

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 996 588**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06	(2006.01)	C25D 5/00	(2006.01)
C23C 28/02	(2006.01)		
C25D 5/50	(2006.01)		
C25D 5/14	(2006.01)		
C23C 18/18	(2006.01)		
C23C 18/16	(2006.01)		
C23C 18/36	(2006.01)		
C23C 12/00	(2006.01)		
C23C 12/02	(2006.01)		
C23C 28/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2014** **PCT/FI2014/050029**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014** **WO14111624**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2014** **E 14741009 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024** **EP 2946031**

54 Título: **Procedimiento para producir un revestimiento de cromo sobre un sustrato metálico**

30 Prioridad:

15.01.2013 WO PCT/FI2013/050038

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2025

73 Titular/es:

SAVROC LTD (100.00%)
Varikkokatu 2
70620 Kuopio, FI

72 Inventor/es:

MIETTINEN, JUHA y
RÄISÄ, JUSSI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 996 588 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 producir un revestimiento de cromo sobre un sustrato metálico

Campo de la invención

La invención se relaciona con un procedimiento para producir un revestimiento a base de cromo trivalente sobre un sustrato metálico.

Antecedentes de la invención

El revestimiento de cromo se utiliza ampliamente como revestimiento superficial de artículos metálicos debido a su alto valor de dureza, aspecto atractivo y resistencia superior al desgaste y a la corrosión. Tradicionalmente, la deposición de Cr se realiza por galvanoplastia a partir de un baño electrolítico que contiene iones de Cr hexavalente. El proceso es muy tóxico por naturaleza. Se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar revestimientos y procesos de revestimiento alternativos que sustituyan al Cr hexavalente en la galvanoplastia. Entre estos procesos alternativos, la galvanoplastia de Cr trivalente parece ser atractiva debido a su bajo coste, la conveniencia de la fabricación por medio del uso de productos químicos respetuosos con el medio ambiente y no tóxicos, y la capacidad de producir un depósito de Cr brillante. Sin embargo, sigue faltando un proceso a escala industrial que proporcione un depósito de Cr duro y resistente a la corrosión por medio de una solución acuosa de cromo trivalente. La industria necesita urgentemente un proceso de revestimiento basado en Cr trivalente que sea fácil de manejar y de utilizar para sustituir el uso actual de Cr hexavalente en el revestimiento.

También se ha propuesto la deposición química de níquel como alternativa al cromado duro. Entre los inconvenientes de la deposición electrolítica de Ni se encuentran las deficiencias en la dureza, el coeficiente de fricción, la resistencia al desgaste y a la corrosión y la adherencia. El níquel químico y el cromo funcional no son revestimientos intercambiables. Los dos tienen propiedades de depósito únicas y, por lo tanto, cada uno tiene sus aplicaciones distintas.

Es bien conocido en la técnica que la dureza de un revestimiento de cromo puede mejorarse, hasta cierto punto, por medio de tratamiento térmico. De acuerdo con P. Benaben, An Overview of Hard Chromium Plating Using Trivalent Chromium Solutions, <http://www.pfonline.com/articles/an-overview-of-hard-chromium-plating-using-trivalent-chromium-solutions>, la microdureza de un depósito de cromo tal como está chapado es de unos 700-1000 HV₁₀₀. Por medio de un tratamiento térmico a 300-350°C se puede aumentar la microdureza del Cr trivalente hasta unos 1700-1800 HV₁₀₀. A temperaturas más elevadas, la dureza del depósito de Cr tiende a disminuir. Se sabe que la adhesión de una capa de Cr trivalente causa problemas. La química de proceso de los baños de Cr trivalente conocidos suele ser muy complicada y difícil de gestionar.

El documento US 5271823 A desvela un procedimiento para proporcionar un revestimiento de Cr resistente al desgaste sobre un objeto metálico, que incluye las etapas de electrodepositar un revestimiento hecho únicamente de iones Cr trivalentes y desprovisto de iones Cr hexavalentes sobre el objeto y calentar el revestimiento a una temperatura de al menos 66°C durante al menos 30 minutos.

El documento US 5413646 A desvela un procedimiento para galvanoplastia de una pieza de trabajo, que comprende las etapas de proporcionar un baño de galvanoplastia que comprende Cr trivalente producido por medio de la reducción de un compuesto de Cr(VI) a compuesto de Cr(III) con metanol o ácido fórmico, proporcionar un ánodo en el baño de galvanoplastia, colocar la pieza de trabajo en el baño para que actúe como cátodo, galvanizar una capa de cromo y hierro metálico sobre la pieza de trabajo, y calentar la pieza de trabajo de 316°C a 913°C aproximadamente durante un período de tiempo suficiente para endurecer la pieza de trabajo y al mismo tiempo mantener o aumentar la dureza de la aleación de cromo galvanizada sobre la pieza de trabajo.

El documento US 6846367 B2 desvela un procedimiento de tratamiento térmico para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de un sustrato de acero cromado, que comprende las etapas de revestir un sustrato de acero con una capa de cromo y calentar el sustrato de acero cromado en un entorno de gas oxidante a presión superior a la atmosférica para formar capas oxidadas que contienen magnetita (Fe₃O₄) en la superficie del sustrato de acero, estando la superficie del sustrato de acero parcialmente expuesta al aire a través de grietas penetrantes formadas en la capa de cromo.

El documento US 7910231 B2 desvela un procedimiento para producir un artículo revestido que comprende un sustrato y un revestimiento sobre el sustrato, comprendiendo el revestimiento cromo y fósforo, estando presentes Cr y P en al menos uno de los compuestos CrP y Cr₃P. El fósforo se introduce en el revestimiento como parte de la solución de cromo, y la dureza máxima que puede alcanzarse tras un tratamiento térmico es de 1400-1500 HV. El revestimiento carece de níquel, al igual que todos los demás revestimientos de cromo mencionados anteriormente.

El documento EP 0446762 A2 desvela un procedimiento para revestir componentes metálicos. El procedimiento comprende el revestimiento de un componente metálico con al menos dos capas de metal o aleación metálica para aumentar la resistencia a la corrosión y la resistencia al desgaste del componente metálico.

El documento US 3164897 A1 desvela que las superficies metálicas pueden unirse colocando previamente una composición de soldadura fuerte que comprende una porción mayoritaria de níquel, una porción menor de fósforo y una porción menor de cromo sobre dichas superficies, y soldando las superficies resultantes.

5 La dureza, el coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste y a la corrosión de los revestimientos de Cr trivalente conocidos no son suficientes para satisfacer las demandas de la industria. Los procesos de revestimiento de la técnica anterior no son capaces de producir revestimientos con un valor de microdureza Vickers de aproximadamente 2000 HV o más.

10 Aparentemente, existe una necesidad en el arte de encontrar un procedimiento de galvanoplastia de Cr trivalente rentable, que sea capaz de producir propiedades mecánicas tan extremas que permitan la sustitución de los baños de Cr hexavalente en uso industrial.

Propósito de la invención

El propósito de la invención es reducir y eliminar los problemas enfrentados en la técnica previa.

Otro propósito de la invención es ofrecer un proceso de revestimiento que sea capaz de producir altos valores de dureza para un artículo revestido.

15 Otro propósito de la invención es producir un revestimiento basado en Cr trivalente que tenga propiedades mecánicas y químicas superiores.

20 Un propósito aún más lejano de la invención es proporcionar un revestimiento con dureza progresivamente creciente de capas de forma que el revestimiento sea capaz de soportar la presión superficial ya a espesores relativamente bajos. Esto supone un ahorro de costes, ya que se puede alcanzar un rendimiento suficiente con revestimientos más finos y menores costes de producción.

Sumario

El procedimiento de acuerdo con la presente invención se caracteriza por lo presentado en la reivindicación 1.

25 El procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende depositar una capa de aleación de níquel y fósforo (Ni-P) sobre un sustrato metálico y galvanizar una capa de cromo procedente de un baño de cromo trivalente sobre la capa de Ni-P. A continuación, el sustrato metálico revestido se somete a uno o más tratamientos térmicos para modificar las propiedades mecánicas y físicas del revestimiento y producir capas multifásicas que incluyan al menos una capa que contenga Ni cristalino y Ni₃P cristalino y al menos una capa que contenga Cr cristalino y CrNi cristalino.

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, el procedimiento comprende una etapa adicional de electrodeposición de una capa inferior de níquel sobre el sustrato metálico antes del paso de depósito de la capa de Ni-P.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el procedimiento comprende una etapa de depositar una capa de níquel entre la capa de Ni-P y la capa de Cr.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el procedimiento comprende dos o más tratamientos térmicos del sustrato metálico revestido. Los tratamientos térmicos pueden realizarse a la misma temperatura o a temperaturas diferentes.

35 La capa de Ni-P puede depositarse por medio de electrodeposición o galvanoplastia.

El contenido de fósforo de la aleación Ni-P puede estar en el intervalo de 1-20%. Ventajosamente, el contenido de fósforo está en el intervalo de 3-12%, preferentemente 5-9%.

El espesor de la capa de Ni-P puede estar en el intervalo de 1-50 pm, preferentemente de 3-30 pm.

40 El espesor de la capa de Cr puede estar en el intervalo de 0,05-100 µm, preferentemente 0,3-5 pm. Cuando se produce un revestimiento decorativo, el espesor de la capa de Cr suele ser de 0,3-1 µm. Al producir un revestimiento técnico, el espesor de la capa de Cr suele ser de 1-10 pm.

En una realización de la invención, la temperatura en el primer tratamiento térmico es de 200-500°C, preferentemente de 350-450°C, y la temperatura en el segundo tratamiento térmico es de 500-800°C, preferentemente de 650-750°C.

45 En otra realización de la invención, la temperatura en el primer tratamiento térmico es de 500-800°C, preferentemente de 650-750°C, y la temperatura en el segundo tratamiento térmico es de 200-500°C, preferentemente de 350-450°C.

50 Una realización de la presente invención comprende producir un revestimiento decorativo y resistente a la corrosión sobre un sustrato metálico. En ese caso, el procedimiento comprende depositar una capa de Ni brillante sobre el sustrato metálico, depositar una capa de Ni-P sobre la capa de Ni brillante y depositar una capa de Cr por galvanoplastia sobre la capa de Ni-P, tras lo cual el sustrato metálico revestido se somete a un tratamiento térmico a 200-500°C durante 15-30 minutos. Alternativamente, dichas capas pueden depositarse en orden parcialmente inverso,

de forma que una capa de Ni-P se deposita directamente sobre el sustrato metálico, una capa de Ni brillante se deposita sobre la capa de Ni-P y una capa de Cr se deposita sobre la capa de Ni brillante.

Otra realización de la presente invención comprende producir un revestimiento de cromo duro sobre un sustrato metálico, en ese caso, el procedimiento comprende depositar una capa de Ni-P sobre el sustrato metálico y depositar una capa de Cr trivalente por galvanoplastia sobre la capa de Ni-P, después de lo cual el sustrato metálico revestido se somete a un primer tratamiento térmico a 650-750°C durante 15-30 minutos y a un segundo tratamiento térmico a 400-500°C durante 15-30 minutos. El número de tratamientos térmicos puede ser superior a dos.

Una realización de la presente invención comprende producir un revestimiento multicapa repitiendo al menos una vez las etapas de depositar una capa de aleación de níquel y fósforo y electrodepositar una capa de cromo a partir de un baño de cromo trivalente, después de lo cual el sustrato metálico revestido se somete a dicho uno o más tratamientos térmicos.

Una realización de la presente invención comprende depositar una capa de ataque sobre la capa de cromo trivalente antes de depositar una nueva capa de aleación de níquel y fósforo. Se puede utilizar una capa de adherencia para mejorar la adherencia entre dos capas. La capa de ataque puede consistir, por ejemplo, en níquel sulfamato, níquel brillante, titanio o cualquier otro material adecuado.

El procedimiento también puede comprender depositar una capa intermedia entre las capas de Ni-P y Cr, consistiendo la capa intermedia en otro metal o aleación metálica o cerámica. Los metales adecuados son, por ejemplo, el cobre y el molibdeno. Las cerámicas adecuadas son, por ejemplo, óxidos, nitruros y carburos de diferentes metales.

En una realización de la invención, al menos uno de los tratamientos térmicos se lleva a cabo a una temperatura que conduce al endurecimiento del sustrato metálico al mismo tiempo que se endurece el revestimiento. En ese caso, el tratamiento térmico puede realizarse a una temperatura de 750-1000° C, preferentemente 800-950° C.

También es posible endurecer una vez más un sustrato metálico que ya ha sido sometido a endurecimiento antes del revestimiento.

Además, también es posible someter el objeto revestido a recocido o templado a una temperatura inferior después de que el objeto haya sido sometido a endurecimiento a una temperatura superior.

En una realización de la invención, se deposita una capa superior sobre el sustrato metálico revestido utilizando deposición de película fina. La capa superior puede estar hecha de cualquier material adecuado que sea capaz de conferir a la superficie revestida las propiedades deseadas; por ejemplo, la capa superior puede consistir en metal, aleación de metal o cerámica, como nitruro de titanio, nitruro de cromo o carbono similar al diamante (CSD). La técnica de deposición de película fina a utilizar puede seleccionarse del grupo que comprende la deposición física en fase vapor (DFV), la deposición química en fase vapor (DQV), la deposición de capa atómica (DCA) y la deposición físico-química.

El tratamiento térmico del sustrato metálico revestido puede llevarse a cabo, por ejemplo, en hornos de tratamiento térmico convencionales. Alternativamente, el tratamiento térmico puede llevarse a cabo por medio de procesos basados en el calentamiento por inducción, el calentamiento por llama o el calentamiento por láser. El calentamiento por inducción es un proceso sin contacto que produce rápidamente un calor intenso, localizado y controlable. Con la inducción, es posible calentar sólo las partes seleccionadas del sustrato metálico revestido. El calentamiento por llama se relaciona con los procesos en los que el calor se transfiere a la pieza por medio de una llama de gas sin que la pieza se funda ni se elimine material. El calentamiento por láser produce cambios locales en la superficie del material sin afectar a las propiedades de la mayor parte del componente. El tratamiento térmico con láser implica una transformación en estado sólido, por lo que la superficie del metal no se funde. A menudo, las propiedades mecánicas y químicas de un artículo revestido pueden mejorar considerablemente gracias a las reacciones metalúrgicas producidas durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento.

Por medio de un procedimiento de acuerdo con la presente invención es posible producir revestimientos que tienen una excelente resistencia a la corrosión y una dureza extremadamente alta y ajustable (microdureza Vickers 1000-3000 HV). El proceso de revestimiento es seguro y menos tóxico que los procesos que contienen cromo hexavalente.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos, que se incluyen para proporcionar una mayor comprensión de la invención y constituyen una parte de esta especificación, ilustran realizaciones de la invención y junto con la descripción ayudan a explicar los principios de la invención.

La Fig. 1 es un gráfico de barras que muestra la dureza del revestimiento en función del tiempo y la temperatura en la segunda etapa de calentamiento cuando la primera etapa se realizó a 400°C.

La Fig. 2 es un gráfico de barras que muestra la dureza del revestimiento en función del tiempo y la temperatura en la segunda etapa de calentamiento cuando la primera etapa se realizó a 700°C.

La Fig. 3 es un ejemplo de espectro EED de un revestimiento tras un tratamiento térmico dúplex a 400°C y 700°C.

La Fig. 4 es un gráfico que muestra una parte del espectro de DRX del revestimiento de la Fig. 3.

La Fig. 5 es un ejemplo de espectro EED de un revestimiento tras un tratamiento térmico dúplex a 700°C y 400°C.

La Fig. 6 es un gráfico que muestra una parte del espectro de DRX del revestimiento de la Fig. 5.

La Fig. 7 es un gráfico que muestra los espectros DRX y DIR de un revestimiento de acuerdo con la presente invención.

5 La Fig. 8 es un gráfico que muestra dos ejemplos de posibles secuencias de tratamiento térmico.

La Fig. 9 es una micrografía transversal de una superficie revestida.

La Fig. 10 es un gráfico que muestra una parte del espectro de DRX de un revestimiento convencional.

La Fig. 11 es un gráfico que muestra los coeficientes de fricción del nuevo revestimiento y de tres revestimientos de referencia.

10 **Descripción detallada de la invención**

El sustrato metálico a revestir por el presente procedimiento puede ser cualquier artículo metálico de, por ejemplo, acero, cobre, bronce, latón, etc. Dependiendo de la secuencia de tratamiento térmico y de la temperatura utilizada, el nuevo procedimiento de revestimiento puede utilizarse tanto en cromado decorativo como en cromado duro.

15 El sustrato metálico a revestir se somete primero a etapas de pretratamiento adecuados, tales como, por ejemplo, desengrasado químico y/o electrolítico para eliminar el aceite y la suciedad de la superficie a revestir, y decapado para activar la superficie antes de las etapas de revestimiento y chapado propiamente dichos.

Si es necesario, el sustrato metálico pretratado se somete a continuación a una etapa opcional de deposición de níquel. En esta etapa, el sustrato metálico se sumerge en un baño de níquel adecuado, por ejemplo un baño de sulfamato de níquel, a través del cual se hace pasar una corriente eléctrica, lo que da lugar a la deposición de una
20 capa inferior de Ni sobre el sustrato metálico. El procedimiento puede repetirse tantas veces como sea necesario en caso de que se necesite más de una capa inferior de Ni. En relación con el revestimiento decorativo de cromo, puede emplearse un baño de níquel brillante para producir una capa inferior de Ni brillante y resistente a la corrosión. La capa inferior de Ni puede producirse alternativamente por deposición química. El espesor de la capa inferior de Ni puede ser, por ejemplo, de 10-20 pm. En relación con el revestimiento de cromo duro, normalmente puede omitirse una capa inferior de Ni, ya que no se necesita protección adicional contra la corrosión.

A continuación, el sustrato metálico se somete a deposición electrolítica de níquel-fósforo, por medio de la cual se deposita químicamente una capa de Ni-P sobre la capa inferior de Ni, o directamente sobre el sustrato metálico pretratado cuando no se necesita capa inferior de Ni. La capa de Ni-P puede depositarse, por ejemplo, a partir de una
30 solución formulada con hipofosfito sódico como agente reductor. El resultado es una película de níquel aleada con fósforo en una proporción comprendida entre el 1 y el 12%. Preferentemente, la aleación Ni-P depositada de acuerdo con la presente invención comprende fósforo 5-9 % en peso. El espesor de la capa de Ni-P puede ser de 1-100 µm, preferentemente de 3-30 pm. Alternativamente, la capa de Ni-P puede depositarse por galvanoplastia.

Tras la deposición de la capa de Ni-P, el sustrato metálico se somete a deposición de cromo trivalente por galvanoplastia. La galvanoplastia de Cr puede llevarse a cabo por cualquier procedimiento adecuado que sea utilizable
35 industrialmente, por ejemplo, en la galvanoplastia decorativa de Cr. Un ejemplo de procesos y soluciones electrolíticas que pueden utilizarse es el comercializado por Atotech Deutschland GmbH con el nombre comercial de Trichrome PlusO. Esta solución electrolítica contiene 20-23 g/l de iones de cromo trivalente y 60-65 g/l de ácido bórico. Los parámetros de trabajo del proceso son: pH 2,7-2,9, temperatura 30-43°C, y densidad de corriente catódica 8-11 A/dm². El espesor de la capa de Cr depositada puede ser de 0,05-100 pm, preferentemente de 1-10 pm.

40 Alternativamente, puede depositarse una capa de níquel brillante sobre la capa Ni-P antes de la etapa de galvanoplastia de Cr. Esto es favorable en particular en relación con los revestimientos decorativos.

Después de la deposición de la capa de Cr, el artículo metálico revestido se somete a una o más secuencias de tratamiento térmico a una temperatura entre 200-1000°C durante un periodo seleccionado. Preferentemente, el
45 proceso comprende dos o más tratamientos térmicos sucesivos, entre los cuales se enfría el sustrato metálico revestido.

La Fig. 8 muestra la temperatura en función del tiempo durante dos secuencias de tratamiento térmico que son adecuadas para su uso en relación con la presente invención. La línea continua representa una secuencia de
50 tratamiento térmico que comprende una primera etapa a 400°C, seguido de enfriamiento y una segunda etapa a 700°C. En este caso, pueden alcanzarse valores de dureza de unos 2500 HV. La línea discontinua representa una secuencia de tratamiento térmico que comprende una primera etapa a 700°C, seguido de enfriamiento y una segunda etapa a 400°C. En este caso, pueden alcanzarse valores de dureza de unos 3000 HV.

Los tratamientos térmicos pueden tener lugar en un horno de gas convencional, por medio de calentamiento por inducción, calentamiento por láser, calentamiento por llama o cualquier otro procedimiento de calentamiento adecuado.
55 Después de cada tratamiento térmico, se enfría el sustrato metálico. El enfriamiento puede realizarse por medio de temple en agua o en cualquier otro líquido refrigerante o al aire libre. El enfriamiento también puede realizarse en atmósfera de gas para ajustar el color del revestimiento.

Se ha observado que pueden adquirirse propiedades superficiales mejoradas, tales como valores de dureza notablemente elevados, mayor resistencia a la corrosión y al desgaste, y coeficiente de fricción reducido, por medio del tratamiento térmico del presente revestimiento multifásico. Por ejemplo, en los ensayos se han medido valores de dureza de hasta 2500-3000 HV.

- 5 En realizaciones decorativas, tales como elementos de cerradura hechos de latón, que necesitan una buena resistencia a la corrosión, la estructura del revestimiento puede ser, por ejemplo, la siguiente: una capa de Ni brillante con un espesor de 10 µm, una capa de Ni-P con un espesor de 3 µm, y una capa de Cr trivalente con un espesor de 1 µm. Los tratamientos térmicos pueden comprender una sola etapa de 15-30 minutos a 200-500°C.

- 10 En realizaciones técnicas, tales como ejes de cilindros hidráulicos, la composición del revestimiento puede ser, por ejemplo, la siguiente: una capa de sulfamato de Ni con un espesor de 10 µm, una capa de Ni-P con un espesor de 7-20 µm, cubierta por una capa de Cr trivalente con un espesor de 4-10 µm. Los tratamientos térmicos pueden constar de dos etapas, por ejemplo, una primera etapa de 30 minutos a 600°C y una segunda etapa de 30 minutos a 400°C; o una primera etapa de 30 minutos a 700°C y una segunda etapa de 30 minutos a 400 o 500°C.

Ejemplo 1

- 15 Para demostrar la eficacia de la presente invención, se revistieron varios sustratos metálicos con níquel y cromo y se sometieron a una secuencia de tratamiento térmico dúplex. Los sustratos metálicos revestidos utilizados en los ensayos comprenden un sustrato de acero revestido por una capa de Ni-P con un espesor de 7 µm y una capa de Cr con un espesor de 4 µm.

- 20 La primera etapa de calentamiento se llevó a cabo a una temperatura comprendida entre 200°C y 700°C durante 30 o 45 minutos, tras lo cual se enfrió el sustrato metálico. La segunda etapa de calentamiento de la misma muestra se llevó a cabo a una temperatura entre 400°C y 700°C con una duración entre 5 y 30 minutos, tras lo cual se volvió a enfriar el sustrato metálico.

- 25 Los valores de dureza de los sustratos metálicos revestidos y tratados térmicamente se midieron por medio del ensayo de dureza Vickers en intervalo micro mediante el uso de pesos de indentador de 5, 10 o 25 g dependiendo del espesor del revestimiento de acuerdo con EN-ISO 6507.

La resistencia a la corrosión de los sustratos metálicos revestidos y tratados térmicamente se midió por medio de ensayo de niebla salina con ácido acético (ENSAA) de acuerdo con SFS-EN ISO 9227.

- 30 Los coeficientes de fricción de los sustratos metálicos revestidos y tratados térmicamente se midieron con un dispositivo de medición de fricción Pin-On-Disk. Se hizo girar un eje a una velocidad de 300 rpm durante 30 minutos. Una bola de Al_2O_3 se presionó contra la superficie giratoria con una carga de 100-500 g.

Se realizaron ensayos de corrosión y fricción con los mismos parámetros de ensayo para comparar el nuevo revestimiento con otras referencias comerciales.

- 35 La Tabla 1 muestra la dureza, la profundidad de desgaste y el coeficiente de fricción medidos a partir de tres productos comerciales (A, B, C) y las mismas propiedades medidas a partir de un revestimiento de acuerdo con la presente invención (D). Los ensayos de desgaste POD se realizaron con una bola de óxido de aluminio de 200 g a una velocidad de 300 rpm. En el ensayo de desgaste del nuevo revestimiento, la bola de Al_2O_3 se desgastó, mientras que el revestimiento permaneció intacto.

Tabla 1

	Revestimiento	Dureza HV	Profundidad de desgaste µm	Coeficiente de fricción	Espesor del revestimiento µm
A	Cromo duro	950	0,6	0,38	40
B	Pulverización térmica 7505	1300	0,45	0,7	300
C	Nitración negra	500	2	0,5	
D	700°C/30 min + 400°C 30 min	2400	0	0,14	20

- 40 La diferencia entre el coeficiente de fricción del nuevo revestimiento D y el de los revestimientos de referencia A, B y C también se ilustra en la Fig. 11.

Los resultados de los ensayos indican que la dureza del revestimiento aumenta a medida que la temperatura de la primera etapa de calentamiento se eleva de 200°C a 700°C. Si el proceso comprende un solo paso de calentamiento, una temperatura entre 400°C y 600°C da valores de dureza entre 1600 y 1900 HV. En comparación, cuando se utilizan procesos de la técnica anterior, los valores máximos de dureza alcanzables son de unos 1800 HV.

- 5 Se descubrió que la segunda etapa de calentamiento aumenta aún más la dureza recibida en la primera etapa de calentamiento. Se pudieron medir valores de dureza muy superiores a 2000 HV, siendo los valores más altos de hasta 2500-3000 HV. También se descubrió que la duración del segundo tratamiento térmico debía optimizarse en función de la temperatura utilizada en el primer tratamiento térmico para alcanzar la máxima dureza.

Se pudieron identificar experimentalmente dos combinaciones óptimas de tratamientos térmicos dúplex.

- 10 La Fig. 1 muestra los valores de dureza del nuevo revestimiento en función de la duración y la temperatura de la segunda etapa de un tratamiento térmico dúplex. La primera etapa duró 45 minutos a 400°C. La segunda etapa se realizó a temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C y 700°C. El tratamiento a cada temperatura duró 5, 10, 15, 20 o 30 minutos. También se midieron los valores de dureza después de la primera etapa, indicado como 0 minutos en el gráfico.
- 15 Se pudieron obtener buenos resultados por medio de una combinación de una primera etapa a 400°C y una segunda etapa a 700°C. Se midieron valores de dureza de aproximadamente 2500 HV después de la segunda etapa realizado a 700°C con una duración de 15-30 minutos.

- 20 La Fig. 2 muestra de forma similar los valores de dureza del nuevo revestimiento. En este caso, la primera etapa duró 30 minutos a 700°C. La segunda etapa se realizó a temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C y 700°C. El tratamiento a cada temperatura duró 5, 10, 15, 20 o 30 minutos. También se midieron los valores de dureza después de la primera etapa, indicado como 0 minutos en el gráfico.

Se pudieron conseguir buenos resultados por medio de una combinación de la primera etapa a 700°C y la segunda etapa a 400°C. Se midieron valores de dureza de aproximadamente 3000 HV después de la segunda etapa realizada a 400°C con una duración de 15-30 minutos.

- 25 La Fig. 9 muestra una micrografía SEM de la sección transversal de una superficie revestida. Las vistas transversales tomadas de revestimientos de acuerdo con la presente invención verificaron la existencia de tres o cuatro capas diferentes en el revestimiento. El tratamiento térmico de un sustrato metálico revestido afecta a la capa que contiene Ni-P y a la capa que contiene Cr, creando diversas fases dentro y entre las capas de revestimiento como resultado de la difusión, fases que mejoran el rendimiento del revestimiento, por ejemplo, frente al esfuerzo mecánico. La aleación multifásica hipertérmica contiene nuevas estructuras extremadamente duras creadas durante el tratamiento térmico.
- 30

Se pudo comprobar que con una capa fina de Cr, preferentemente inferior a 10 nm, y una secuencia de tratamiento térmico dúplex adecuada, se pueden producir superficies metálicas chapadas con bajo coeficiente de fricción y muy alta dureza.

Ejemplo 2

- 35 Se revistió un sustrato de acero con una capa de Ni-P con un espesor de 7 µm y una capa de Cr con un espesor de 4 nm. El tratamiento térmico se realizó en dos etapas: la primera duró 45 minutos a 400°C y la segunda, 30 minutos a 700°C.

Los valores de dureza medidos del revestimiento después del tratamiento térmico dúplex fueron de aproximadamente 2500 HV, medidos con una carga de 10 g.

- 40 En una micrografía transversal de la superficie revestida se pudo identificar una estructura en capas. La composición del revestimiento se analizó por medio de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EED) haciendo que un haz de electrones siguiera una línea en la imagen de la muestra y generando un gráfico de las proporciones relativas de elementos previamente identificados a lo largo de ese gradiente espacial. La Fig. 3 muestra el espectro EED de la muestra. A la izquierda está el sustrato de acero. A la derecha se ve la superficie exterior del revestimiento.

- 45 En la muestra pueden identificarse las siguientes capas, procediendo desde el sustrato de acero hacia la superficie exterior del revestimiento:

- una capa rica en Fe (sustrato de acero),
- una capa que contiene principalmente Fe y Ni,
- una capa que contiene principalmente Ni y P,
- una capa que contiene principalmente Ni y Cr,

- una capa que contiene principalmente Cr y O,
- una capa que contiene principalmente Cr y C.

También se midió el espectro de difracción de rayos X (DRX) de la muestra. La Fig. 4 muestra una parte del espectro de DRX de la muestra.

5 **Ejemplo 3**

Otro sustrato de acero se revistió con un revestimiento similar al del Ejemplo 2: una capa de níquel fósforo con un espesor de 7 μm y una capa de cromo con un espesor de 4 μm . El tratamiento térmico se realizó en dos etapas: la primera duró 30 minutos a 400°C y la segunda, 30 minutos a 700°C.

10 Los valores de dureza medidos del sustrato metálico revestido y tratado térmicamente fueron de unos 2500-3000 HV, medidos con una carga de 10 g.

En una micrografía transversal del revestimiento se pudo identificar una estructura en capas. La Fig. 5 muestra el EED de la muestra. En la muestra pueden identificarse las siguientes capas, desde el sustrato de acero hacia la superficie exterior del revestimiento:

- una capa rica en Fe (sustrato de acero),
- 15 • una capa que contiene principalmente Fe y Ni,
- una capa que contiene principalmente Ni y P,
- una capa que contiene principalmente Ni y Cr,
- una capa que contiene principalmente Cr y O,
- una capa que contiene principalmente Cr y C.

20 La Fig. 6 muestra una parte del espectro de DRX de la muestra.

Los espectros de DRX de la Fig. 4 (400°C + 700°C) y de la Fig. 6 (700°C + 400°C) indican que, en ambos casos, hay fases cristalinas presentes en el revestimiento. A título comparativo, la Fig. 10 ilustra el espectro de DRX de una muestra de referencia del estado actual de la técnica, que comprende un sustrato de acero revestido de níquel y cromo trivalente y tratado térmicamente. La dureza de esta muestra es de 1800 HV. Es evidente que los espectros de las Figs. 4 y 6 difieren del espectro de la Fig. 10.

25 **Ejemplo 4**

Se utilizó difracción de incidencia rasante (DIR) para obtener un perfil de profundidad cercano a la superficie de la estructura de fase de la superficie revestida. Los resultados se muestran en la Fig. 7, con el espectro de DRX convencional en la parte inferior. Los ángulos de incidencia 1,2°, 5,5° y 8,5° representan diferentes profundidades del revestimiento. Los picos de los espectros de DRX medidos con diferentes ángulos de incidencia se identificaron comparando los espectros medidos con los espectros de los elementos que se sabía que contenía el sustrato revestido.

Los espectros DRX de la superficie revestida contienen dos picos superiores y varios picos inferiores. El primer pico se localiza cerca de un ángulo de difracción 2θ de 44-45°, correspondiente a fases cristalinas de Ni_3P , Ni y Cr. También hay trazas de isovita cristalina $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, CrNi y Cr_2B en el revestimiento. El segundo pico se localiza cerca de un ángulo de difracción 2θ de 51-52°, correspondiente a fases cristalinas de Ni y CrNi. Además, hay indicios de fases cristalinas de Cr_2O_3 , Cr_3C_2 , Cr_2B y CrFeO en las capas cercanas a la superficie. Más profundamente en el revestimiento hay evidencias de fases cristalinas de Ni_3P , Ni, Cr, FeNi, Cr_2O_3 y CrNi. La presencia de CrNi también pudo detectarse en las mediciones EED (espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, véase el ejemplo 2).

40 **Ejemplo 5**

Un objeto metálico endurecible o endurecido superficialmente se revistió con una capa de níquel de golpe de 1 μm , una capa de Ni-P de 3 μm y una capa de Cr de 4 μm . El espesor total del revestimiento era de unos 8 μm . A continuación, el objeto se sometió a un tratamiento térmico por inducción.

45 Primero se precalentó el objeto por medio de un bucle de inducción con una potencia de 26 kW y una velocidad de 1500 mm/min. A continuación, la temperatura de la superficie del objeto se elevó hasta 850°C por medio de inducción con una potencia de 26 kW y una velocidad de 1500 mm/min, tras lo cual el objeto se enfrió con chorro de agua.

La superficie del material base se endureció hasta la profundidad de aproximadamente 1 mm y la dureza del revestimiento aumentó. La dureza Rockwell del material base tras el endurecimiento era de 58 HRC y la microdureza Vickers del revestimiento era de unos 1800 HV.

Ejemplo 6

- 5 Se revistió un objeto metálico endurecible con una capa de níquel huelga de 1 μm , una capa de Ni-P de 3 μm y una capa de Cr de 4 μm . El espesor total del revestimiento era de aproximadamente 8 μm . A continuación, el objeto se sometió a un tratamiento térmico por inducción en una sola etapa.

La temperatura de la superficie del objeto se elevó hasta 850°C por inducción con una potencia de 60 kW y una velocidad de 1500 mm/min, tras lo cual el objeto se enfrió con chorro de agua.

- 10 El material base se endureció y la dureza del revestimiento aumentó. La dureza Rockwell del material base tras el endurecimiento era de 55 HRC y la microdureza Vickers del revestimiento era de unos 1600 HV.

Ejemplo 7

- 15 Se revistió un objeto con una capa de Ni-P de 7 μm y una capa de Cr de 5 μm . El objeto revestido se calentó a 700 °C durante 30 minutos. A continuación, se depositó una capa superior de CSD (carbono similar al diamante) sobre el objeto revestido por medio de deposición de película fina.

El revestimiento era muy duro. El desgaste por deslizamiento Pin-on-Disc de la superficie revestida fue de 0 μm (condiciones de ensayo: 210 min, 500 g de carga y 300 rpm). El coeficiente de fricción de la superficie revestida era de 0,24. El ensayo de corrosión ENSAA dio un valor superior a 200 h.

- 20 Alternativamente, la capa superior también podría haberse aplicado directamente sobre el revestimiento de Ni-P, Cr, en cuyo caso el tratamiento térmico podría haberse llevado a cabo después de la etapa de deposición de película fina.

Es obvio para un experto en la materia que con el avance de la tecnología, la idea básica de la invención puede implementarse de diversas maneras. Así pues, la invención y sus realizaciones no se limitan a los ejemplos descritos anteriormente, sino que pueden variar dentro del ámbito de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un revestimiento a base de cromo trivalente sobre un sustrato metálico, que comprende las etapas de:
 - depositar una capa de aleación de níquel y fósforo sobre un sustrato metálico;
 - electrodeposición de una capa de cromo sobre la capa de Ni-P; y
 - someter el sustrato metálico revestido a uno o más tratamientos térmicos para endurecer el revestimiento de forma que tenga una microdureza Vickers de 1000-3000 HV y para producir capas multifásicas que incluyan al menos una capa que contenga Ni cristalino y Ni₃P cristalino y al menos una capa que contenga Cr cristalino y CrNi cristalino, **caracterizada en que** la capa de cromo está electrodepositada a partir de un baño de cromo trivalente.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de electrodeposición de una capa inferior de níquel sobre el sustrato metálico antes de la etapa de depósito de la capa de Ni-P; o que comprende además la etapa de electrodeposición de una capa intermedia de níquel entre la capa de Ni-P y la capa de Cr.
3. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende dos o más tratamientos térmicos del sustrato metálico revestido.
4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de Ni-P se deposita sobre el sustrato metálico por medio de electrodeposición o galvanoplastia.
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de fósforo de la aleación Ni-P está en el intervalo de 3-12%, preferentemente 5-9%.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el espesor de la capa de Ni-P es de 1-50 pm, preferentemente de 3-30 pm.
7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el espesor de la capa de Cr es de 0,05-100 pm, preferentemente de 0,3-5 pm.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la temperatura en el primer tratamiento térmico es de 200-500°C, preferentemente 350-450°C, y la temperatura en el segundo tratamiento térmico es de 500-800°C, preferentemente 650-750°C; o en el que la temperatura en el primer tratamiento térmico es de 500-800°C, preferentemente 650-750°C, y la temperatura en el segundo tratamiento térmico es de 200-500°C, preferentemente 350-450°C.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para producir un revestimiento decorativo y resistente a la corrosión sobre un sustrato metálico, que comprende las etapas de:
 - depositando una capa de Ni brillante sobre el sustrato metálico;
 - depositando una capa de Ni-P sobre la capa de Ni brillante;
 - electrodeposición de una capa de cromo procedente de un baño de cromo trivalente sobre la capa de Ni-P; y
 - someter el sustrato metálico revestido a un tratamiento térmico a 200-500°C durante 15-30 minutos.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para producir un revestimiento multicapa sobre un sustrato metálico, que comprende repetir al menos una vez las etapas de depositar una capa de aleación de níquel y fósforo y electrodepositar una capa de cromo a partir de un baño de cromo trivalente, tras lo cual el sustrato metálico revestido se somete a dicho uno o más tratamientos térmicos.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende además el paso de depositar una capa de ataque sobre la capa de cromo trivalente antes de depositar una nueva capa de aleación de níquel y fósforo.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, que comprende además la etapa de depositar una capa intermedia entre las capas de Ni-P y Cr, consistiendo la capa intermedia en otro metal o aleación metálica o cerámica.
13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o 10 a 12, en el que al menos uno de los tratamientos térmicos se lleva a cabo a una temperatura que conduce al endurecimiento del sustrato metálico al mismo tiempo que se endurece el revestimiento.
14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende además la etapa de depositar una capa superior sobre el sustrato metálico revestido utilizando deposición de película delgada, tal como deposición física de vapor (DFV), deposición química de vapor (DQV) o deposición de capa atómica (DCA).

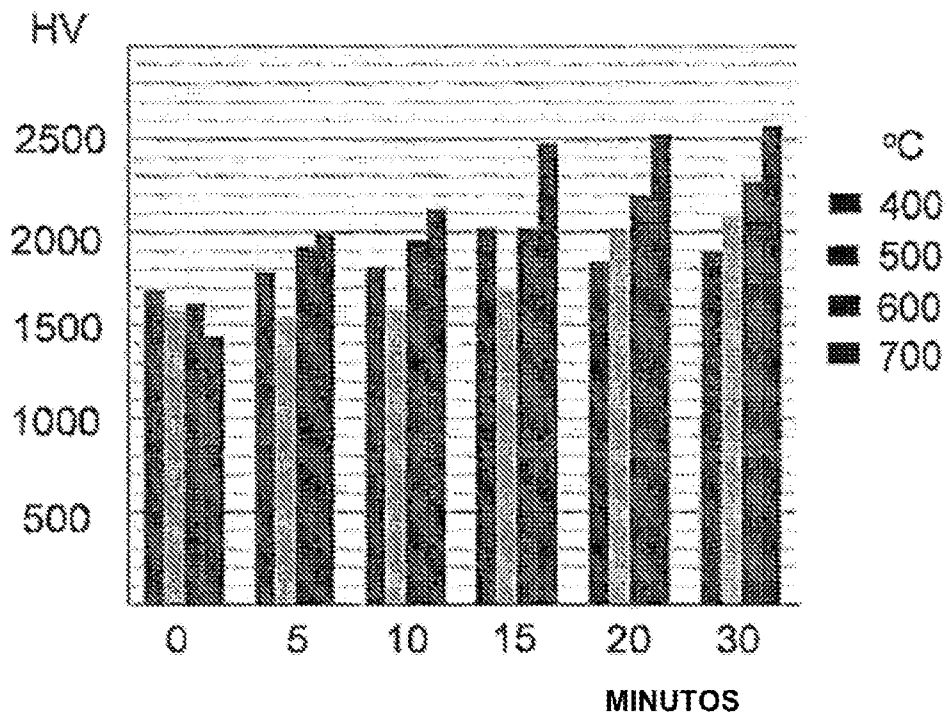


Fig. 1

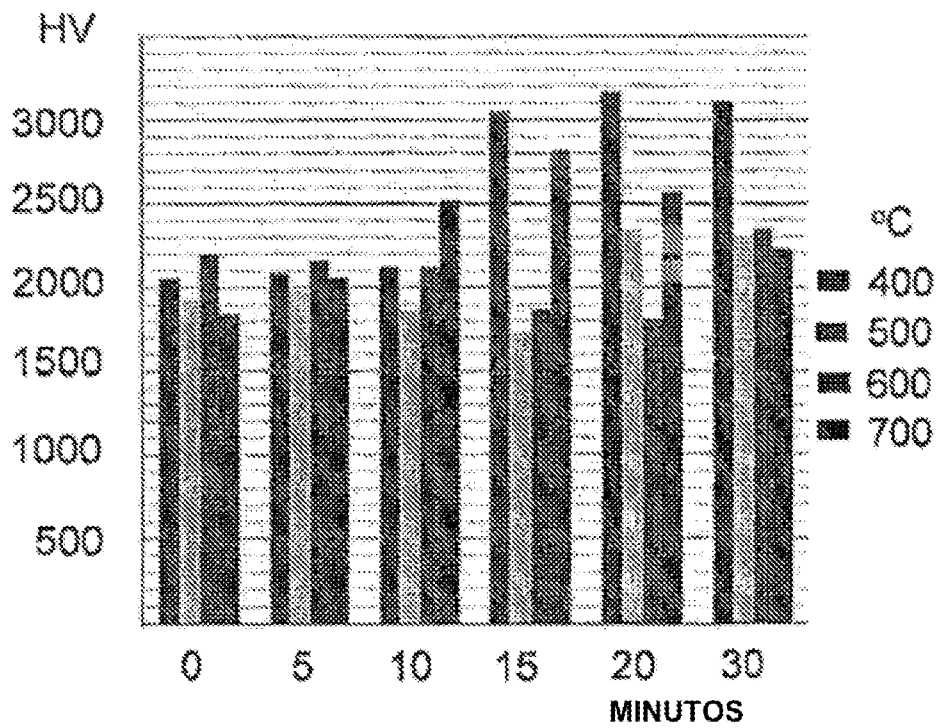


Fig. 2

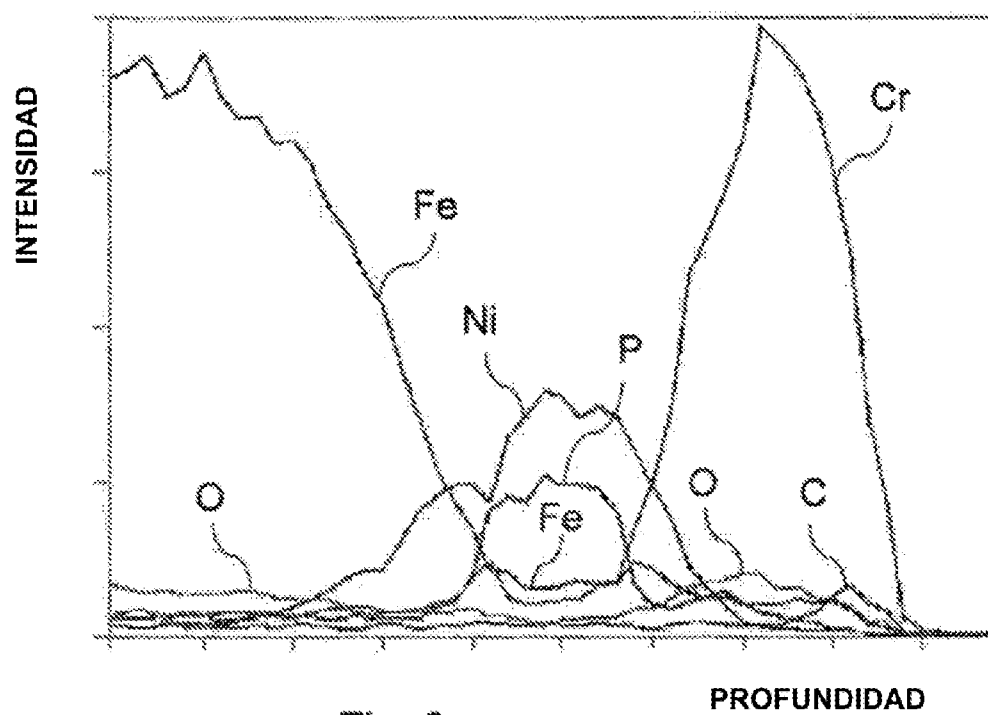


Fig. 3

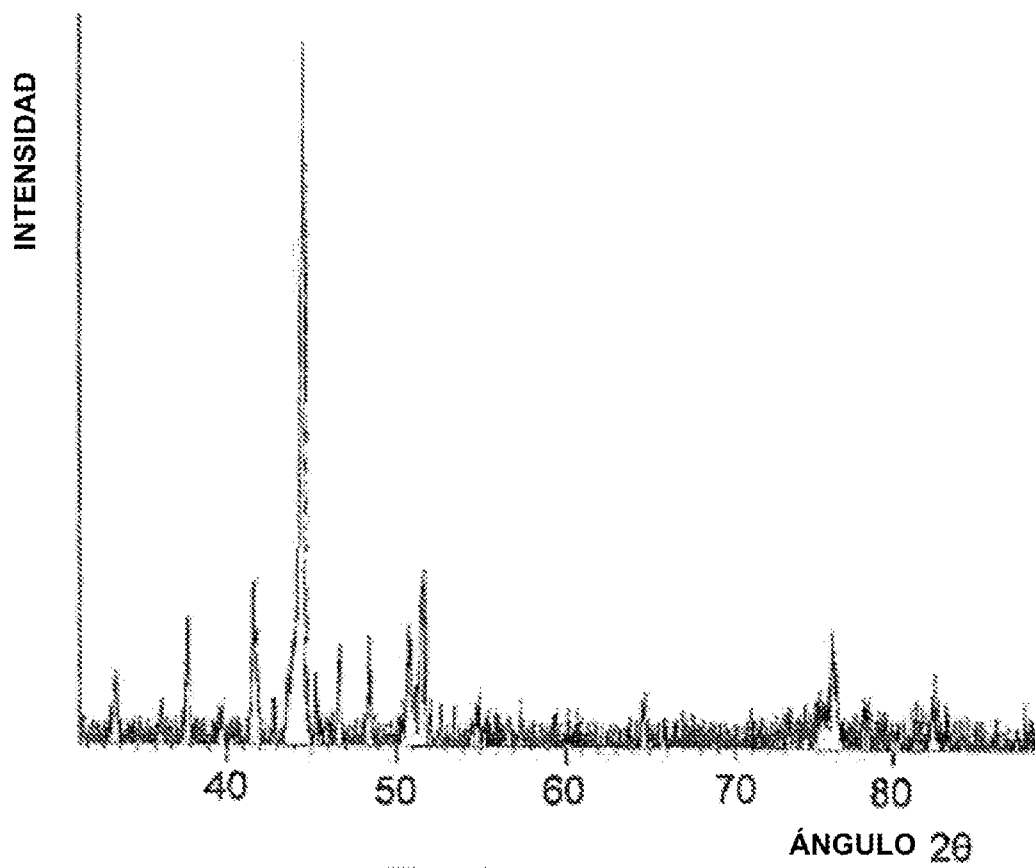


Fig. 4

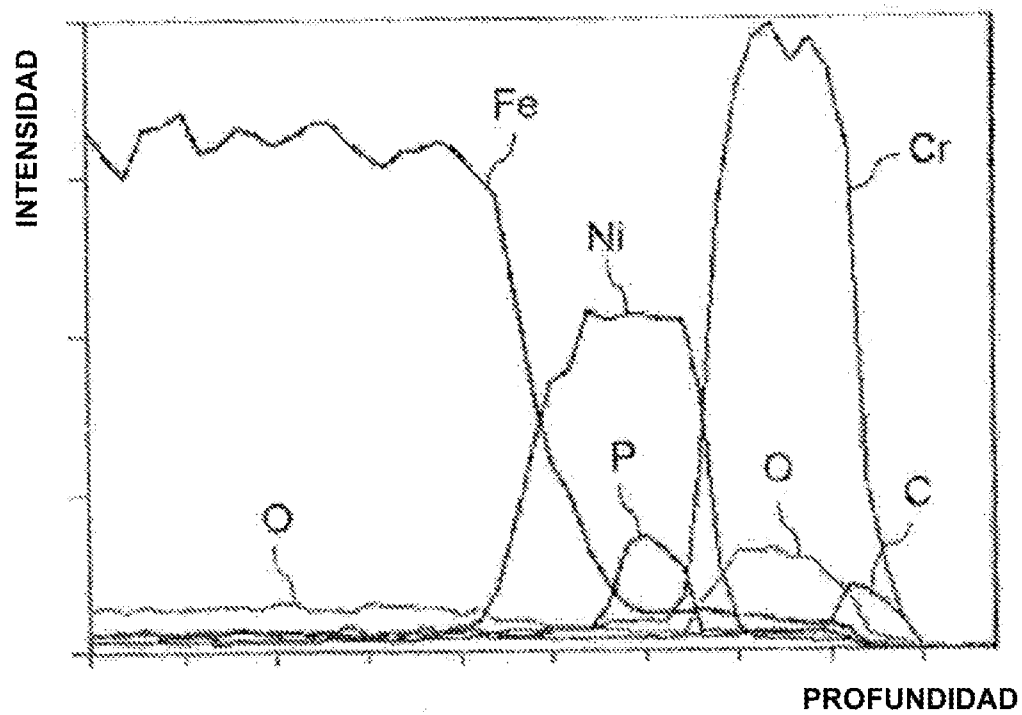


Fig. 5

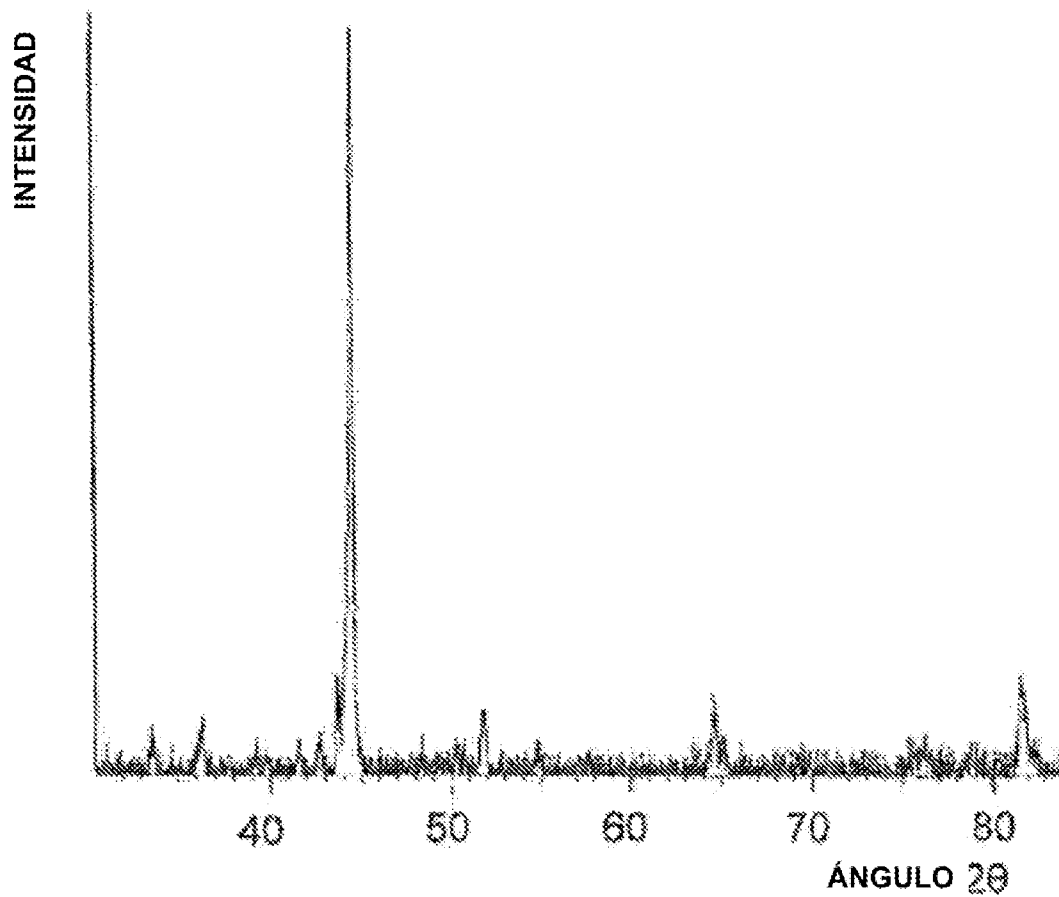


Fig. 6

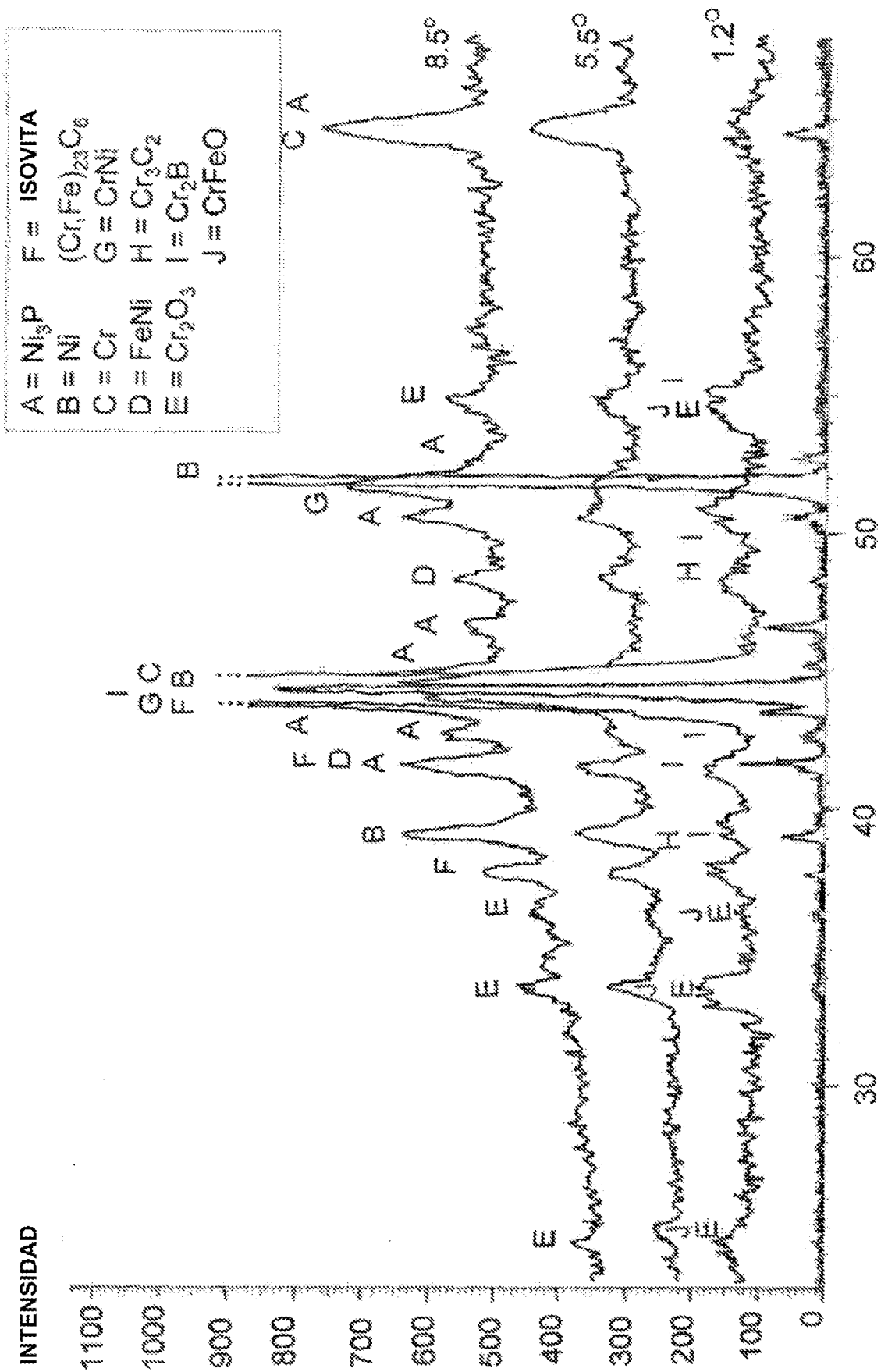


Fig. 7

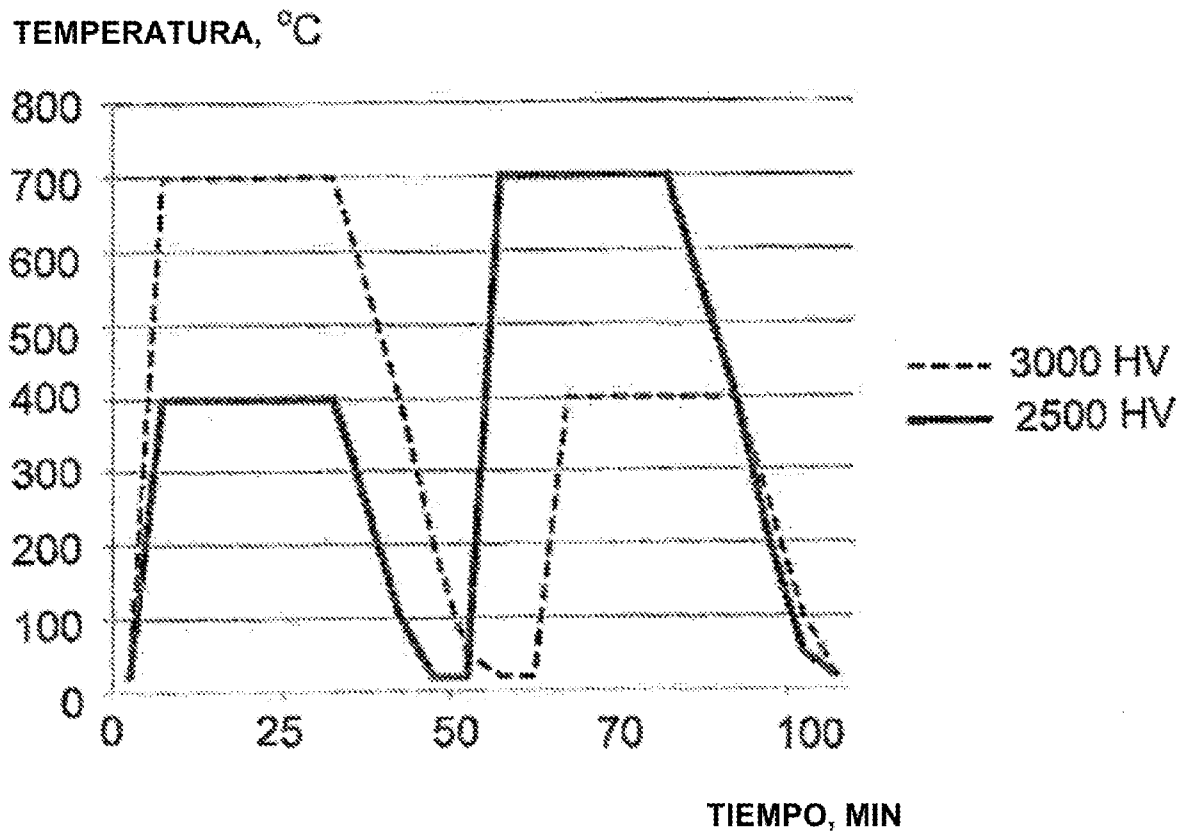


Fig. 8

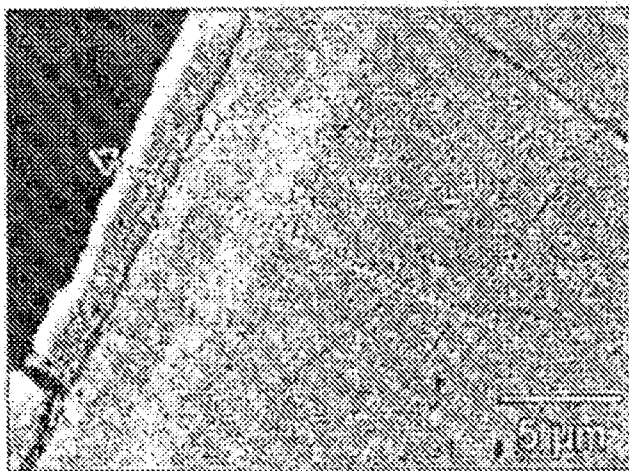
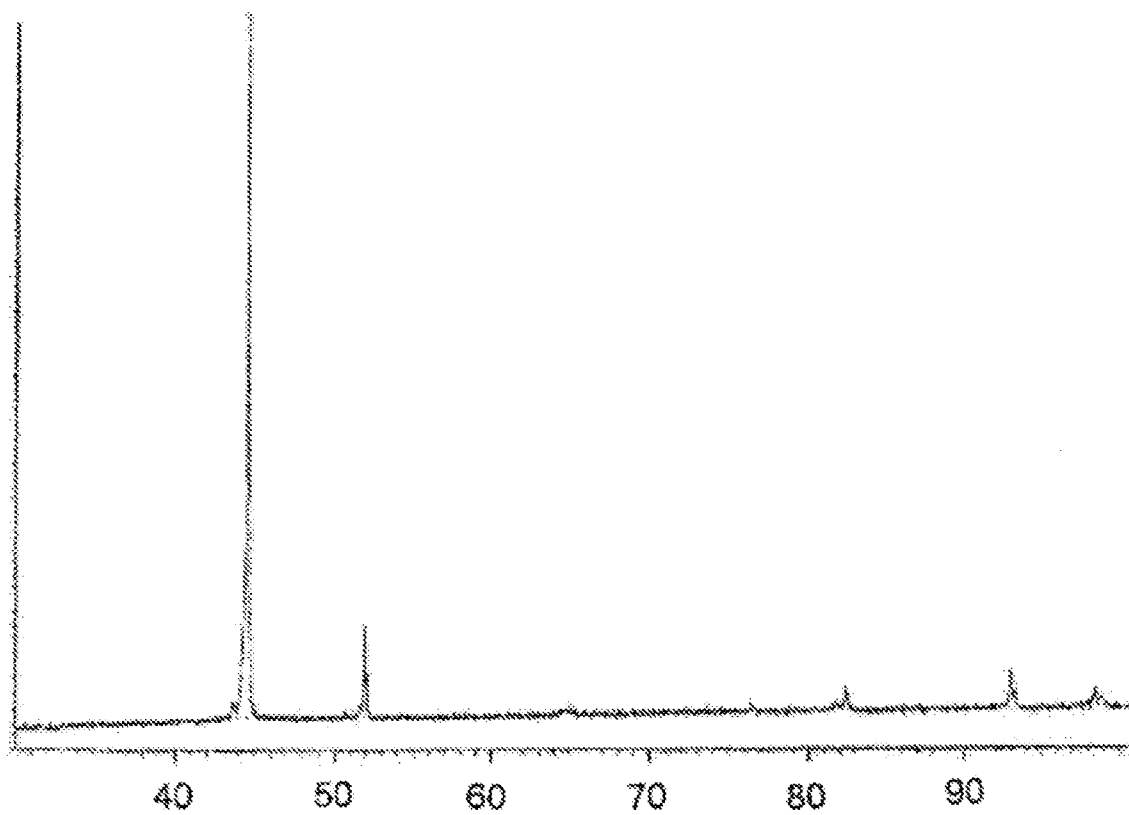


Fig. 9

INTENSIDAD



ÁNGULO 2θ

Fig. 10

COEFICIENTE DE FRICCIÓN

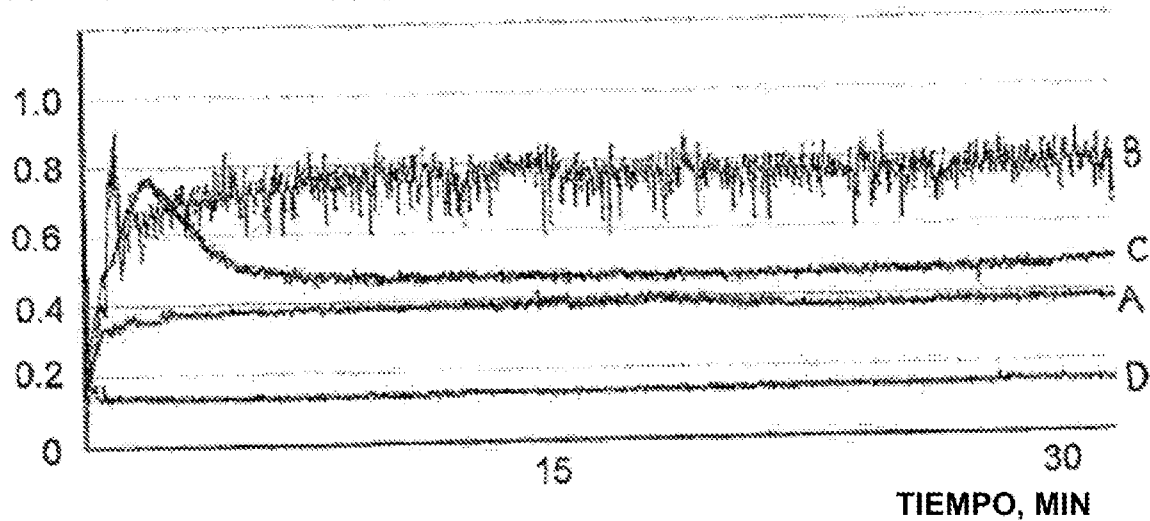


Fig. 11