

(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 860 348**

(21) Número de solicitud: 202130186

(51) Int. Cl.:

C25D 5/08 (2006.01)**B01J 39/04** (2007.01)

(12)

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

(22) Fecha de presentación:

03.03.2021

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

04.10.2021

Fecha de concesión:

11.04.2022

(45) Fecha de publicación de la concesión:

20.04.2022

(73) Titular/es:

DRYLYTE S.L. (100.0%)**C. Salvador Alarma 16****08035 BARCELONA (Barcelona) ES**

(72) Inventor/es:

GUTIERREZ CASTILLO, Joan David;**SOTO HERNANDEZ, Marc y****SARSANEDAS GIMPERA, Marc**

(74) Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María(54) Título: **PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE UN METAL Y MEDIO ELECTROLÍTICO PARA ELECTRODEPOSICIÓN**

(57) Resumen:

Proceso de electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica (1), comprendiendo la conexión de la pieza metálica (1) a tratar a un primer polo eléctrico de un generador de corriente y un segundo polo opuesto al primero conectado al medio electrolítico a través de un electrodo (3) comprendido una etapa de movimiento relativo de la pieza metálica (1) en relación a un conjunto de partículas sólidas (4) libres que retienen solución conductora que comprende cationes metálicos del metal a depositar cargados con carga eléctrica positiva en un entorno no conductor (5) que produce la reducción de los cationes metálicos de la solución conductora en la superficie de la pieza metálica a tratar (1). Medio electrolítico para electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica (1) que comprende un conjunto de partículas sólidas (4) libres que retienen una solución conductora que comprende iones metálicos del metal a depositar y un espacio intersticial entre las partículas sólidas (4).

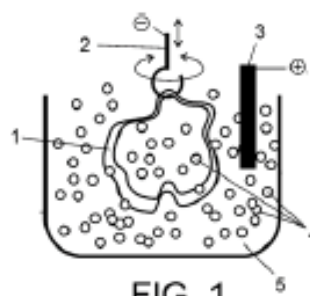


FIG. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 860 348 B2

DESCRIPCIÓN

PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE UN METAL Y MEDIO ELECTROLÍTICO PARA ELECTRODEPOSICIÓN

5 OBJETO DE LA INVENCION

La invención, tal como expresa el enunciado de la presente memoria descriptiva, se refiere a un proceso de electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica por transporte iónico mediante un conjunto de partículas
10 sólidas (4) libres que retienen solución conductora que comprende iones metálicos del metal a depositar y al medio electrolítico para electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica, aportando ventajas y características de novedad que se describirán en detalle más adelante y que suponen una destacable mejora frente a lo actualmente
15 conocido en su campo de aplicación.

El primer objeto de la presente invención recae, concretamente, en un proceso electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica, basado en el transporte iónico mediante un conjunto de partículas o cuerpos sólidos
20 libres de reducido tamaño, el cual se distingue, esencialmente porque las partículas son eléctricamente conductoras y retienen solución conductora que comprende iones metálicos del metal a depositar y se incorporan conjuntamente en un entorno no conductor, disponiéndose la pieza metálica a tratar de tal manera que se conectan al polo negativo de una
25 fuente de alimentación eléctrica, por ejemplo un generador de corriente continua y, preferentemente, presentando movimiento relativo respecto al conjunto de partículas, y el conjunto de cuerpos partículas de modo que contacte eléctricamente con el polo positivo de la fuente de alimentación.

Un segundo objeto de la invención es el medio electrolítico para
30 electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica que comprende conjunto de partículas sólidas libres que retienen una solución conductora que comprende iones metálicos del metal a depositar

CAMPO DE APLICACIÓN DE LA INVENCION

El campo de aplicación de la presente invención se enmarca dentro del sector de la industria dedicado al tratamiento de superficies metálicas, abarcando especialmente los procesos de electrodeposición.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La electrodeposición, también conocida como galvanizado o *electroplating*, es un tratamiento electroquímico de piezas metálicas o de superficies metálicas para formar un recubrimiento metálico sobre una pieza base con el objetivo de modificar las propiedades superficiales de la pieza. La electrodeposición se usa para mejorar las propiedades de la superficie de la pieza tal como la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste, o el acabado estético.

La electrodeposición convencional se basa en la reducción de los cationes metálicos de un medio electrolítico líquido sobre la superficie de la pieza provocada por el paso de una corriente eléctrica continua.

La corriente eléctrica, suministrada por una fuente de alimentación externa, se da entre la pieza a recubrir conectada al polo negativo o cátodo, y el electrolítico líquido conectado a al positivo o ánodo. Esta corriente eléctrica produce la reducción de los cationes de la solución electrolítica en forma de recubrimiento metálico sobre la superficie de la pieza que es la que está en contacto con el electrolítico líquido.

Una vez acabado el proceso de electrodeposición, generalmente se requieren etapas de limpieza en las que la pieza ya recubierta debe ser lavada para eliminar los residuos de la superficie.

Los electrolíticos asociados al proceso de electrodeposición convencional son muy contaminantes porque incluyen cationes metálicos, a menudo unos medios tales como ácidos fuertes, cianuros, etc. así como otros

reactivos químicos usados para aumentar la calidad del recubrimiento. Los líquidos para el tratamiento de la pieza en el proceso previo y posterior a la electrodeposición también acostumbran a ser muy contaminantes. Consecuentemente, el manejo de estos líquidos supone un riesgo de seguridad y contaminación ambiental. Sería deseable disponer de un electrolítico que suponga un riesgo menor de seguridad y contaminación ambiental.

Los parámetros clave para la evaluación del recubrimiento generados por un proceso de electrodeposición son el grosor y la homogeneidad del recubrimiento.

Los procesos de electrodeposición generan habitualmente unos recubrimientos con espesores entre 1 y 50 micras. Sin embargo, este espesor no es constante en toda la pieza ya que se suelen observar distribuciones no homogéneas del recubrimiento, con grosores desiguales en diferentes zonas. Las partes más expuestas, es decir las partes más externas de la pieza, reciben más densidad eléctrica y consecuentemente el grado de deposición de material en el proceso de electrodeposición es más acentuado generando así un recubrimiento de mayor grosor. Este defecto es especialmente visible en aristas y vértices de la pieza tratada por electrodeposición convencionales donde crecen dendritas como consecuencia del efecto punta. Sería interesante disponer de un proceso de electrodeposición que generara una distribución más homogénea del recubrimiento.

La velocidad de los procesos de electrodeposición conocidos hasta la fecha está físicamente limitada por la formación de la capa de difusión de Nernst. Esta capa describe el proceso de difusión iónica entre la pieza y el electrolito líquido. A pesar de aumentar el voltage, la velocidad del proceso se ve limitada por la movilidad de los iones en el medio líquido. Esta es una limitación intrínseca bien estudiada y conocida del proceso de electrodeposición con electrolitos líquidos, y de los procesos electroquímicos en medio líquido en general. Sería, por tanto deseable

disponer de un proceso de electrodeposición que evitara la formación de la capa de difusión de Nernst.

Como se ha mencionado, la pieza a recubrir mediante electrodeposición se encuentra conectada al polo negativo para producir la reducción de los cationes metálicos del electrolítico. En estas circunstancias, los protones del electrolítico líquido, habitualmente acuoso, compiten con los cationes del electrolítico líquido en el proceso de reducción en una reacción secundaria indeseada. Estos protones se reducen a hidrógeno atómico, que tiende a difundir en el metal y acumularse en espacios intergranulares y defectos del metal. En estos puntos el hidrógeno atómico se puede recombinar para formar dihidrógeno gas, aumentando la fragilidad del material, creando grietas y provocando que la pieza se rompa casi sin deformación. Este proceso, conocido como fragilización por hidrógeno, es una de las grandes preocupaciones de la industria, especialmente en aceros, titanio y cobre. Para corregir este proceso, habitualmente se tratan las piezas con largos procesos en el horno para eliminar el hidrogeno formado durante la electrodeposición convencional. Sería interesante disponer de un proceso de electrodeposición que evitara la generación de hidrógeno atómico.

La obtención de capas finas de metales suele realizarse mediante soluciones líquidas concentradas de metales y catalizadores. Estos líquidos suelen ser de naturaleza corrosiva, tóxica y contaminante. Sería interesante disponer de un electrolito que no salpique ni pueda derramarse fácilmente con el objetivo de mejorar la seguridad de los usuarios del mismo, así como con el objetivo de mejorar su reciclabilidad.

Habitualmente, los procesos de electrodeposición industriales requieren de temperaturas elevadas para que sean eficientes lo que supone un coste extra de energía. Sería deseable disponer de un proceso de electrodeposición que no requiriera de temperaturas elevadas para ser eficiente.

Otras posibilidades incluyen procesos físico-químicos como PVD o CVD para obtener capas finas de alta calidad. Estos procesos la deposición se realiza en vacío, lo que dificulta el proceso. Son sistemas apropiados a escala de laboratorio, pero no son aplicables a escala industrial. Sería deseable disponer de un proceso de electrodeposición que permitiera obtener capas finas de alta calidad sin la necesidad de trabajar en vacío.

El objetivo de la presente invención es, pues, desarrollar un mejorado proceso de electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica, así como un electrolito para dicho proceso de electrodeposición que sea efectivo y evite los inconvenientes y problemas anteriormente descritos, debiendo señalarse que, al menos por parte de la solicitante, se desconoce la existencia de ningún otro procedimiento de dicho tipo o invención similar que presente sus mismas características, según se reivindican.

15

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

El proceso de electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica mediante un conjunto de partículas sólidas libres que retienen solución conductora que comprende iones metálicos del metal y el medio electrolítico para electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica que comprende un conjunto de partículas sólidas libres que retienen una solución conductora que comprende iones metálicos del metal a depositar, que la invención propone constituyen, pues, como una novedad dentro de su campo de aplicación, ya que a tenor de su implementación se alcanzan satisfactoriamente los objetivos anteriormente señalados, estando los detalles caracterizadores que lo hacen posible y que los distinguen convenientemente recogidos en las reivindicaciones finales que acompañan la presente descripción.

Proceso de electrodeposición

El proceso de electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica

objeto de la invención, comprende las siguientes etapas

- conexión de la pieza metálica (1) a tratar a un primer polo, generalmente negativo (cátodo), de un generador de corriente
- 5 - conexión del medio electrolítico a un segundo polo, generalmente positivo (ánodo), de un generador de corriente a través de un electrodo (3)
- movimiento relativo de la pieza metálica (1) en relación a un conjunto de partículas sólidas (4) libres que retienen solución conductora que
- 10 comprende iones metálicos del metal a depositar cargados con carga eléctrica negativa en un entorno no conductor (5) que produce la reducción de los cationes metálicos de la solución conductora en la superficie de la pieza metálica a tratar (1)

15 En el proceso que detalla esta invención podría ser, por ejemplo, como el siguiente: una pieza que se quiere recubrir se conecta al polo negativo de una fuente de alimentación y es sumergida en un recipiente que contiene un medio electrolítico formado por un conjunto de partículas de electrolito sólido. El polo positivo de la fuente de alimentación es conectado a un

20 electrodo (3) que también se encuentra en el recipiente. El conjunto de partículas de electrolito sólido contiene iones del metal a depositar y/o el ánodo es del metal a depositar. El proceso requiere un movimiento relativo de la pieza a tratar respecto las partículas del medio electrolítico, ya sea por desplazamiento de la pieza en el medio, por vibración, por proyección

25 o impulsión de las partículas, etc., lo que renueva continuamente las partículas en contacto directo con la pieza. Se hace circular una corriente eléctrica entre la pieza (1) y el electrodo (3) a través del medio electrolítico que provoca unas reacciones redox que resultan en la electrodeposición de metal sobre la pieza a tratar.

30

Este proceso de electrodeposición mediante electrólito sólido presenta unos efectos técnicos que diferencian claramente este proceso de los procesos convencionales:

- En este proceso, el medio electrolítico no contacta toda la superficie como hace un líquido, sino que sólo contacta de manera puntual cuando existe un contacto entre una partícula y la superficie. Esto concentra la densidad eléctrica en puntos de contacto con una alta eficiencia de electrodeposición.
- Esta invención evita las limitaciones cinéticas impuestas por las capas de difusión en la proximidad de los electrodos que se dan en procesos convencionales que usan un medio líquido. Las capas de difusión representan un gradiente de la concentración de iones en el líquido en la proximidad del electrodo. Como la concentración del catión a depositar es menor en la proximidad del ánodo respecto a la del conjunto del líquido, esto supone de hecho una limitación a la velocidad de electrodeposición. En el proceso que presenta esta invención, como las partículas en contacto directo se van renovando constantemente, no da tiempo a que se formen estas capas de difusión.
- Como el punto de contacto eléctrico entre las partículas con la solución conductora y la superficie no son estables en el tiempo, se dificulta la formación de hidrógeno gas en la superficie de la pieza—cátodo.
- Una de las ventajas más relevantes de cara a los acabados de la pieza es que el metal se deposita en los puntos de contacto partícula—pieza. Como estos puntos van variando, se evita la formación de dendritas debidas al efecto punta.

En una realización preferente, el proceso también puede incluir una etapa de control del proceso de electrodeposición donde la polaridad del generador de corriente esta invertida, es decir la pieza metálica (1) a tratar está conectada al polo eléctrico negativo del generador de corriente y el medio electrolítico está conectado al polo eléctrico positivo del generador de corriente. La inclusión de esta etapa contribuye a una mejor homogeneidad del recubrimiento en casos en los que el metal del recubrimiento tenga una adhesión pobre sobre el metal base.

Los tiempos y voltajes o densidad de corriente del proceso determinarán el espesor de la capa de recubrimiento.

La corriente eléctrica aplicada puede ser, simplemente, una corriente eléctrica continua definida por un voltaje o una intensidad constante. También, es posible el uso de corrientes eléctricas más complejas, como corriente alterna, corrientes pulsadas, etc.

Para obtener un proceso homogéneo y evitar un exceso de deposición metálica en los vértices y aristas, a menudo es recomendable trabajar con corriente pulsada, ya que, de este modo, la deposición se distribuye mejor por toda la superficie de la pieza. En una realización aún más preferente, se usa una corriente eléctrica pulsada que es posible dividir en cuatro tramos, en los que los voltajes aplicados a la pieza son: negativo, cero, positivo, cero. Cada tramo con tiempos regulables e independientes entre ellos.

Tramo	Voltaje	Tiempo
1	V-	t ₁
2	0	t ₂
3	V+	t ₃
4	0	t ₄

Esta libertad de selección de parámetros y tiempos permite jugar con los tiempos de polarización de las zonas más expuestas vs las zonas más internas.

Por ejemplo, en condiciones de corriente continua, las partes más externas suelen presentar un acabado con un recubrimiento más grueso. Es posible obtener recubrimientos más homogéneos haciendo uso de estos tiempos de polarización.

Las zonas más externas se polarizan más rápidamente, por lo que es posible oxidar o pasivar las zonas más externas parcialmente durante el

tiempo positivo, lo que les resta actividad durante la etapa negativa, igualando así la actividad de partes externas vs partes internas, obteniéndose recubrimientos homogéneos.

5 Conceptualmente se pueden establecer dos tipos de proceso diferentes en función del estado inicial del metal a depositar para hacer el recubrimiento.

— En un primer tipo de proceso, el metal a depositar se encuentra en forma de cationes metálicos en el electrolito sólido y el cátodo está
10 formado por un material inerte que no se ve afectado (o muy poco) durante el proceso. En este caso, el cátodo no se consume durante el proceso. El electrolito sólido va reduciendo la concentración de cationes metálicos a medida que el proceso avanza, por lo que se deben reponer los cationes o cambiar el electrolito cada cierto
15 tiempo.

— En un segundo tipo de proceso, el metal a depositar se encuentra en forma metálica en el ánodo, aunque también se puede encontrar de modo complementario en forma de cationes metálicos en el
20 electrolito sólido. Durante el proceso, el metal del ánodo se oxida, para formar cationes metálicos en el electrolito sólido que se depositará en el cátodo. En este caso el ánodo se va consumiendo en el proceso en la misma medida que el metal se va depositando.

25 Medio electrolítico

El medio electrolítico para electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica objeto de la invención comprende:

- 30 • Un conjunto de partículas sólidas que retienen una solución conductora que comprende cationes metálicos.

El conjunto de partículas debe preferentemente comportarse como una entre ellas mismas y respecto a la superficie a pulir. Por eso,
35 preferentemente, las partículas tienen una forma esferoidal o esférica. De

este modo se consigue un movimiento fluido y uniforme por las superficies de la pieza a tratar. Otras formas de partículas que también pueden comportarse como un fluido son cilindros, barras, formas lenticulares, entre otras.

5

Preferentemente, el conjunto de partículas presenta una distribución de tamaños cuyo diámetro medio se encuentra entre 0.1 y 1 mm. Este rango asegura unos acabados y unos recubrimientos óptimos de la superficie. Aunque se pueden usar otros tamaños, tamaños superiores no alcanzan las cavidades y partes interiores de ángulos. Tamaños inferiores tienen menor fluidez, lo que puede resultar en peores acabados.

10

El mecanismo de retención de la solución conductora en las partículas puede ser en cavidades, porosidades, en la misma estructura del material como, por ejemplo, en espacios interlaminares, o en una estructura tipo gel. La cantidad de líquido absorbida debe ser suficiente para que el conjunto de partículas presente conductividad eléctrica medible entre ellas. Esta cantidad depende del tipo y estructura del material de las partículas.

15

Preferentemente, las partículas sólidas que retienen una solución conductora que comprende cationes metálicos no están sobresaturadas y por lo tanto no presentan líquido.

20

Las partículas de resina de intercambio iónico pueden tener una estructura porosa o una estructura gel. Para procesos en los que se requiera una alta velocidad, una estructura porosa es preferible, ya que se favorecen los exsudados, lo que aumenta el área efectiva de contacto. Para los procesos que requieran unos acabados de alta calidad y uniformidad, y para las piezas con geometrías complicadas, es preferible el uso de resinas de intercambio iónico con una estructura tipo gel. Así como, para la obtención de capas finas homogéneas.

25

30

El material de las partículas debe ser capaz de retener líquido en su interior. Además, debe ser estable a la oxidación y reducción en el rango de voltajes y/o intensidades del proceso electroquímico. Como la solución conductora

suele contener reactivos agresivos, como ácidos o bases fuertes, el material debe ser químicamente resistente. También debe tener cierta estabilidad mecánica, ya que durante el proceso se ven sometidas a vibración y el roce de la pieza a pulir.

5

Ciertos materiales poliméricos cumplen con todas estas características. En una realización preferente, las partículas son de resina de intercambio iónico ya que de este modo tienen la capacidad de retener y transportar con facilidad los iones metálicos. Preferentemente, son resinas de intercambio catiónico, de entre estas, son de uso preferente las que están basadas en grupos ácidos fuertes o débiles, como por ejemplo en grupos tipo ácido sulfónicos/sulfonato, o ácido carboxílico/carboxilato. Estos grupos funcionales poseen la capacidad de retener los iones metálicos que se van a depositar manteniendo un cierto equilibrio con la solución conductora retenida. Preferentemente las resinas de intercambio iónico están basadas en polímeros basados en estireno/divinilbenzeno, acrilato o metacrilato y derivados.

En otras formulaciones preferentes las partículas son resinas de intercambio iónico quelantes. Estas resinas presentan la ventaja de retener selectivamente los diferentes cationes metálicos, lo que en determinados casos ayuda a realizar una deposición metálica más controlada. Estas resinas son capaces de retener trazas de otros metales presentes en la solución conductora que no se quieren depositar por lo que se asegura una mayor homogeneidad química del recubrimiento formado. Entre los grupos funcionales preferentes de estas resinas se encuentran los grupos iminodiacético, aminofosfónico, poliamina, 2-picolilamina, tiourea, amidoxima, isotiouronium, bispicolilamina, ya que presentan una afinidad elevada por los metales de transición.

30

También es posible formular las partículas de electrolito sólido con resinas de intercambio iónico con grupos amino, ya sea primario, secundario, terciario, e incluso amonio cuaternario. Estas formulaciones son especialmente útiles para metales sensibles a pH ácidos y que requieren

trabajar con medios neutros o medios básicos, por ejemplo, para recubrir cobalto.

5 La solución conductora retenida en las partículas comprende un líquido disolvente y unos iones metálicos del metal a depositar disueltos en el líquido, de manera que la solución presenta conductividad.

10 Preferentemente, el líquido disolvente, la solución conductora es agua (solución acuosa). Otros líquidos pueden ser usados, como disolventes polares orgánicos como metanol, etanol, DMSO, DMF; entre otros, líquidos iónicos, etc. Tensioactivos derivados del sulfonato, poliglicoles, alquileteres,...

15 El líquido conductor incluye preferentemente como iones metálicos, cationes del metal que se quiere depositar sobre la pieza. Estos cationes pueden provenir de una sal disuelta en un líquido solvente. También suele ser conveniente la presencia de alguna sal, ácido, o base adicional para proporcionar una mayor conductividad eléctrica al medio electrolítico.

20 Como se ha explicado, el medio electrolítico objeto de esta no invención no es un medio continuo puesto que está formado por un conjunto de partículas. Consecuentemente, entre las partículas existe un espacio intersticial entre ellas.

25 Para no interferir en el proceso redox, en este espacio intersticial hay un medio no conductor (5). Este medio no conductor (5) puede ser gaseoso (aire, nitrógeno, argón, etc.) o líquido (hidrocarburos, silicona, disolventes, etc.).

30 Se puede establecer un flujo del medio no conductor que comprende el espacio intersticial para regular la humedad y temperatura del proceso de electrodeposición, lo que resulta en un mayor control y estabilidad del proceso.

En ausencia de líquido en el espacio intersticial el conjunto de partículas se comporta como un material granular.

Dispositivo

5

Los dispositivos necesarios para llevar a cabo un proceso de electrodeposición en seco mediante partículas de electrolito sólido tienen unas características particulares que los diferencian de los dispositivos de electrodeposición mediante líquido. Deben proporcionar una diferencia de potencial de una fuente de alimentación entre la pieza y el electrodo opuesto, así como asegurar que durante el proceso se mantenga un movimiento relativo de las partículas respecto a la superficie metálica de la pieza.

10

15

El movimiento relativo es necesario ya que, si las partículas de electrolito sólido están estáticas sobre la superficie, se produce solo deposición metálica en los puntos de contacto, resultando unos acabados no homogéneos. El conjunto de partículas se comporta como un material granular o fluido, por tanto el proceso obtiene mejores acabados si se fluidifica el conjunto de partículas mediante vibración o la inyección de un fluido, como gas o líquido. También es posible producir el movimiento relativo mediante un desplazamiento de la pieza en el conjunto de partículas, entre otras maneras posibles.

20

25

El dispositivo presenta unos medios para proporcionar conectividad eléctrica a la pieza o piezas a tratar con una fuente de alimentación.

Un dispositivo para llevar a cabo un proceso de electrodeposición mediante electrolito sólido comprende, como mínimo:

30

- Una fuente de alimentación
- Unos medios de conexión (2) para conectar una pieza (1) a tratar a la fuente de alimentación
- Un electrodo (3) conectado al polo opuesto al de la pieza a tratar

- Un sistema para producir un movimiento relativo entre la pieza y las partículas sólidas (4) libres del medio electrolítico

La fuente de alimentación debe ser capaz de proporcionar una diferencia
5 de potencial notables entre la pieza a recubrir y el electrodo.

Fuente de alimentación capaz de producir pulsos de corriente positivos y negativos en el que se pueda modificar la velocidad de deposición y evitar máximas deposiciones en aristas, así como, el control de la composición
10 química en el caso de co-deposición de dos o más metales a la vez.

La pieza a pulir recibe conexión de la fuente de alimentación mediante una conexión firme y fija o una conexión sin sujeción de la pieza. Una conexión fija se puede conseguir mediante, por ejemplo, el empleo de pinzas o
15 colgando la pieza en un bastidor. Una conexión sin sujeción de la pieza se puede conseguir, por ejemplo, mediante la colocación varias piezas en un bombo o en una bandeja, con un electrodo que puede estar contactando el conjunto de las piezas.

20 El ánodo puede ser del mismo metal que del recubrimiento a formar. En este caso, la oxidación del ánodo produce los iones metálicos simultáneamente a la deposición por reducción de los cationes en el cátodo. De esta manera la concentración de cationes en el medio electrolítico se mantiene constante.

25 Alternativamente, el ánodo puede ser de un material inerte, como puede ser carbono o un metal insoluble. La oxidación en ánodo produce oxígeno u otras especies. Los cationes del metal del recubrimiento deben estar presentes en el conjunto de partículas desde un inicio en una concentración
30 suficiente. Periódicamente se deben añadir más iones al medio, o reponer el medio por uno nuevo.

Este dispositivo incluye un sistema para producir un movimiento relativo entre la pieza a tratar y las partículas del medio. Este movimiento puede
35 tener diferentes magnitudes y/o ser una combinación de varios de ellos.

Preferentemente el dispositivo incluye un sistema para fluidificar el conjunto de partículas. De preferencia este sistema incluye vibración del recipiente del conjunto de las partículas. Como el conjunto de partículas se comporta
5 como un material granular, es muy efectivo disipando energía y vibración, por eso, preferentemente se complementa este sistema con una vibración de la pieza a tratar. Esta vibración de la pieza asegura que en tiempo de residencia de las partículas en el mismo punto de la superficie de la pieza esté limitado.

10

Opcionalmente, el dispositivo incluye unos insufladores de aire en el medio electrolítico formado por el conjunto de partículas que ayuda a fluidificar y esponjar el sistema. El aire insuflado puede usarse para mantener las condiciones del sistema, ya sea la humedad, temperatura, etc.

15

Preferentemente, el dispositivo dispone de unos medios para que la pieza realice un desplazamiento centimétrico o superior en el medio de partículas. Este movimiento puede ser de traslación circular, lineal, oscilatorio vertical o horizontal, entre otros. Idealmente el movimiento aplicado se corresponde
20 con la geometría de la pieza.

Preferentemente, el movimiento de la pieza en la cuba es un movimiento de traslación circular en un plano horizontal, combinado con un movimiento oscilatorio en un plano vertical. Preferentemente el dispositivo es capaz de
25 regular la velocidad de los diferentes movimientos de manera independiente.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de
30 ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integrante de la misma, una hoja de dibujos en el que con carácter ilustrativo y no limitativo se ha representado lo siguiente:

La figura número 1.- Muestra una representación esquemática de los principales elementos que intervienen en el proceso de electrodeposición de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, objeto de la invención;

5

la figura número 2.- Muestra una representación esquemática de una partícula conformante de los cuerpos sólidos que presenta el proceso, según la invención, apreciándose su configuración porosa y capacidad de retención de líquido electrolito que la hace eléctricamente conductora;

10

la figura número 3.- Muestra una representación esquemática de una porción de superficie de la pieza a tratar y varios ejemplos de las posibles formas que pueden presentar las partículas utilizadas en el proceso; y finalmente

15

las figuras número 4 y 5.- Muestran sendos esquemas similares al representado en la figura 1, que dibujan respectivos momentos del proceso, siendo el de la figura 4 el caso en que un grupo de partículas forma un puente eléctrico de contacto directo entre el ánodo y el cátodo, y la figura 5 otro caso en que las partículas rozan la superficie de la pieza de una manera aislada.

20

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

25

En una realización preferente el medio electrolítico está formado por esferas de 0.1 a 1 mm de resina de intercambio iónico que retienen una solución acuosa conductora que contiene cationes del metal a depositar. Preferentemente, la resina de intercambio iónico es una resina de intercambio catiónico. En una formulación preferente, la concentración de metal en la solución conductora retenida en las partículas se encuentra en un rango que va de 0.1 g de metal en 1 L de solución a 500 g de metal en 1 L de disolución.

30

A continuación, se exponen ejemplos de composiciones de la solución acuosa retenidas por las partículas de resina de intercambio iónico para depositar diferentes metales.

5

Electrodeposición en seco de níquel

Para la electrodeposición de níquel, se usan sales de níquel (II) en un medio ácido.

- 10 Preferentemente, las sales de níquel usadas son sulfato de níquel (II) $\text{Ni}(\text{SO}_4)$, cloruro de níquel (II) NiCl_2 o sulfamato de níquel (II) $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$.

Electrodeposición en seco de zinc

- 15 Para la electrodeposición de zinc, se usan sales de zinc (II) en un medio ácido. Preferentemente, las sales de zinc utilizadas son cloruro de zinc (II) ZnCl_2 .

Electrodeposición en seco de oro

20

Para la electrodeposición de oro, se usan sales de oro (III) en un medio cianurado. Preferentemente, las sales de oro utilizadas son cloruro de oro (III) AuCl_3 o cianuro de oro AuCN_3 .

- 25 Electrodeposición en seco de plata

Para la electrodeposición de oro, se usan sales de Plata (I) en un medio cianurado. Preferentemente, las sales de oro utilizadas son nitrato de plata (I) AgNO_3 o cianuro de plata AgCN .

30

Electrodeposición en seco de cobre

Para la electrodeposición de cobre, se usan sales de cobre (II) en un medio ácido. Preferentemente, las sales de cobre utilizadas son sulfato de cobre

- 35 (II) Cu SO_4 .

Electrodeposición de cromo

Uno de los procesos más usados de la electrodeposición es para formar recubrimientos de cromo duro. Este proceso en líquido es muy ineficiente, más del 80 % de la energía eléctrica se dedica a producir reducción de hidrógeno. El uso de un electrólito sólido concentra la densidad eléctrica en pocos puntos, lo que aumenta la eficacia. El uso de un electrolito sólido que contiene cromo para producir un recubrimiento resistente a la corrosión.

10

Generalmente, se utilizan sales de Cr(VI) para la obtención de este tipo de recubrimientos, la presente invención utiliza sales de Cr(III)

REIVINDICACIONES

1.- Proceso de electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica (1),
5 comprendiendo la conexión de la pieza metálica (1) a tratar a un primer polo eléctrico de un generador de corriente y un segundo polo opuesto al primero conectado al medio electrolítico a través de un electrodo (3) **caracterizado** porque comprende una etapa:

- 10 - de movimiento relativo de la pieza metálica (1) en relación a un conjunto de partículas sólidas (4) libres que retienen solución conductora que comprende cationes metálicos del metal a depositar cargados con carga eléctrica positiva en un entorno no conductor (5) que produce la reducción de los cationes metálicos de la solución conductora en la superficie de la pieza metálica a tratar (1)

15

2.- Proceso de electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica (1), según la reivindicación 1 **caracterizado** porque comprende una etapa:

- 20 - de deposición donde la pieza metálica (1) a tratar está conectada al polo eléctrico negativo del generador de corriente y el medio electrolítico esta conectado al polo eléctrico positivo del generador de corriente a través de un electrodo (3), y una etapa
- de control donde la polaridad del generador de corriente esta invertida, es decir la pieza metálica (1) a tratar está conectada al polo eléctrico positivo del generador de corriente y el medio electrolítico
25 está conectado al polo eléctrico negativo del generador de corriente a través de un electrodo (3).

3.- Proceso de electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica (1), según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque
30 la corriente eléctrica aplicada entre el polo positivo y el polo negativo es una corriente pulsada.

4.- Proceso de electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica (1), según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque,

al inicio del proceso de electrodeposición, los iones metálicos del metal a depositar se encuentran dentro de las partículas sólidas (4).

5.- Proceso de electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica (1),
5 según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 **caracterizado** porque, al inicio del proceso de electrodeposición, los iones metálicos del metal a depositar se encuentran en electrodo (3) en forma de metal, y a durante el proceso de electrodeposición, el metal del ánodo se oxida convirtiéndose en cationes metálicos en la solución conductora retenida dentro de las
10 partículas sólidas (4) libres del medio electrolítico.

6.- Medio electrolítico para electrodeposición de un metal sobre una pieza metálica (1) **caracterizado** por comprender:

- 15 • Un conjunto de partículas sólidas (4) libres que retienen una solución conductora que comprende iones metálicos del metal a depositar
- Un espacio intersticial entre las partículas sólidas (4)

7.- Medio electrolítico para electrodeposición según la reivindicación 6
20 **caracterizado** porque las partículas sólidas (4) libres comprenden resina de intercambio iónico.

8.- Medio electrolítico para electrodeposición según la reivindicación 6
25 **caracterizado** porque las partículas sólidas (4) libres comprenden resina de intercambio iónico porosa.

9.- Medio electrolítico para electrodeposición según la reivindicación 6
30 **caracterizado** porque las partículas sólidas (4) libres comprenden resina de intercambio iónico tipo gel.

10.- Medio electrolítico para electrodeposición según cualquiera de las reivindicaciones 6-9 **caracterizado** porque las partículas sólidas (4) libres están basadas en grupos ácidos fuertes o débiles, como por ejemplo en grupos tipo ácido sulfónicos/sulfonato, o ácido carboxílico/carboxilato.

11.— Medio electrolítico para electrodeposición según cualquiera de las reivindicaciones 6-9 **caracterizado** porque las partículas sólidas (4) libres son resinas de intercambio iónico basadas en polímeros basados en estireno/divinilbenzeno, acrilato o metacrilato y derivados.

5

12.— Medio electrolítico para electrodeposición según cualquiera de las reivindicaciones 6-9 **caracterizado** porque las partículas sólidas (4) libres son resinas de intercambio iónico basadas quelantes.

10 13.— Medio electrolítico para electrodeposición según cualquiera de las reivindicaciones 6-9 **caracterizado** porque las partículas sólidas (4) libres son resinas de intercambio iónico con grupos amino.

15 14.— Medio electrolítico para electrodeposición según cualquiera de las reivindicaciones 6-13 **caracterizado** por que en el espacio intersticial entre las partículas sólidas (4) hay un medio no conductor (5).

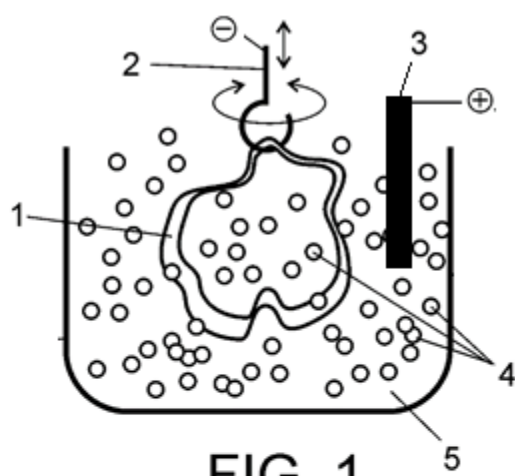


FIG. 1

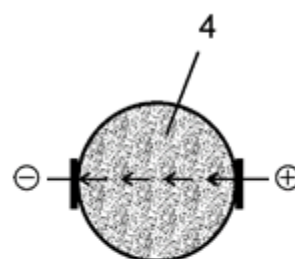


FIG. 2

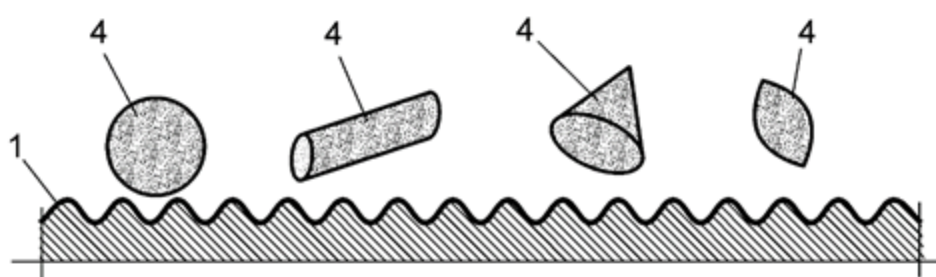


FIG. 3

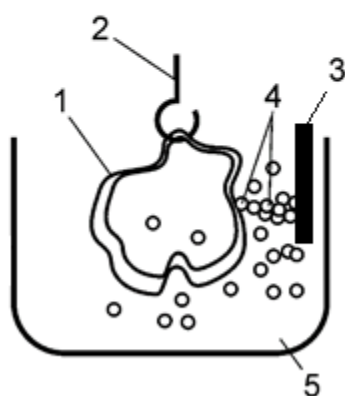


FIG. 4

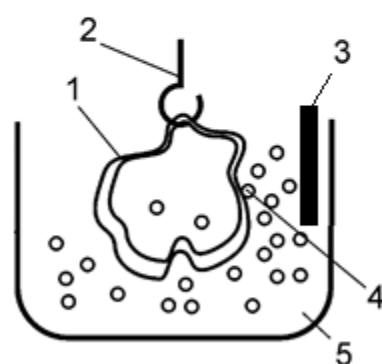


FIG. 5