

(12)

## SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: 03/12/2009 (51) Int. Cl: C25D 3/12 (2006.01)  
(22) Fecha de presentación: 03/06/2008 C25D 3/56 (2006.01)  
(21) Número de solicitud: 2008007127

(71) Solicitante:  
CENTRO DE INVEST. Y DESARROLLO TEC. EN  
ELECTROQUIM  
Parque Tecnológico s/n 76703 PEDRO ESCOBEDO  
Queretaro MX

(72) Inventor(es):  
GABRIEL TREJO CORDOVA  
Parque Tecnológico s/n PEDRO ESCOBEDO  
Queretaro 76703 MX  
PATRICIA DIAZ ARISTA  
YUNNY MEAS VONG  
HUGO RUIZ SILVA  
ZAHYRA IVETT ORTIZ ESCAMILLA  
MARTIN BENITEZ FLORES

(74) Representante:  
HUGO AVENDAÑO CORTES  
Parque Tecnológico s/n PEDRO ESCOBEDO  
Queretaro 76703 MX

(54) Título: BAÑO ELECTROLITICO PARA ELECTRODEPOSITAR UNA ALEACION DE CINCO-MANGANESO.

(54) Title: ELECTROLYTIC BATH FOR ELECTRODEPOSITING A ZINC-MANGANESE ALLOY.

### (57) Resumen

La presente invención se refiere a un baño electrolítico que es un electrolito acuoso en medio ácido a partir de cloruros, libre de iones citrato, tartrato y gluconato, que permite depositar electrolíticamente una aleación de cinc-manganeso sobre un sustrato ferroso. Este baño electrolítico acuoso contiene iones de cinc y de manganeso presentes en concentraciones adecuadas. Asimismo, la invención se refiere al sistema de aditivos para dicho baño de electro depósito. El sistema de aditivos está formado por una serie de aditivos de una clase seleccionada de grupos funcionales, que consisten en: a) tiocianato de amonio (NH<sub>4</sub>SCN), b) tiocarbamida, c) Polietilenglicol de peso molecular promedio 20000, d) benzilideneacetona (trans-4-fenil-3-buten-ona), y e) trietanolamina. Todos los componentes del baño electrolítico están presentes en un electrolito de cloruros en una cantidad adecuada para proveer depósitos de aleación cinc-manganeso de características uniformes (brillo y composición) a temperatura ambiente.

### (57) Abstract

The present invention refers to an electrolytic bath comprising an aqueous electrolyte in an acid medium resulting from chlorides, which is free of citrate, tartrate and gluconate ions, which allows a zinc-manganese alloy to be electrolytically deposited onto a ferrous substrate. Said electrolytic aqueous bath contains zinc and manganese ions in suitable concentrations. Moreover, the invention refers to an additive system for said electrodeposit bath. The additive system is formed by a plurality of additives selected from a class of functional groups, which consist of: a) ammonium thiocyanate (NH<sub>4</sub>SCN), b) thiocarbamide, c) polyethyleneglycol with an average molecular weight of 20000, d) benzylideneacetone (trans-4-phenyl-buten-3-one), and e) trietanolamine. The whole components of the electrolytic bath are present in a chloride electrolyte in a suitable amount for providing zinc-manganese alloy deposits with uniform characteristics (bright and composition) at room temperature.

# **BAÑO ELECTROLÍTICO PARA ELECTRODEPOSITAR UNA ALEACIÓN DE CINC - MANGANESO.**

## **CAMPO DE LA INVENCION**

5 La presente invención se relaciona con la industria de los recubrimientos electrolíticos. Más específicamente se relaciona con el electrodeposito de aleaciones cinc-manganeso con capacidad protectora contra la corrosión.

10

## **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un baño electrolítico constituido de una solución acuosa ácida, libre de iones citrato, tartrato y gluconato, que permite electrodepositar una aleación de cinc-  
15 manganeso (Zn-Mn) sobre un sustrato de acero al carbón.

Los electrodepositos de cinc son ampliamente utilizados para retardar la aparición de corrosión roja, correspondiente al ataque del medio ambiente sobre el acero. El mecanismo por el que el cinc protege al acero es conocido como protección de sacrificio. Esta  
20 protección es debida al menor potencial del cinc ( $E^0_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0.76$  V/SHE) con respecto al del hierro ( $E^0_{Fe^{2+}/Fe^0} = -0.44$  V/SHE). Grandes esfuerzos han sido realizados para desarrollar nuevos

materiales a base de cinc, que incrementan la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos de cinc puro. En este sentido, electrodepositos de aleaciones de cinc, como: Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni y Zn-Mn han sido desarrollados para este propósito.

5 Los recubrimientos de aleación Zn-Mn han mostrado mayor capacidad protectora contra la corrosión, en atmósfera natural, que otras aleaciones. Los análisis químicos de superficies de acero recubiertas con aleación Zn-Mn, después de ser expuestas al medio ambiente, presentan la evidencia de la formación de óxido  
10 de manganeso del tipo  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  que forma una película de pasivación sobre la superficie del sustrato. Este tipo de óxido bloquea la reducción de oxígeno y por consecuencia disminuye la corrosión del recubrimiento. Adicionalmente, la aleación cinc-manganeso puede proveer superficies con un acabado decorativo o  
15 bien semi-brillante.

Los procesos comúnmente empleados para electrodepositar electrolíticamente la aleación Zn-Mn son a partir de baños electrolíticos ácidos a base de citrato de sodio o cloruro de amonio.

20 Las patentes FR 2820439-A1 y US2004/0050712 A1 reportan un método que hace posible electrodepositar la aleación Zn-Mn. En estas patentes se utilizó un baño electrolítico a base de cloruro de amonio a concentraciones relativamente altas para incrementar la conductividad eléctrica del medio electrolítico, así como para

acercar los potenciales electroquímicos de descarga de los iones de cinc ( $Zn^{2+}/Zn^0$ ) y de manganeso ( $Mn^{2+}/Mn^0$ ) y de esta manera hacer posible la codeposición de ambos metales.

La patente WO 91/17884 reporta un método que hace posible la  
5 codeposición de ambos: Zn y Mn, para obtener la aleación Zn-Mn utilizando un baño electrolítico ácido a base de citrato de sodio. Este compuesto (citrato de sodio) es adicionado a la solución electrolítica con el propósito de desplazar los potenciales electroquímicos para electrodepositar Zn junto con Mn. Este baño  
10 electrolítico opera a temperatura de 50°C y pH de 5.4.

La patente GB 2 351 503 describe el uso de agentes complejantes como ácido tartárico o ácido gluconico para incrementar la concentración de manganeso en el depósito de la aleación Zn-Mn. De acuerdo con este documento, el re-emplazamiento de cloruro de  
15 amonio por una sal de un metal alcalino a base de cloruros, como cloruro de potasio o cloruro de sodio, no hace posible obtener depósitos de aleación Zn-Mn con suficiente concentración de manganeso.

La Patente US006 387 229 B1 describe un baño electrolítico ácido  
20 para electrodepositar aleaciones Zn-Mn sobre sustratos de acero. Este baño electrolítico esta caracterizado por el hecho de que es un baño acuoso libre de haluros de amonio y fluoroborato, y utiliza iones gluconatos o tartratos, el pH de trabajo es en el intervalo de 6.1 a 7.1.

La presente invención se refiere a baño electrolítico estable, constituido de una solución acuosa ácida, libre de iones citrato, tartrato y gluconato, que permite obtener un electrodeposición de aleación Zn-Mn, sobre un sustrato de acero al carbón, con s concentración de entre 0.1 y 15% en peso de manganeso en la aleación y resistencia a la corrosión roja de entre 400 y 500 Horas en cámara de niebla salina, -dependiendo de la concentración de manganeso en la aleación-, cuando el espesor del recubrimiento es de aproximadamente 12  $\mu\text{m}$ .

10

#### **OBJETIVO DE LA INVENCION**

La presente invención tiene por objeto el de proveer un baño electrolítico constituido por una solución acuosa ácida libre de 15 iones citrato, tartrato, fluoroborato y ácido gluconico, para la obtención de recubrimientos de excelente calidad de aleaciones cinc - manganeso sobre un sustrato de acero al carbón.

#### **20 BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION**

En pocas palabras, la presente invención consiste en un baño electrolítico para la electrodeposición de la aleación cinc-

manganeso, comprendiendo cloruros de los iones a depositar, una sal conductora, un agente amortiguador de pH, un agente complejante para estabilizar a los iones de manganeso, un compuesto que contiene azufre, que permite incrementar la concentración de manganeso en la aleación, un polímero polietoxilado para aproximar los potenciales de descarga de los dos iones metálicos ( $Zn^{+2}$  y  $Mn^{2+}$ ) y una cetona aromática insaturada como agente abrillantador. El proceso se emplea para obtener recubrimientos de aleación cinc-manganeso, resistentes a la corrosión o decorativos sobre sustratos ferrosos como acero al carbón.

La presente invención fue desarrollada sobre la base de las siguientes consideraciones: los iones cloruro presentes tienen dos funciones; la primera y más importante es que reaccionan con los iones cinc para formar complejos muy estables y los mantiene solubilizados en el baño, adicionalmente, los iones cloruro se adsorben sobre la superficie del sustrato. Otro punto importante, es que el agente complejante estabiliza al ión  $Mn^{2+}$  en la solución por formación de complejos. Asimismo, otro compuesto a base de azufre permite incrementar la concentración de manganeso en la composición del recubrimiento de Zn-Mn obtenido. Otro punto importante es que el compuesto polietoxilado utilizado permite aproximar el valor de potencial de descarga del ión  $Zn^{2+}$  al valor del potencial de descarga del ión  $Mn^{2+}$ , permitiendo de esta manera el codeposito de ambos metales y por lo tanto la formación

de la aleación Zn-Mn. Además, ambos: el compuesto polietoxilado y la cetona aromática, no forman complejos con los iones metálicos,  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ , por lo que únicamente actúan sobre la superficie del sustrato.

5 Otro de los objetivos de la presente invención es obtener recubrimientos de aleación cinc-manganeso resistentes a la corrosión. Los recubrimientos de cinc-manganeso obtenidos a partir de un baño ácido de cloruros tienen un contenido de manganeso entre 0.1 y 15% en peso y un contenido de cinc mayor  
10 al 85% en peso. Al realizar la evaluación de la resistencia a la corrosión en cámara salina, de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM B115, de los recubrimientos obtenidos se observa que para recubrimientos de aleación Zn-Mn con un espesor de 12  $\mu m$ , con composiciones en el intervalo arriba indicado, se obtienen  
15 resistencias a la corrosión de 400 a 500 horas.

### **DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION**

En la presente invención se utiliza una solución acuosa ácida libre  
20 de iones citrato, tartrato y gluconato y contiene:

- Los iones  $Zn^{2+}$  a una concentración entre 13 y 30 g/L. Los iones  $Zn^{2+}$  son adicionados a la solución electrolítica a partir

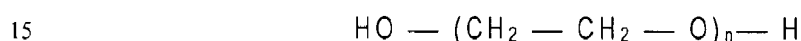
de una sal soluble de cloruro de cinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) que es comercialmente disponible.

- 5     ■ Los iones  $\text{Mn}^{2+}$  a una concentración entre 40 y 120 g/L. Los iones  $\text{Mn}^{2+}$  son adicionados a la solución a partir de una sal soluble de cloruro de manganeso. El cloruro de manganeso puede introducirse también como cloruro de manganeso tetrahidratado ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) que es comercialmente disponible.
- 10    ■ Una sal conductora, obtenida a partir de un metal alcalino como cloruro de potasio (KCl). Su concentración en la solución electrolítica es de preferencia entre 200 y 220 g/L, siendo la concentración preferida 208 g/L.
- 15    ■ Un agente complejante como tiocianato de amonio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ). Este compuesto tiene como función estabilizar a los iones  $\text{Mn}^{2+}$  en la solución por formación de complejos, e incrementar la concentración de manganeso en la composición de la aleación Zn-Mn. El compuesto  $\text{NH}_4\text{SCN}$  nunca ha sido utilizado, junto con PEG20000, para electrodepositar la aleación Zn-Mn.
- 20    ■ Un agente como tiocarbamida que permite incrementar la concentración de manganeso en la composición de la aleación Zn-Mn obtenida. La concentración de la tiocarbamida es del orden de 0.5 a 2.0 g/L, siendo 1 g/L la



más adecuada. El compuesto tiocarbamida nunca ha sido utilizado, junto con tiocianato de amonio y polietilenglicol de peso molecular 20000 para la electrodeposición de la aleación Zn-Mn en medio ácido a base de cloruros.

- 5 ■ Un agente amortiguador, con el propósito de controlar el pH de la solución. Este agente amortiguador es el ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) y su concentración es del orden de 18 a 23 g/L, siendo 18 g/L la concentración más adecuada.
- 10 ■ Un compuesto químico para aproximar el potencial electroquímico de cinc ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ ) al potencial electroquímico de manganeso ( $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0$ ) y lograr el co-depósito de ambos metales. El compuesto químico utilizado para este propósito es el polietilenglicol de peso molecular promedio veinte mil (PEG20000) con la siguiente fórmula estructural:



- 20 ■ Los compuestos polietoxilados de peso molecular menor a 20000 ya han sido utilizados en baños donde se electrodeposita cinc; sin embargo, nunca habían sido usados pesos moleculares de 20000 para baños donde se electrodeposita la aleación Zn-Mn a partir de iones cloruros. Este compuesto no forma complejos con los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . El compuesto PEG20000 actúa por adsorción sobre la superficie del sustrato, en este caso de acero al carbón, de

esta manera suprime la descarga de los iones  $Zn^{2+}$  y desplaza el potencial de descarga hacia valores más negativos (-1.5 V /SCE), cercanos al potencial de descarga del ión  $Mn^{2+}$  (-1.45 V/SCE). El compuesto PEG20000 se utiliza en una concentración comprendida entre 0.05 y 5 g/L.

La ausencia de compuestos polietoxilados en la composición del baño electrolítico provoca la obtención de depósitos quemados (oscuros), de morfología dendrítica, porosos y poco adherentes.

La solución electrolítica también contiene un agente abrillantador para obtener electrodepositos con brillo. Los abrillantadores son aditivos primarios cuya función es que el baño permita la obtención de depósitos brillantes. Son utilizados en los baños en una cantidad efectiva para obtener el brillo deseado. El agente abrillantador utilizado es la bencilidenacetona (trans-4-fenil-3-buten-ona) y se utiliza a una concentración en el baño electrolítico entre 0.01 y 2.0 g/L y de preferencia 0.2 g/L. La bencilidenacetona es disuelta en metanol. La concentración de bencilideacetona en metanol es de 50 g/L.

- El uso de otros aditivos comunes en los baños ácidos de cinc también es necesario; entre estos aditivos se encuentran el benzoato de sodio en concentraciones de 0.5 a 0.75 g/L y la trietanolamina en concentraciones de 1.5 a 2.8 g/L. La

función del benzoato de sodio es mixta ya que contribuye a la obtención de depósitos brillantes y evita la pasivación del ánodo. Su ausencia en los baños de depósito causa una pérdida de brillo en los depósitos y la formación de una capa oscura sobre el ánodo debido a la acumulación de productos de oxidación. La trietanolamina funciona como abrillantador secundario, obteniéndose depósitos más brillantes cuando se utiliza a una concentración efectiva.

■ El pH final es ajustado a 5.0, preferentemente empleando ácido clorhídrico o hidróxido de sodio, según sea el caso. El baño electrolítico es controlado a una temperatura de 21 a 35°C; resultados particularmente satisfactorios son obtenidos a 25°C.

■ El baño electrolítico puede ser operado en un intervalo de densidades de corriente de 0.3 a 0.8 A/dm<sup>2</sup> para electrodeposición en colgado y de 1.3 a 2.5 A/dm<sup>2</sup> para el electrodeposición en barril. La densidad de corriente óptima para la operación del baño depende de la concentración empleada de aditivos.

La duración de la electrodeposición puede variar dependiendo de la composición del baño, de la densidad de corriente empleada y del espesor deseado del recubrimiento; normalmente, para obtener un recubrimiento de 8 µm en barril, se aplica una densidad de corriente de 0.5 A/dm<sup>2</sup> durante 50 minutos. Para obtener un

recubrimiento brillante de 14  $\mu\text{m}$  se aplica una densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup> durante 28 minutos.

El artículo a ser recubierto puede ser electrificado catódicamente empleando un ánodo soluble de cinc.

5 El baño electrolítico de la presente invención se caracteriza por su versatilidad, control simple y estabilidad y es particularmente adaptable para la obtención de recubrimientos de aleación cinc - manganeso en colgado o en barril.

10 Con el propósito de ilustrar la composición y método de la presente invención, se muestran los siguientes ejemplos. Los ejemplos son propuestos para ilustrar el método y no son las condiciones límite de la invención.

## 15 EJEMPLOS

### RECUBRIMIENTO DE CINC-MANGANESO

Ejemplo 1.

20 Se prepara un electrolito acuoso (solución A) conteniendo 13.6 g/L de cloruro de cinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), 55 g/L de cloruro de manganeso ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 208.0 g/L de cloruro de potasio, 25 g/L de ácido bórico, 0.05 g/L de tiocianato de amonio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ), 0.05 g/L de

tiocarbamida, 0.1 g/L de Polietilenglicol de peso molecular promedio veinte mil (PEG20000), 0.1 g/L de Bencilidenacetona, 0.1 g/L de benzoato de sodio, 1 g/L de trietanolamina. El pH del electrolito es ajustado a 5.0. El electrolito es controlado a una temperatura cercana a 25°C; como cátodo se utiliza una placa de acero al carbón y como ánodo, un ánodo soluble de cinc; se aplica una densidad de corriente de 2.0 A/dm<sup>2</sup> hasta obtener un espesor de 12 µm.

El recubrimiento de cinc-manganeso obtenido es brillante y la concentración de manganeso en el recubrimiento fue de 3%. La resistencia a la corrosión en cámara salina fue en promedio de 383 horas.

## Ejemplo 2

En este ejemplo se muestra que el incremento en la concentración de tiocarbamida en el baño electrolítico, incrementa la concentración de manganeso en el recubrimiento de aleación Zn-Mn obtenido.

Se prepara un electrolito acuoso (solución B) conteniendo 13.6 g/L de cloruro de cinc (ZnCl<sub>2</sub>), 55 g/L de cloruro de manganeso (MnCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O), 208.0 g/L de cloruro de potasio, 25 g/L de ácido bórico, 0.05 g/L de tiocianato de amonio (NH<sub>4</sub>SCN), 0.5 g/L de tiocarbamida, 0.1 g/L de Polietilenglicol de peso molecular

promedio veinte mil (PEG20000), 0.1 g/L de Bencilidenacetona, 0.1 g/L de benzoato de sodio, 1 g/L de trietanolamina. El pH del electrolito es ajustado a 5.0. El electrolito es controlado a una temperatura cercana a 25°C; como cátodo se utiliza una placa de acero al carbón y como ánodo, un ánodo soluble de cinc; se aplica una densidad de corriente de 2.0 A/dm<sup>2</sup> hasta obtener un espesor de 14 µm.

El recubrimiento de cinc-manganeso es brillante y la composición de manganeso en el recubrimiento fue de 4.3%. Su resistencia a la corrosión en cámara salina fue en promedio de 480 horas.

### Ejemplo 3

Se prepara un electrolito acuoso (solución C) conteniendo 13.6 g/L de cloruro de cinc (ZnCl<sub>2</sub>), 55 g/L de cloruro de manganeso (MnCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O), 208.0 g/L de cloruro de potasio, 25 g/L de ácido bórico, 0.05 g/L de tiocianato de amonio (NH<sub>4</sub>SCN), 1.0 g/L de tiocarbamida, 0.1 g/L de Polietilenglicol de peso molecular promedio veinte mil (PEG20000), 0.1 g/L de Bencilidenacetona, 0.1 g/L de benzoato de sodio, 1 g/L de trietanolamina. El pH del electrolito es ajustado a 5.0. El electrolito es controlado a una temperatura cercana a 25°C; como cátodo se utiliza una placa de acero al carbón y como ánodo, un ánodo soluble de cinc; se aplica

una densidad de corriente de 2.0 A/dm<sup>2</sup> hasta obtener un espesor de 12 μm.

El recubrimiento de cinc-manganeso es brillante y la concentración de manganeso en el recubrimiento fue de 6.3%. La resistencia a la  
5 corrosión en cámara salina fue en promedio de 420 horas.

El invento ha sido descrito suficientemente como para que una persona con conocimientos medios en la materia pueda reproducirlo y obtener los resultados que mencionamos en la presente invención. Sin embargo, cualquier persona hábil en el  
10 campo de la técnica que compete el presente invento puede ser capaz de hacer modificaciones no descritas en la presente solicitud, no obstante, si para la aplicación de estas modificaciones en composición ó proceso de manufactura del mismo, se requiere la materia reclamada en las siguientes  
15 reivindicaciones, dichas composiciones o procesos deberán ser comprendidos dentro del alcance de la invención.

## REIVINDICACIONES

Habiendo descrito el invento se considera como una novedad y se reclama por tanto como propiedad, lo contenido en las siguientes cláusulas.

- 5      1. Un baño electrolítico compuesto de una solución acuosa ácida, libre de iones citrato, tartrato y gluconato y contiene:
- de 13 a 30 g/L de iones  $Zn^{2+}$ .
  - De 40 a 150 g/L de iones  $Mn^{2+}$

Caracterizado además por que utiliza al compuesto tiocianato de amonio ( $NH_4SCN$ ) para estabilizar al ión  $Mn^{2+}$  en la solución y al compuesto tiocarbamida para incrementar la concentración en % en peso de Mn en el electrodeposición de la aleación Zn-Mn. Además utiliza ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) como agente amortiguador para mantener el pH de la solución en un valor entre 3.5 y 6.0, de preferencia entre 4.5 y 5.5. y polietilenglicol de peso molecular promedio veinte mil (PEG20000) como otro agente, diferente al agente amortiguador, que permita aproximar los potenciales electroquímicos de  $Zn^{2+}/Zn^0$  y  $Mn^{2+}/Mn^0$  para lograr el codeposición de ambos metales y formar la aleación Zn-Mn. Asimismo, utiliza

10

15

20 cloruro de potasio (KCl) como una sal conductora.



2. Un baño electrolítico para depositar la aleación de cinc-manganeso, tal y como se reclama en la reivindicación 1, caracterizado además porque el compuesto tiocianato de amonio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) se encuentra a una concentración entre 0.05 y 1.0 g/L, siendo la más adecuada 0.1 g/L.  
5
  
3. Un baño electrolítico para depositar la aleación de cinc-manganeso, tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado además porque el compuesto tiocarbamida se encuentra a una concentración entre 0.5 y 2.0 g/L, siendo la más adecuada 1.0 g/L.  
10
  
4. El baño electrolítico descrito en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el agente amortiguador de pH es el ácido bórico en una concentración entre 18 y 23 g/L, siendo 18 g/L la concentración más adecuada.  
15
  
5. El baño electrolítico descrito en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el agente para aproximar los potenciales electroquímicos  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$  y  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0$  es el compuesto polietilenglicol de peso molecular promedio veinte mil (PEG20000). El compuesto PEG20000 se utiliza en el  
20

intervalo de concentraciones de 0.05 a 5 g/L siendo la más adecuada 0.1 g/L.

5 6. El baño electrolítico descrito en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que el agente abrillantador es el compuesto bencilidenacetona a una concentración entre 0.01 y 2.0 g/L y de preferencia 0.2 g/L. La bencilidenacetona es disuelta en metanol. La concentración de bencilideacetona en metanol es de 50 g/L.

10

7. El baño electrolítico descrito en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que la sal conductora para hacer conductor al baño electrolítico, es obtenida a partir de un metal alcalino, preferentemente cloruro de potasio (KCl). Su  
15 concentración en la solución electrolítica es de preferencia entre 200 y 220 g/L, siendo la concentración preferida 208 g/L.

20 8. El baño electrolítico para depositar la aleación de cinc-manganeso, tal y como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además, por comprender adicionalmente benzoato de sodio en concentración de 0.75g/L.

9. El baño electrolítico para depositar la aleación cinc-  
manganeso, tal y como se reclama en cualquiera de las  
reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además, por  
comprender adicionalmente trietanolamina en concentración  
5 de 2.8 g/L.

10

15

**R E S U M E N**

La presente invención se refiere a un baño electrolítico que es un electrolito acuoso en medio ácido a partir de cloruros, libre de 5 iones citrato, tartrato y gluconato, que permite depositar electrolíticamente una aleación de cinc-manganeso sobre un sustrato ferroso. Este baño electrolítico acuoso contiene iones de cinc y de manganeso presentes en concentraciones adecuadas. Asimismo, la invención se refiere al sistema de aditivos para dicho 10 baño de electrodeposición. El sistema de aditivos está formado por una serie de aditivos de una clase seleccionada de grupos funcionales, que consisten en: a) tiocianato de amonio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ), b) tiocarbamida, c) Polietilenglicol de peso molecular promedio 20000, d) bencilidenacetona (trans-4-fenil-3-buten-ona), y e) 15 trietanolamina.

Todos los componentes del baño electrolítico están presentes en un electrolito de cloruros en una cantidad adecuada para proveer depósitos de aleación cinc-manganeso de características uniformes (brillo y composición) a temperatura ambiente.