40

Materiales de ánodo:

Ánodo comparativo 1: acero con el número de material 1.0330, o DC 01 (composición: C 0,12%; Mn 0,6%; P 0,045%; S 0,045%); puede obtenerse comercialmente

45

Ánodo comparativo 2: acero niquelado con brillo; acero (número de material 1.0330) con una deposición de capa de 30 μm de níquel brillante (recubierto con electrolito SLOTONIK 20 de la empresa Schlötter);

Producción: véase para ello J. N. Unruh, Tabellenbuch Galvanotechnik, 7ª edición, EUGEN G. LEUZE Verlag, Bad Saulgau, pág. 515)

50

Ánodo comparativo 3: acero (número de material 1.0330) con una capa de óxido de hierro aplicada sobre el mismo mediante proyección térmica (definido a continuación como "ánodo de óxido de Fe"); producción: se desengrasó una chapa de acero de 2 mm de grosor (número de material 1.0330), se aplicó un chorro de perlas de vidrio (diámetro de 150 a 250 μm) y a continuación se liberó con aire a presión de restos adheridos. La chapa de acero se roció térmicamente entonces, para mejorar la base de adhesión, por medio de proyección por arco eléctrico en primer lugar con níquel. A este respecto se fundió completamente un alambre de níquel en el arco eléctrico (temperatura en el

55

cabezal de quemador de 3000 a 4000°C) y se proyectó con aire a presión (6 bar) como gas de atomización a una distancia de desde 15 hasta 18 cm sobre la chapa de acero. A continuación se aplicó la capa de óxido de hierro igualmente mediante proyección por arco eléctrico. A este respecto se fundió completamente un alambre de hierro (un denominado alambre de arco eléctrico de hierro con el 0,7% en peso de Mn, el 0,07% en peso de C y el resto de Fe; diámetro 1,6 mm) en el arco eléctrico (temperatura en el cabezal de quemador de 3000 a 4000°C) y se proyectó con aire a presión (6 bar) como gas de atomización a una distancia de desde 15 hasta 18 cm sobre la chapa de acero. Mediante movimientos pivotantes se recubrió hasta que se hubiese generado una capa de óxido de hierro proyectada térmicamente de aproximadamente 300 µm de grosor, uniforme.

10 Ánodo según la invención 1: acero (número de material 1.0330) con una capa de óxido de manganeso aplicada sobre el mismo mediante proyección térmica (definido a continuación como “ánodo de óxido de Mn”);

Producción: se desengrasó una chapa de acero de 2 mm de grosor (número de material 1.0330), se rugosificó con chorros de corindón (a este respecto el material de chorro es corindón de circonio) y a continuación se liberó con aire a presión de restos adheridos. La chapa de acero se proyectó térmicamente entonces para mejorar la base de adhesión por medio de proyección por arco eléctrico en primer lugar con níquel. A este respecto se fundió completamente un alambre de níquel en el arco eléctrico (temperatura en el cabezal de quemador de 3000 a 4000°C) y se proyectó con aire a presión (6 bar) como gas de atomización a una distancia de desde 15 hasta 18 cm sobre la chapa de acero. A continuación se proyectó térmicamente la capa de óxido de manganeso por medio de proyección por llama de polvo. A este respecto se fundió polvo de manganeso metálico (-325 de malla, ≥99% de Sigma Aldrich) en una llama de acetileno-oxígeno (la temperatura de la llama de quemador ascendía a 3160°C) y se proyectó con aire a presión (como máximo 3 bar) como gas de atomización a una distancia de desde 15 hasta 20 cm sobre la chapa de acero. Mediante movimientos pivotantes se recubrió hasta que se hubiese generado una capa de óxido de manganeso proyectada térmicamente de aproximadamente 250 µm de grosor, uniforme.

Tras una cantidad de corriente introducida de en cada caso 5 Ah/l se dosificaron a continuación los agentes de abrillantado o aditivos de grano fino expuestos al electrolito de cinc-níquel:

30 SLOTOLOY ZN 86: 1 ml (corresponde a una cantidad de adición de 1 l/10kAh)

SLOTOLOY ZN 83: 0,3 ml (corresponde a una cantidad de adición de 0,3 l/10kAh)

Tras una cantidad de corriente introducida de en cada caso 2,5 Ah/l se determinó la cantidad de aleación de cinc-níquel depositada presente sobre la chapa de deposición (cátodo) mediante pesaje. La cantidad de metal total que faltaba debido a la deposición en el electrolito de cinc-níquel se recalculó al 85% en peso de cinc y el 15% en peso de níquel (por ejemplo, para una cantidad de metal total depositada de 1,0 g de capa de aleación de cinc-níquel se han dosificado 850 mg de cinc y 150 mg de níquel).

El cinc consumido en el electrolito se añadió como óxido de cinc, el níquel consumido se complementó a través del concentrado líquido que contiene níquel SLOTOLOY ZN 85. En el SLOTOLOY ZN 85 están contenidos sulfato de níquel, así como las aminas trietanolamina, dietilentriamina y Lutron Q 75 (1 ml de SLOTOLOY ZN 85 contiene 63 mg de níquel).

El contenido en NaOH se determinó tras en cada caso 10 Ah/l mediante valoración ácido-base y se ajustó en cada caso a 120 g/l.

Realización del ensayo y resultados:

Se determinó en cada caso tras una cantidad de corriente introducida de 50 Ah/l y 100 Ah/l la cantidad de cianuro formado. Los resultados de la determinación analítica en función de la carga del baño se exponen en la tabla 2.

[Tabla 2]

Ánodo	Material de ánodo	Contenido en cianuro (mg/l) tras 50 Ah/l de carga	Contenido en cianuro (mg/l) tras 100 Ah/l de carga
Ánodo comparativo 1	ánodo de acero	116	224
Ánodo comparativo 2	ánodo de acero niquelado con brillo	130	234
Ánodo comparativo 3	ánodo de óxido de Fe	195	288
Ánodo según la invención 1	ánodo de óxido de Mn	75	106

La determinación del cianuro tuvo lugar con la prueba de cubeta LCK 319 para cianuros fácilmente liberables de la empresa Dr. Lange (hoy en día empresa Hach). A este respecto, los cianuros fácilmente liberables se transforman mediante una reacción en HCN gaseoso y se pasan a través de una membrana a una cubeta indicadora. La variación

de color del indicador se evalúa a continuación fotométricamente.

Como se muestra en la tabla 2, usando el ánodo de óxido de Mn según la invención tuvo lugar la menor formación de cianuro. Incluso tras una cantidad de corriente introducida de 100 Ah/l, el contenido en cianuro usando el ánodo de óxido de Mn según la invención era ya solo la mitad en comparación con los ánodos comparativos 1 a 3.

Por lo demás se determinó en cada caso tras una cantidad de corriente introducida de 50 Ah/l y 100 Ah/l la cantidad de formadores de complejo todavía presentes. Los resultados de la determinación analítica en función de la carga del baño se resumen en la tabla 3.

[Tabla 3]

Ánodo	Material de ánodo	Tras 50 Ah/l de carga			Tras 100 Ah/l de carga		
		DETA (g/l)	TEA (85% en peso) (g/l)	Lutron Q 75 (g/l)	DETA (g/l)	TEA (85% en peso) (g/l)	Lutron Q 75 (g/l)
Ánodo comparativo 1	ánodo de acero	7,8	9,0	41,0	7,3	9,8	45,3
Ánodo comparativo 2	ánodo de acero niquelado con brillo	8,0	9,1	42,1	7,0	9,4	46,9
Ánodo comparativo 3	ánodo de óxido de Fe	7,8	8,8	41,6	6,8	8,0	43,7
Ánodo según la invención 1	ánodo de óxido de Mn	10,2	9,9	41,1	10,2	10,8	43,2

Como se muestra en la tabla 3, usando el ánodo de óxido de Mn según la invención se consumieron claramente menos aminas (DETA y TEA). Incluso tras una cantidad de corriente introducida de 100 Ah/l, el consumo de DETA y TEA usando el ánodo de óxido de Mn según la invención era claramente menor en comparación con los ánodos comparativos 1 a 3.

Ejemplo de prueba 1.2

Condiciones de ensayo:

El ejemplo de prueba 1.2 se realizó en las mismas condiciones que se describen en el ejemplo de prueba 1.1.

Realización del ensayo y resultados:

En cada caso una chapa de acero laminada en frío recta, conectada como cátodo, (norma DIN EN 10139/10140; calidad: DC03 LC MA RL) con 1 dm² de superficie de chapa se recubrió usando los ánodos comparativos 1 a 3, así como el ánodo de óxido de Mn según la invención con un electrolito de cinc-níquel. A este respecto se determinaron el rendimiento de corriente así como el porcentaje de aleación de níquel en el estado de partida y tras una cantidad de corriente introducida de 100 Ah/l a densidades de corriente catódicas de 0,25, 2,5 y 4 A/dm².

El resultado de la determinación del rendimiento de corriente y del porcentaje de aleación de níquel en función de la carga del baño se expone en las tablas 4 a 7.

[Tabla 4]

Ánodo comparativo 1 // ánodo de acero

Carga	0,25 A/dm ²		2,5 A/dm ²		4,0 A/dm ²	
	Ni [%]	Sa [%]	Ni [%]	Sa [%]	Ni [%]	Sa [%]
0 Ah/l	12,2	87,2	15,4	33,7	15,6	26,7
100 Ah/l	12,8	61,9	14,0	33,8	14,6	27,2

[Tabla 5]

Ánodo comparativo 2 // ánodo de acero niquelado con brillo

Carga	0,25 A/dm ²		2,5 A/dm ²		4,0 A/dm ²	
	Ni [%]	Sa [%]	Ni [%]	Sa [%]	Ni [%]	Sa [%]
0 Ah/l	11,8	84,0	15,3	32,6	15,6	26,1
100 Ah/l	12,8	55,7	14,4	32,6	14,3	25,5

[Tabla 6]

Ánodo comparativo 3 // ánodo de óxido de Fe

Carga	0,25 A/dm ²	2,5 A/dm ²	4,0 A/dm ²
-------	------------------------	-----------------------	-----------------------

	Ni [%]	Sa [%]	Ni [%]	Sa [%]	Ni [%]	Sa [%]
0 Ah/l	12,1	89,3	15,4	34,1	15,3	26,8
100 Ah/l	11,8	69,2	14,0	40,5	14,3	31,1

[Tabla 7]

Ánodo según la invención 1 // ánodo de óxido de Mn

Carga	0,25 A/dm ²		2,5 A/dm ²		4,0 A/dm ²	
	Ni [%]	Sa [%]	Ni [%]	Sa [%]	Ni [%]	Sa [%]
0 Ah/l	11,7	89,7	15,1	32,4	15,4	26,5
100 Ah/l	12,9	63,4	15,0	37,5	15,3	28,6

- 5 La tabla 7 muestra que con un porcentaje de aleación de níquel aproximadamente igual, según la densidad de corriente catódica aplicada, tras 100 Ah/l de carga pudo conseguirse un rendimiento de corriente del 3 al 8% mayor mediante el uso del ánodo de óxido de Mn según la invención, en comparación con el ánodo comparativo 2 usado habitualmente como ánodo convencional (acero niquelado con brillo; véase la tabla 5).
- 10 Por consiguiente, mediante la utilización del ánodo de óxido de Mn según la invención puede conseguirse en la práctica en menos tiempo el grosor de capa predeterminado sobre componentes. Esto conduce a una clara reducción de los costes de proceso.

Ejemplo de prueba 1.3

- 15 Condiciones de ensayo:

El ejemplo de prueba 1.3 se realizó en las mismas condiciones que se describen en el ejemplo de prueba 1.1.

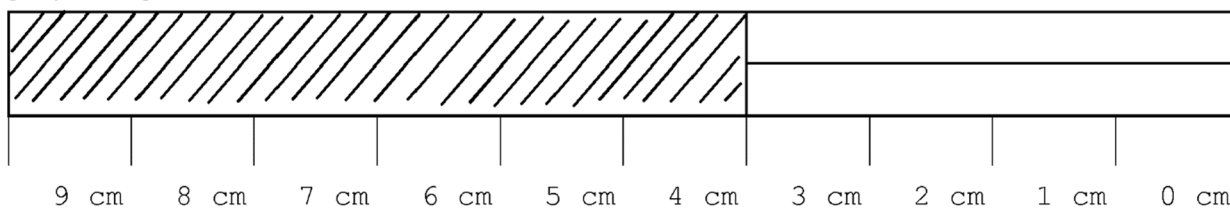
- 20 Tras 100 Ah/l de carga se comprobó la deposición del electrolito de cinc-níquel por medio de una prueba de célula de Hull según la norma DIN 50957. La temperatura del electrolito se ajustó a 35°C. Se utilizó una célula de Hull de 250 ml. Como chapa de cátodo se usó acero laminado en frío según la norma DIN EN 10139/10140 (calidad: DC03 LC MA RL). A este respecto, la corriente de célula ascendía a 2 A, el tiempo de recubrimiento se encontraba a 15 minutos.

- 25 Resultados de ensayo:

El resultado del recubrimiento por célula de Hull para la determinación de la óptica y de la distribución de aleación en función de la carga del baño se representa en el esquema 1 y 2.

- 30 El esquema 1 muestra el resultado de las chapas de ensayo, que se recubrieron en un baño que se hizo funcionar con los ánodos comparativos 1 a 3. El esquema 2 muestra el resultado de la chapa de ensayo, que se recubrió en un baño que se hizo funcionar con el ánodo de óxido de Mn según la invención.

[Esquema 1]

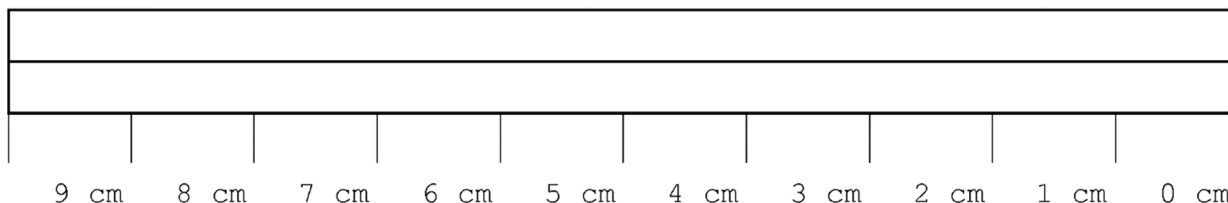


Símbolo para mate



Símbolo para semibrillante

[Esquema 2]



Símbolo para mate



Símbolo para semibrillante

5 La chapa de célula de Hull, que se hizo funcionar con el ánodo de óxido de Mn según la invención (véase el esquema 2), muestra tras 100 Ah/l una óptica de semibrillante a brillante uniforme por todo el intervalo de densidad de corriente, que es una medida de los aditivos de baño todavía presentes e inalterados.

10 Las chapas de célula de Hull de los electrolitos de cinc-níquel de los ánodos comparativos 1 a 3 muestran únicamente en el intervalo $< 2 \text{ A/dm}^2$ (corresponde a una distancia de 4 cm desde el canto de chapa derecho hasta el canto de chapa derecho) una óptica de semibrillante a brillante. La región de chapa restante es de satinada a mate.

15 A partir de los ejemplos de prueba 1.1 a 1.3 resulta evidente que el uso del ánodo de óxido de Mn según la invención tiene un efecto positivo sobre el consumo de aditivos de baño orgánicos. Se ha mostrado que los formadores de complejo que contienen amina, en particular DETA y TEA, se consumen claramente menos, lo que conduce a una reducción de los costes de proceso. Por lo demás puede observarse una formación claramente reducida de cianuros. Además, tras 100 Ah/l mediante el uso del ánodo de óxido de Mn según la invención, según la densidad de corriente, puede conseguirse un rendimiento de corriente del 3 al 8% mayor que con el ánodo comparativo 2, lo que a su vez reduce claramente los costes de proceso. Además de los aspectos mencionados anteriormente, usando el ánodo de óxido de Mn según la invención incluso tras 100 Ah/l de carga no se produce ninguna formación de brillo de empeoramiento, en comparación con la utilización de los ánodos comparativos 1 a 3.

20 **Ejemplo de prueba 2**

25 Con el electrolito de cinc-níquel alcalino SLOTOLOY ZN 210 (empresa Schlötter) se realizaron ensayos de carga usando diferentes materiales de ánodo. A este respecto, a lo largo de un periodo de tiempo prolongado se analizó el comportamiento de deposición con una densidad de corriente catódica y anódica constante. En función de la cantidad de corriente introducida, se estudió el electrolito de cinc-níquel en cuanto a los productos de degradación que se formaban en el ánodo, tal como, por ejemplo, cianuro. Además se realizó un análisis de los formadores de complejo y agentes de abrillantado orgánicos.

30 Condiciones de ensayo:

La mezcla básica de baño de base (2 litros de SLOTOLOY ZN 210) presentaba la siguiente composición:

Zn:	7,5 g/l como ZnO
Ni:	1,0 g/l como NiSO ₄ x 6 H ₂ O
NaOH:	120 g/l
SLOTOLOY ZN 211:	100 ml/l (mezcla de formadores de complejo)
SLOTOLOY ZN 212:	30 ml/l (mezcla de formadores de complejo)
SLOTOLOY ZN 215:	14 ml/l (disolución de níquel)
SLOTOLOY ZN 213:	5 ml/l (aditivo de brillo de base)
SLOTOLOY ZN 216:	0,2 ml/l (formador de brillo de pico)

35 La mezcla básica de baño de base mencionada anteriormente contiene: 22,4 g/l de TEPA (tetraetilenpentamina), 10,2 g/l de TEA (85% en peso) y 5,4 g/l de Lutron Q 75 (BASF; 75% en peso de tetrahidroxopropiletildiamina) y 75 mg/l de PPS (1-(3-sulfopropil)-piridiniobetaína).

40 La temperatura del baño se ajustó a 28°C. El movimiento de agitación durante el recubrimiento de chapa por carga ascendía a 0 rpm. Las densidades de corriente en el ánodo así como en el cátodo se mantuvieron constantes. A este respecto, la densidad de corriente catódica ascendía a $i_k = 2,0 \text{ A/dm}^2$, la densidad de corriente anódica ascendía a $i_a = 12,5 \text{ A/dm}^2$.

45 Se utilizaron los siguientes materiales de ánodo o de cátodo:

Material de cátodo: chapa de acero a partir de acero laminado en frío según la norma DIN EN 10139/10140 (calidad: DC03 LC MA RL)

Materiales de ánodo:

Ánodo comparativo 2: acero niquelado con brillo; acero (número de material 1.0330) con una deposición de capa de 30 µm de níquel brillante (recubierto con electrolito SLOTONIK 20 de la empresa Schlötter);

Producción: véase para ello J. N. Unruh, Tabellenbuch Galvanotechnik, 7ª edición, EUGEN G. LEUZE Verlag, Bad Saulgau, pág. 515)

Ánodo según la invención 2: acero con el número de material 1.3401 o X120Mn12 (composición: C 1,2%; Mn 12,5%; Si 0,4%; P 0,1%; S 0,04%); puede obtenerse comercialmente (definido a continuación como "ánodo de aleación de manganeso")

Tras una cantidad de corriente introducida de en cada caso 2,5 Ah/l se dosificaron a continuación los agentes de abrillantado o aditivos de grano fino expuestos al electrolito de cinc-níquel:

SLOTOLLOY ZN 214: 0,25 ml (corresponde a una cantidad de adición de 1 l/10kAh)

SLOTOLLOY ZN 216: 0,1 ml (corresponde a una cantidad de adición de 0,4 l/10kAh)

Tras una cantidad de corriente introducida de en cada caso 2,5 Ah/l se determinó la cantidad de aleación de cinc-níquel depositada presente sobre la chapa de deposición (cátodo) mediante pesaje. La cantidad de metal total que faltaba debido a la deposición en el electrolito de cinc-níquel se recalculó al 85% en peso de cinc y al 15% en peso de níquel (por ejemplo, para una cantidad de metal total depositada de 1,0 g de capa de aleación de cinc-níquel se han dosificado 850 mg de cinc y 150 mg de níquel).

El níquel consumido en el electrolito se complementó a través del concentrado líquido que contiene níquel SLOTOLLOY ZN 215. En el SLOTOLLOY ZN 215 están contenidos sulfato de níquel, así como las aminas trietanolamina, tetraetilenpentamina y Lutron Q 75 (1 ml de SLOTOLLOY ZN 215 contiene 70 mg de níquel).

El contenido en NaOH se determinó tras en cada caso 10 Ah/l mediante valoración ácido-base y se ajustó en cada caso a 120 g/l.

Para mantener el contenido en cinc en el electrolito de cinc-níquel lo más constante posible durante todo el periodo de tiempo de recubrimiento, se introdujeron sin corriente de manera correspondiente pastillas de cinc en el electrolito. A este respecto, debido a la alcalinidad del electrolito se produce la disolución del cinc. A este respecto también se analizó regularmente el contenido en cinc analíticamente por medio de valoración en el laboratorio.

Realización del ensayo y resultados:

Tras una cantidad de corriente introducida de 50 Ah/l se determinó la cantidad de cianuro formado.

Los resultados de la determinación analítica en función de la carga del baño se exponen en la tabla 8.

[Tabla 8]

Ánodo	Material de ánodo	Contenido en cianuro (mg/l) tras 50 Ah/l de carga
Ánodo comparativo 2	ánodo de acero niquelado con brillo	98
Ánodo según la invención 2	ánodo de aleación de manganeso	37

La determinación del cianuro tuvo lugar con la prueba de cubeta LCK 319 para cianuros fácilmente liberables de la empresa Dr. Lange (hoy en día empresa Hach). A este respecto, los cianuros fácilmente liberables se transformaron mediante una reacción en HCN gaseoso y se pasaron a través de una membrana a una cubeta indicadora. La variación de color del indicador se evalúa a continuación fotométricamente.

Como se muestra en la tabla 8, usando el ánodo de aleación de manganeso según la invención tuvo lugar una formación de cianuro claramente menor que en el ánodo comparativo 2 (acero niquelado con brillo).

Por lo demás, tras una cantidad de corriente introducida de 50 Ah/l se determinó la cantidad de aditivos todavía presentes. Los resultados de la determinación analítica de los aditivos de baño orgánicos, es decir formadores de complejo que contienen amina, tales como TEPA y TEA, así como agentes de abrillantado, tal como PPS, en función de la carga del baño se muestran en la tabla 9.

[Tabla 9]

Ánodo	Material de ánodo	Tras 50 Ah/l de carga			
		TEPA (g/l)	TEA (85% en peso) (g/l)	Lutron Q 75 (g/l)	PPS (mg/l)
Ánodo comparativo 2	ánodo de acero niquelado con brillo	25,8	13,6	6,1	111
Ánodo según la invención 2	ánodo de aleación de manganeso	29,6	15,6	6,2	148

Como se muestra en la tabla 9, usando el ánodo de aleación de manganeso según la invención se consumieron claramente menos aminas (TEPA y TEA), así como PPS, que usando el ánodo comparativo 2. Estas sustancias se oxidaron en consecuencia menos intensamente en el ánodo de aleación de manganeso según la invención.

5

Ejemplo de prueba 3

El ánodo de aleación de manganeso según la invención se comparó con el ánodo comparativo 2 de acero niquelado con alto brillo también en la escuela técnica. Para ello se hizo funcionar en primer lugar un electrolito SLOTOLOY ZN 80 de mezcla básica nueva (empresa Schlötter) durante aproximadamente 6 meses con cuatro ánodos convencionales de acero niquelado con alto brillo (ánodo comparativo 2), a este respecto se alcanzó un contenido en cianuro en el electrolito de cinc-níquel de 372 mg/l. Tras 6 meses se cambiaron los ánodos convencionales de acero niquelado con alto brillo por ánodos de aleación de manganeso según la invención. A continuación se sometió a carga el electrolito de cinc-níquel durante 4 meses más en las mismas condiciones.

15

Condiciones de ensayo:

La mezcla básica de baño de base (200 litros de SLOTOLOY ZN 80) presentaba la siguiente composición:

Zn:	7,5 g/l como ZnO
Ni:	0,6 g/l como NiSO ₄ x 6 H ₂ O
NaOH:	110 g/l
SLOTOLOY ZN 81:	40 ml/l (mezcla de formadores de complejo)
SLOTOLOY ZN 82:	75 ml/l (mezcla de formadores de complejo)
SLOTOLOY ZN 87:	2,5 ml/l (aditivo de brillo de base)
SLOTOLOY ZN 83:	2,5 ml/l (aditivo de brillo de base)
SLOTOLOY ZN 86:	1,0 ml/l (formador de brillo de pico)

20

La mezcla básica de baño de base mencionada anteriormente contiene: 10,0 g/l de DETA (dietilentriamina), 9,4 g/l de TEA (85% en peso de trietanolamina), 40,0 g/l de Lutron Q 75 (BASF; 75% en peso de tetrahidroxopropilendiamina) y 370 mg/l de PPS (1-(3-sulfopropil)-piridiniobetaina).

25 El volumen del baño ascendía a 200 litros. La temperatura del baño se ajustó a 33°C. Las densidades de corriente en el ánodo así como en el cátodo se mantuvieron constantes. A este respecto, la densidad de corriente catódica ascendía a $i_k = 2,5 \text{ A/dm}^2$, la densidad de corriente anódica ascendía a $i_a = 25 \text{ A/dm}^2$. La carga del baño mensual ascendía a 25000 Ah.

30 Se utilizaron los siguientes materiales de ánodo o de cátodo:

Material de cátodo: chapa de acero a partir de acero laminado en frío según la norma DIN EN 10139/10140 (calidad: DC03 LC MA RL)

35 Materiales de ánodo:

Ánodo comparativo 2: acero niquelado con brillo; acero (número de material 1.0330) con una deposición de capa de 30 μm de níquel brillante (recubierto con electrolito SLOTONIK 20 de la empresa Schlötter);

40 Producción: véase para ello J. N. Unruh, Tabellenbuch Galvanotechnik, 7ª edición, EUGEN G. LEUZE Verlag, Bad Saulgau, pág. 515)

45 Ánodo según la invención 2: acero con el número de material 1.3401 o X120Mn12 (composición: C 1,2%; Mn 12,5%; Si 0,4%; P 0,1%; S 0,04%); puede obtenerse comercialmente (definido a continuación como "ánodo de aleación de manganeso")

La carga en la escuela técnica tuvo lugar en condiciones prácticas, es decir que los aditivos de baño, metales y la sosa cáustica se dosificaron posteriormente de manera continua.

Se dosificaron las siguientes cantidades de dosificación de agentes de abrillantado o aditivos de grano fino al electrolito de cinc-níquel tras una cantidad de corriente introducida de en cada caso 5 Ah/l:

5 En el caso del funcionamiento con ánodos de acero niquelados con brillo (ánodo comparativo 2):

SLOTOLLOY ZN 86: 100 ml (corresponde a una cantidad de adición de 1 l/10kAh)

SLOTOLLOY ZN 83: 60 ml (corresponde a una cantidad de adición de 0,6 l/10kAh)

10 En el caso del funcionamiento con ánodos de aleación de manganeso según la invención (ánodo según la invención 2):

15 SLOTOLLOY ZN 86: 60 ml (corresponde a una cantidad de adición de 0,6 l/10kAh)

SLOTOLLOY ZN 83: 60 ml (corresponde a una cantidad de adición de 0,6 l/10kAh)

20 La cantidad de dosificación de aditivo SLOTOLLOY ZN 86 se redujo en este caso conscientemente, dado que la degradación de aditivos en los ánodos de aleación de manganeso según la invención es menor.

25 El níquel consumido en el electrolito se complementó a través del concentrado líquido que contiene níquel SLOTOLLOY ZN 85. En el SLOTOLLOY ZN 85 están contenidos sulfato de níquel, así como las aminas trietanolamina, dietilentriamina y Lutron Q 75 (1 ml de SLOTOLLOY ZN 85 contiene 63 mg de níquel). A este respecto, la cantidad necesaria de níquel se determinó por medio de procedimientos de análisis adecuados (por ejemplo, ICP, AAS).

30 Para mantener el contenido en cinc en el electrolito de cinc-níquel lo más constante posible durante todo el periodo de tiempo de recubrimiento se introdujeron sin corriente de manera correspondiente pastillas de cinc en el electrolito. A este respecto, debido a la alcalinidad del electrolito se produce la disolución del cinc. A este respecto, el contenido en cinc se analizó regularmente también analíticamente por medio de valoración en el laboratorio.

35 Para mantener el contenido en hidróxido de sodio en el electrolito lo más constante posible durante todo el periodo de tiempo de recubrimiento, a este respecto se analizó regularmente (tras en cada caso 5 Ah/l de carga) el contenido en hidróxido de sodio analíticamente por medio de valoración en el laboratorio y se complementó de manera correspondiente.

40 Además se eliminó el carbonato en exceso. El experto en la técnica conoce que en el caso de un funcionamiento prolongado del electrolito aumenta el contenido en carbonato en el baño. Para poder mantenerlo a un valor de menos de 60 g/l de carbonato de sodio, por medio de denominados aparatos de congelación se separó el carbonato a intervalos regulares.

45 En condiciones prácticas tiene lugar una cierta dilución del electrolito debido a pérdidas por arrastre y debido a la congelación necesaria de carbonato.

Realización del ensayo y resultados:

50 El electrolito SLOTOLLOY ZN 80 de mezcla básica nueva, que se hizo funcionar con cuatro ánodos convencionales de acero niquelado con alto brillo (ánodo comparativo 2), presentaba tras aproximadamente 6 meses un contenido en cianuro de 372 mg/l. Tras este tiempo se cambiaron los ánodos convencionales de acero niquelado con alto brillo por ánodos de aleación de manganeso según la invención (definido en la tabla 10 como "Inicio"). El electrolito de cinc-níquel se sometió a carga a continuación durante 4 meses más en las mismas condiciones. En un intervalo de en cada caso un mes se estudió la influencia de los ánodos de aleación de manganeso según la invención sobre el contenido en cianuro y los aditivos de baño orgánicos.

55 Los resultados de la determinación analítica de cianuro así como los aditivos de baño orgánicos en función de la carga del baño se exponen en la tabla 10.

[Tabla 10]

Fecha	Cianuro (mg/l)	Cinc (g/l)	Níquel (g/l)	NaOH (g/l)	DETA (g/l)	TEA (85% en peso) (g/l)	Lutron Q 75 (g/l)	SLOTO - LOY ZN 86 (ml/1)	PPS (mg/l)
Inicio	372	6,5	1,1	107	6,5	9,7	18,1	1,5	555
Tras 1 mes	206	6,9	0,9	109	9,3	11,7	20,2	1,3	481
Tras 2 meses	92	6,5	0,94	108	11	14,9	14,9	1,5	555

Tras 3 meses	18	6,7	1,0	102	11,8	18,1	12,8	1,2	444
Tras 4 meses	23	7,5	1,1	101	12,8	21,4	14,9	1,4	518

5 La determinación del cianuro tuvo lugar con la prueba de cubeta LCK 319 para cianuros fácilmente liberables de la empresa Dr. Lange (hoy en día empresa Hach). A este respecto, los cianuros fácilmente liberables se transformaron mediante una reacción en HCN gaseoso y se pasaron a través de una membrana a una cubeta indicadora. La variación de color del indicador se evalúa a continuación fotométricamente.

A partir de la tabla 10 puede reconocerse que con los ánodos de aleación de manganeso según la invención disminuye claramente el contenido en cianuro en el electrolito dentro del periodo de tiempo de ensayo (4 meses).

10 Durante el funcionamiento con los ánodos de aleación de manganeso según la invención, el grado de brillo de la capa depositada aumentó en la medida en que ha disminuido el contenido en cianuro.

15 Bajo la premisa de obtener a lo largo de todo el transcurso del ensayo un grado de brillo constante de la capa galvánica depositada, pudo por tanto reducirse claramente la dosificación de los aditivos de grano fino y de brillo, tal como PPS, dado que se consumió menos aditivo de grano fino y de brillo. Por tanto, el aditivo SLOTOLOY ZN 86, que contiene PPS, pudo disminuirse desde una cantidad de adición de 100 ml durante el funcionamiento con los ánodos comparativos 2 hasta 60 ml mediante el uso de los ánodos de aleación de manganeso según la invención.

20 Por lo demás puede reconocerse que las aminos DETA y TEA, usando los ánodos de aleación de manganeso según la invención, se consumen menos que en los ánodos comparativos 2.

25 Estos son dos argumentos que hablar a favor de una degradación de aditivos reducida mediante la utilización del ánodo de aleación de manganeso según la invención. Por consiguiente, debido al consumo reducido de componentes orgánicos puede implementarse una ventaja de coste no insignificante en los costes de proceso.

Ejemplo de prueba 4

30 Con el electrolito de cinc-níquel alcalino SLOTOLOY ZN 80 (empresa Schlötter) se realizaron ensayos de carga usando diferentes materiales de ánodo. A este respecto, a lo largo de un periodo de tiempo prolongado se analizó el comportamiento de deposición con una densidad de corriente catódica y anódica constante. En función de la cantidad de corriente introducida, se estudió el electrolito de cinc-níquel en cuanto a los productos de degradación que se formaban en el ánodo, tal como, por ejemplo, cianuro. Además se realizó un análisis de los formadores de complejo y agentes de abrillantado orgánicos.

35 Condiciones de ensayo:

La mezcla básica de baño de base (2 litros de SLOTOLOY ZN 80) presentaba la siguiente composición:

Zn:	7,5 g/l como ZnO
Ni:	0,6 g/l como NiSO ₄ x 6 H ₂ O
NaOH:	120 g/l
SLOTOLOY ZN 81:	40 ml/l (mezcla de formadores de complejo)
SLOTOLOY ZN 82:	75 ml/l (mezcla de formadores de complejo)
SLOTOLOY ZN 87:	2,5 ml/l (aditivo de brillo de base)
SLOTOLOY ZN 83:	2,5 ml/l (aditivo de brillo de base)
SLOTOLOY ZN 86:	1,0 ml/l (formador de brillo de pico)

40 La mezcla básica de baño de base mencionada anteriormente contiene: 10,0 g/l de DETA (dietilentriamina), 9,4 g/l de TEA (85% en peso de trietanolamina), 40,0 g/l de Lutron Q 75 (BASF; 75% en peso de tetrahidroxopropilendiamina) y 370 mg/l de PPS (1-(3-sulfopropil)-piridiniobetaina).

45 La temperatura del baño se ajustó a 35°C. El movimiento de agitación durante el recubrimiento de chapa con rendimiento de corriente ascendía a de 250 a 300 rpm. El movimiento de agitación durante el recubrimiento de chapa por carga ascendía por el contrario a 0 rpm. Las densidades de corriente en el ánodo así como en el cátodo se mantuvieron constantes. A este respecto, la densidad de corriente catódica ascendía a $i_k = 2,5 \text{ A/dm}^2$, la densidad de corriente anódica ascendía a $i_a = 15 \text{ A/dm}^2$.

50 Se utilizaron los siguientes materiales de ánodo o de cátodo:

Material de cátodo: chapa de acero a partir de acero laminado en frío según la norma DIN EN 10139/10140 (calidad: DC03 LC MA RL)

Materiales de ánodo:

Ánodo comparativo 2: acero niquelado con brillo; acero (número de material 1.0330) con una deposición de capa de 30 µm de níquel brillante (recubierto con electrolito SLOTONIK 20 de la empresa Schlötter);

Producción: véase para ello J. N. Unruh, Tabellenbuch Galvanotechnik, 7ª edición, EUGEN G. LEUZE Verlag, Bad Saulgau, pág. 515)

Ánodo según la invención 3: acero (número de material 1.0330) con una capa de óxido de manganeso-hierro aplicada sobre el mismo mediante proyección térmica (definido a continuación como “ánodo de óxido de Mn-Fe”);

Producción: se desengrasó una chapa de acero de 2 mm de grosor (número de material 1.0330), se rugosificó con chorros de corindón (a este respecto el material de chorro es corindón de circonio) y a continuación se liberó con aire a presión de restos adheridos. La chapa de acero se proyectó térmicamente entonces para mejorar la base de adhesión por medio de proyección por arco eléctrico en primer lugar con níquel. A este respecto se fundió completamente un alambre de níquel en el arco eléctrico (temperatura en el cabezal de quemador de 3000 a 4000°C) y se proyectó con aire a presión (6 bar) como gas de atomización a una distancia de desde 15 hasta 18 cm sobre la chapa de acero. A continuación se proyectó térmicamente la capa de óxido de manganeso-hierro por medio de proyección por llama de polvo. Como material de recubrimiento se usó una mezcla del 90% en peso de polvo de manganeso metálico (-325 de malla, ≥99% de Sigma Aldrich) y del 10% en peso de polvo de hierro metálico (-325 de malla, al 97% de Sigma Aldrich). A este respecto se prestó atención a que los dos polvos se hubieran mezclado entre sí homogéneamente antes de la operación de proyección térmica. A continuación se fundió la mezcla de manganeso-hierro metálico en una llama de acetileno-oxígeno (la temperatura de la llama de quemador ascendía a 3160°C) y se proyectó con aire a presión (como máximo 3 bar) como gas de atomización a una distancia de desde 15 hasta 20 cm sobre la chapa de acero. Mediante movimientos pivotantes se recubrió hasta que se hubiese generado una capa de óxido de manganeso-hierro proyectada térmicamente de aproximadamente 250 µm de grosor, uniforme.

Ánodo según la invención 4: acero (número de material 1.0330) con una capa de óxido de manganeso-níquel aplicada sobre el mismo mediante proyección térmica (definido a continuación como “ánodo de óxido de Mn-Ni”);

Producción: se desengrasó una chapa de acero de 2 mm de grosor (número de material 1.0330), se rugosificó con chorros de corindón (a este respecto el material de chorro es corindón de circonio) y a continuación se liberó con aire a presión de restos adheridos. La chapa de acero se proyectó térmicamente entonces para mejorar la base de adhesión por medio de proyección por arco eléctrico en primer lugar con níquel. A este respecto se fundió completamente un alambre de níquel en el arco eléctrico (temperatura en el cabezal de quemador de 3000 a 4000°C) y se proyectó con aire a presión (6 bar) como gas de atomización a una distancia de desde 15 hasta 18 cm sobre la chapa de acero. A continuación se proyectó térmicamente la capa de óxido de manganeso-níquel por medio de proyección por llama de polvo. Como material de recubrimiento se usó una mezcla del 80% en peso de polvo de manganeso metálico (-325 de malla, ≥99% de Sigma Aldrich) y del 20% en peso de polvo de níquel metálico (-325 de malla, ≥99% de Alfa Aesar). A este respecto se prestó atención a que los dos polvos se hubieran mezclado entre sí homogéneamente antes de la operación de proyección térmica. A continuación se fundió la mezcla de manganeso-níquel metálico en una llama de acetileno-oxígeno (la temperatura de la llama de quemador ascendía a 3160°C) y se proyectó con aire a presión (como máximo 3 bar) como gas de atomización a una distancia de desde 15 hasta 20 cm sobre la chapa de acero. Mediante movimientos pivotantes se recubrió hasta que se hubiese generado una capa de óxido de manganeso-níquel proyectada térmicamente de aproximadamente 250 µm de grosor, uniforme.

Tras una cantidad de corriente introducida de en cada caso 5 Ah/l se dosificaron a continuación los agentes de abrillantado o aditivos de grano fino expuestos al electrolito de cinc-níquel:

SLOTOLLOY ZN 86: 1 ml (corresponde a una cantidad de adición de 1 l/10kAh)

SLOTOLLOY ZN 83: 0,3 ml (corresponde a una cantidad de adición de 0,3 l/10kAh)

Tras una cantidad de corriente introducida de en cada caso 2,5 Ah/l se determinó la cantidad de aleación de cinc-níquel depositada presente sobre la chapa de deposición (cátodo) mediante pesaje. La cantidad de metal total que faltaba debido a la deposición en el electrolito de cinc-níquel se recalculó al 85% en peso de cinc y al 15% en peso de níquel (por ejemplo, para una cantidad de metal total depositada de 1,0 g de capa de aleación de cinc-níquel se han dosificado 850 mg de cinc y 150 mg de níquel). El cinc consumido en el electrolito se añadió como óxido de cinc, el níquel consumido se complementó a través del concentrado líquido que contiene níquel SLOTOLLOY ZN 85. En el SLOTOLLOY ZN 85 están contenidos sulfato de níquel, así como las aminas trietanolamina, dietilentriamina y Lutron Q 75 (1 ml de SLOTOLLOY ZN 85 contiene 63 mg de níquel).

El contenido en NaOH se determinó tras en cada caso 10 Ah/l mediante valoración ácido-base y se ajustó en cada caso a 120 g/l.

Realización del ensayo y resultados:

Tras una cantidad de corriente introducida de 50 Ah/l se determinó la cantidad de cianuro formado.

Los resultados de la determinación analítica en función de la carga del baño se exponen en la tabla 11.

5

[Tabla 11]

Ánodo	Material de ánodo	Contenido en cianuro (mg/l) tras 50 Ah/l de carga
Ánodo comparativo 2	ánodo de acero niquelado con brillo	130
Ánodo según la invención 3	ánodo de óxido de Mn-Fe	42
Ánodo según la invención 4	ánodo de óxido de Mn-Ni	75

10

La determinación del cianuro tuvo lugar con la prueba de cubeta LCK 319 para cianuros fácilmente liberables de la empresa Dr. Lange (hoy en día empresa Hach). A este respecto, los cianuros fácilmente liberables se transformaron mediante una reacción en HCN gaseoso y se pasaron a través de una membrana a una cubeta indicadora. La variación de color del indicador se evalúa a continuación fotométricamente.

15

Como se muestra en la tabla 11, usando los ánodos según la invención 3 y 4 tuvo lugar una formación de cianuro claramente menor que en el caso del ánodo comparativo 2 (acero niquelado con brillo).

20

Por lo demás, tras una cantidad de corriente introducida de 50 Ah/l se determinó la cantidad de aditivos todavía presentes. Los resultados de la determinación analítica de los aditivos de baño orgánicos, es decir formadores de complejo que contienen amina, tales como DETA y TEA así como Lutron Q 75, en función de la carga del baño se muestran en la tabla 12.

[Tabla 12]

Ánodo	Material de ánodo	Tras 50 Ah/l de carga		
		DETA (g/l)	TEA (85% en peso) (g/l)	Lutron Q 75 (g/l)
Ánodo comparativo 2	ánodo de acero niquelado con brillo	8,0	9,1	42,1
Ánodo según la invención 3	ánodo de óxido de Mn-Fe	10,0	9,8	41,7
Ánodo según la invención 4	ánodo de óxido de Mn-Ni	9,8	9,7	41,5

25

Como se muestra en la tabla 12, usando los ánodos según la invención 3 y 4 se consumieron claramente menos aminas (DETA y TEA) que usando el ánodo comparativo 2. Estas sustancias se oxidaron en consecuencia menos intensamente en los ánodos según la invención 3 y 4 y por tanto tienen que dosificarse posteriormente en menor medida. Esto ofrece una ventaja de coste no insignificante en los costes de proceso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la deposición galvánica de revestimientos de cinc-níquel a partir de un baño de recubrimiento alcalino con electrolitos de cinc-níquel y aditivos de baño orgánicos, que utiliza como ánodo un electrodo que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso, insoluble en el baño, en el que los aditivos de baño orgánicos comprenden formadores de complejo que contienen amina, y en el que el electrodo
 - 1) está producido de manganeso metálico o de una aleación que contiene manganeso, conteniendo la aleación que contiene manganeso al menos el 5% en peso de manganeso, o
 - 2) está producido de un soporte eléctricamente conductor y un recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso aplicado sobre el mismo, conteniendo el recubrimiento que contiene manganeso y/u óxido de manganeso al menos el 5% en peso de manganeso, con respecto a la cantidad total de manganeso, que resulta de manganeso metálico y óxido de manganeso, o
 - 3) está producido de un material compuesto, que comprende manganeso metálico y/u óxido de manganeso y un material eléctricamente conductor, conteniendo el material compuesto al menos el 5% en peso de manganeso, con respecto a la cantidad total, que resulta de manganeso metálico y óxido de manganeso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la aleación que contiene manganeso se selecciona de una aleación de acero que contiene manganeso o una aleación de níquel que contiene manganeso.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la aleación que contiene manganeso contiene el 10 - 90% en peso de manganeso, de manera especialmente preferible el 50 - 90% en peso de manganeso.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el soporte eléctricamente conductor se selecciona de acero, titanio, níquel o grafito.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 4, en el que el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso está aplicado sobre el soporte mediante la proyección térmica de manganeso metálico o de una mezcla de manganeso metálico con hierro y/o níquel.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 4, en el que el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso está aplicado sobre el soporte mediante la soldadura de recargue de manganeso metálico o de una mezcla de manganeso metálico con hierro y/o níquel.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 4, en el que el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso está aplicado sobre el soporte mediante deposición en fase de vapor.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 4 a 7, en el que el recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso contiene el 10 - 100% en peso de manganeso, de manera especialmente preferible el 50 - 100% en peso de manganeso, y de manera particularmente preferible el 80 - 100% en peso de manganeso, con respecto a la cantidad total de manganeso, que resulta de manganeso metálico y óxido de manganeso.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, siendo el material eléctricamente conductor del material compuesto carbono, preferiblemente grafito.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 9, en el que el material compuesto contiene al menos el 10% en peso de manganeso, de manera especialmente preferible al menos el 50% en peso de manganeso.
11. Uso de manganeso metálico o de una aleación que contiene manganeso, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 3, o un soporte eléctricamente conductor con un recubrimiento que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso aplicado sobre el mismo, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 y 4 a 8, o un material compuesto, que comprende manganeso metálico y/u óxido de manganeso y un material eléctricamente conductor, tal como se define en una de las reivindicaciones 1, 9 y 10, como ánodo para la deposición galvánica de revestimientos de cinc-níquel a partir de un baño de recubrimiento alcalino con electrolitos de cinc-níquel y aditivos de baño orgánicos, que comprenden formadores de complejo que contienen amina.
12. Dispositivo galvánico para la deposición de revestimientos de cinc-níquel a partir de un baño de recubrimiento alcalino con electrolitos de cinc-níquel y aditivos de baño orgánicos, que comprende como ánodo un electrodo que contiene manganeso metálico y/u óxido de manganeso, insoluble, tal como se define en una de las reivindicaciones 1-10, y un baño de recubrimiento alcalino con electrolitos de cinc-níquel y aditivos de baño

orgánicos, que comprenden formadores de complejo que contienen amina.