

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 357 943**

51 Int. Cl.:

C23C 18/16 (2006.01)

C23C 18/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2003 E 03013706 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **24.09.2014 EP 1413646**

54

Título: **Procedimiento para la deposición de metales sin corriente**

30

Prioridad:

04.10.2002 DE 10246453

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
25.11.2015

73

Titular/es:

**ENTHONE INC. (100.0%)
350 FRONTAGE ROAD
WEST HAVEN, CONNECTICUT 06516, US**

72

Inventor/es:

**STARK, FRANZ-JOSEF;
HORSTHEMKE, HELMUT y
TREUNER, ULRICH**

74

Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 357 943 T5

DESCRIPCIÓN

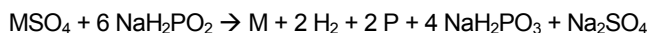
Procedimiento para la deposición de metales sin corriente

Esta invención se refiere a un electrolito para la deposición sin corriente de capas de níquel con tensiones internas de compresión que contienen una sal de base metálica, un reductor, un formador de complejos, un acelerador y un estabilizador.

Además de procedimientos electrolíticos para el recubrimiento de piezas de trabajo con una capa metálica son conocidos desde hace largo tiempo los llamados procedimientos de recubrimiento sin corriente externa o sin corriente (electroless plating). Por metalización sin corriente externa o también química debe entenderse una mejora química de superficies de casi todos los metales y muchos no conductores. Se diferencia en sus características químicas, físicas y mecánicas esencialmente de los revestimientos metálicos aplicados galvánicamente. Es ventajoso por ejemplo que la metalización química se realiza uniformemente en los orificios y asientos más profundos y además se produce un espesor de capa casi invariable y de contornos más precisos. Estos procedimientos se aplican con especial frecuencia para el recubrimiento de substratos no conductores, por ejemplo piezas de plástico, para hacerlas conductoras por ejemplo mediante una superficie metálica y/o conferirles una apariencia estética. Igualmente mediante tales procedimientos pueden mejorarse las propiedades del material de los substratos así tratados. Así, según el procedimiento puede por ejemplo mejorarse la resistencia a la corrosión, la dureza y/o la resistencia al desgaste.

El recubrimiento sin corriente con metales se basa en un proceso autocatalítico, de modo que este se denomina también recubrimiento autocatalítico. Para reducir en un procedimiento de recubrimiento semejante los iones metálicos (electrolitos) contenidos en el baño de deposición, debe añadirse a los electrolitos un correspondiente reductor que se autooxida durante la reacción. Además, frecuentemente también se incorporan otros componentes, como por ejemplo fósforo y/o metales adicionales, como cobre, etc., en el recubrimiento.

Así, en el caso de un baño metálico sin corriente mediante la utilización de hipofosfito como reductor se producen revestimientos metálicos con contenido de fósforo relativamente alto. La correspondiente ecuación de reacción para ello es como sigue:



Como la proporción de fósforo tiene una influencia esencial sobre propiedades de capa como por ejemplo dureza y resistencia a la corrosión, este se introduce selectivamente según el fin de uso del objeto recubierto. Así, por ejemplo, en revestimientos no magnéticos con máxima dureza se desea una proporción de fósforo de $\geq 10\%$ en peso. Además tales revestimientos de metal-fósforo depositados sin corriente tienen una mayor dureza y una mejor resistencia al desgaste que los revestimientos depositados electrolíticamente.

Sin embargo los baños que contienen hipofosfito para la deposición sin corriente de metales tiene sin embargo una tendencia a hacerse inestables durante la deposición, pues la concentración de los iones metálicos y de hipofosfito disminuye constantemente con el progreso de la metalización, mientras que la concentración de iones ortofosfito aumenta constantemente y se enriquecen los contraiones de los iones metálicos y de hipofosfito en forma de por ejemplo sulfato sódico. El electrolito, por consiguiente, se consume.

La vida útil de tales baños sin corriente está por lo tanto limitada, pues el electrolito solo puede utilizarse durante un número determinado de ciclos de recubrimiento con resultados de recubrimiento uniformes. La vejez de un baño se indica habitualmente por el Metal-Turn-Over (MTO, renovación del metal), siendo 1 MTO igual a la cantidad de metal depositado del baño. Esta corresponde a la concentración de los iones metálicos utilizada originalmente, referida respectivamente al volumen total del baño, en el baño. En los procedimientos conocidos hasta ahora en el estado de la técnica los productos de descomposición en el electrolito alcanzan tras aproximadamente 5 a 10 MTO una concentración tan alta que ya no puede garantizarse una alta velocidad de deposición así como una alta calidad invariable del metal depositado. El electrolito debe entonces o reemplazarse o regenerarse mediante adyuvantes adecuados.

El desecho necesario de los baños consumidos así como la nueva preparación necesaria de baños frescos conduce sin embargo inconvenientemente a altos costes y a una considerable carga medioambiental.

La regeneración de un electrolito para la deposición de níquel significa al menos la retirada de los iones ortofosfito que se forman como productos de reacción así como dado el caso una adición de iones metálicos y de hipofosfito. En procedimientos ya conocidos a este respecto se separan del baño los componentes perjudiciales, por ejemplo mediante adsorción en resinas intercambiadoras de iones o mediante procedimientos electrodiálisis. Tales procedimientos posibilitan ciertamente una vida útil de los baños considerablemente más larga, pero están asociados en su mayor parte por la compleja estructura, etc., a costes de funcionamiento muy elevados.

Otra forma menos costosa de la regeneración de baños para la deposición sin corriente de metales es la precipitación in situ y la separación de iones no deseados en forma de compuestos poco solubles así como la subsiguiente dosificación posterior de iones necesarios y consumidos en el transcurso del tiempo de permanencia en el baño. Como agentes de precipitación se consideran sin embargo mayoritariamente solo metales raros cuya adquisición es nuevamente muy cara.

5 Además, los componentes de estos aditivos disueltos que quedan en el baño pueden perjudicar la calidad del revestimiento metálico.

Además, son ya conocidos procedimientos en los que se impiden precipitaciones perturbadoras de ortofosfito metálico por adición de formadores de complejos y, por consiguiente, por reducción selectiva de la concentración de iones de níquel libres disueltos puede mejorarse notablemente la estabilidad de los baños. Así, en el pasado se propusieron los más distintos aditivos de baños, que sin embargo presentan todos el inconveniente de que no es posible una deposición uniforme, exenta de poros y adherente, de revestimientos de metal-fósforo a partir de tales baños con una velocidad de deposición económicamente justificable de 7 - 10 $\mu\text{m/h}$ y con tensiones internas de compresión con un contenido de fósforo del revestimiento de > 10% durante un tiempo prolongado. Habitualmente la vida útil o el tiempo de aplicación de tales baños se encuentra en 7 hasta como máximo 10 MTO, no utilizando aceleradores que contengan S^{2-} .

15 La invención se plantea el **objetivo** de especificar un electrolito para la deposición sin corriente a partir del cual puedan depositarse a una elevada velocidad de deposición durante un tiempo prolongado revestimientos de metal-fósforo uniformes, exentos de poros y fisuras, con propiedades de capa constantes y elevados contenidos de fósforo. Además debe proporcionarse un electrolito con alta estabilidad y vida útil que contenga formador de complejos y estabilizadores que sea eficaz en un amplio intervalo de volúmenes y que contribuya considerablemente al incremento de la velocidad de deposición así como a la prolongación de la vida útil del baño. Otro objetivo de la presente es proporcionar un procedimiento para la deposición sin corriente de níquel con tensión interna de compresión.

20 El objetivo se **consigue** conforme a la invención mediante un electrolito conforme a la reivindicación 1.

La publicación DE 40 05 088 da a conocer un baño de metalizado de níquel que contiene sacarina para la deposición sin corriente de capas de níquel uniformes ennegrecidas.

25 La publicación de patente US 3, 597, 267 da a conocer un electrolito que contiene acetato de níquel para la deposición sin corriente de níquel a una elevada velocidad de deposición.

Chen C-J y col. describen en "Internal stress and adhesión of amorphous Ni-Cu-P alloy on aluminium", Thin Solid Films, nº 1-2, Julio 2000, páginas 106-113, la deposición sin corriente de aleaciones de níquel-cobre-fósforo con tensión interna de compresión en un electrolito que contiene sulfato de níquel y sacarina.

30 Mediante los electrolitos conforme a la invención se eliminan los inconvenientes conocidos del estado de la técnica al proporcionar una novedosa composición del electrolito y de este modo se consiguen condiciones de deposición considerablemente mejores, con lo que se simplifica la realización y se desarrolla más económicamente. Esto se basa especialmente en la ventajosa composición de la invención. En especial mediante la utilización de sales metálicas cuyos aniones sean volátiles, preferiblemente acetatos metálicos, como sal de base del electrolito, puede prolongarse considerablemente la vida útil del electrolito con altas velocidades de deposición y capas depositadas uniformemente con propiedades de capa constantes.

35 El electrolito conforme a la invención se compone básicamente de una o varias sales de base metálicas del grupo compuesto por acetato de níquel, formiato de níquel, oxalato de níquel, nitratos de níquel, propionato de níquel, citrato de níquel y ascorbato de níquel, preferiblemente acetato metálico y un reductor, hipofosfito sódico. Además, al electrolito se le añaden distintos aditivos, como formadores de complejos, aceleradores y estabilizadores, que se utilizan ventajosamente en electrolitos ácidos para la deposición sin corriente de níquel. Como la velocidad de deposición en medio ácido es claramente mayor, al electrolito se le añade como formador de complejos preferiblemente un ácido. Se muestra como especialmente ventajosa la utilización de ácidos carboxílicos y/o ácidos policarboxílicos, pues esta por una parte produce una ventajosa solubilidad de las sales metálicas así como el control selectivo de los iones metálicos libres y por otra parte debido a su fuerza de ácido proporciona o facilita el ajuste del valor del pH necesario para el procedimiento. El valor del pH del electrolito se encuentra ventajosamente en el intervalo de 4,0 a 5,2. Además el metal disuelto se une formando complejos de forma especialmente ventajosa utilizando ácidos carboxílicos y/o ácidos policarboxílicos, sus sales y/o derivados, preferiblemente ácidos hidroxido(poli)carboxílicos, con especial preferencia ácido 2-hidroxi-propanoico y/o ácido propanodioico. Al mismo tiempo estos compuestos sirven como activadores y como tampón de pH y contribuyen esencialmente a la estabilidad del baño por sus ventajosas propiedades.

40 Se añade al electrolito como acelerador un heterociclo que contiene azufre. Como heterociclo que contiene azufre se utiliza sacarina, sus sales y/o derivados, con especial preferencia sacarina sódica. En contraposición a los

aceleradores basados en S^{2-} conocidos y utilizados habitualmente del estado de la técnica, la adición de sacarinato tampoco actúa negativamente a mayores concentraciones sobre la resistencia a la corrosión de las capas de metal depositadas.

5 Otro requisito importante para una deposición de capas metálicas rápida así como cualitativamente de alta calidad es la utilización de compuestos adecuados para la estabilización del electrolito. Para ello son conocidos en el estado de la técnica una serie de los más distintos estabilizadores. Como sin embargo la estabilidad del electrolito conforme a la invención se afecta decisivamente por la utilización de sales metálicas cuyos aniones son volátiles, los acetatos, formiatos, nitratos, oxalatos, propionato, citrato y ascorbato de los metales, con especial preferencia acetato metálico, ventajosamente se utilizan solo pequeñas cantidades de estabilizadores. Esto es por una parte más económico, por otra parte de este modo se evitan precipitaciones, etc., que pueden formarse por la adición de sustancias adicionales y con ello reducir considerablemente la vida útil del electrolito. Ventajosamente, al electrolito conforme a la invención solo se les añaden pequeñas cantidades de un estabilizador para contrarrestar una descomposición espontánea del baño de metalización. Estos pueden ser por ejemplo metales, compuestos halogenados y/o compuestos de azufre, como tioureas. A este respecto ha mostrado ser especialmente ventajosa la utilización de metales como estabilizadores. Se prefiere a este respecto el uso de plomo, bismuto, cinc y/o estaño, que se presentan con especial preferencia en forma de una sal cuyo anión contiene al menos un átomo de carbono. En el caso de estas sales se trata preferiblemente de una o varias de las sales del grupo compuesto por acetatos, formiatos, nitratos, oxalatos, propionatos, citratos y ascorbatos, con especial preferencia de acetatos.

20 Según que propiedades adicionales deban presentar las capas metálicas, se incluyen en la capa además de fósforo otros componentes, como por ejemplo metales adicionales, preferiblemente cobalto, y/o partículas finamente dispersas. Además, el electrolito conforme a la invención presenta menores cantidades de componentes adicionales, como por ejemplo sales, preferiblemente yoduro potásico.

En lo que respecta al objetivo anterior este objetivo se **consigue** mediante un procedimiento conforme a la reivindicación 10.

25 Utilizando el procedimiento conforme a la invención se mejora sorprendentemente la calidad del baño de metalización así como se prolonga considerablemente la vida útil. Esto tiene ventajosamente por consecuencia que utilizando el procedimiento conforme a la invención no solo se alcanzan altas velocidades de deposición, sino que además las capas de níquel conseguidas con el procedimiento son uniformes y cualitativamente de alta calidad, presentan una muy buena adherencia así como están continuamente exentas de poros y fisuras. Además, la metalización de la superficie sobre todo de sustratos complejos mejora. En especial es ventajoso que se depositan capas de níquel uniformes con tensiones internas de compresión a velocidad de deposición invariablemente elevada en el intervalo de al menos 7 a 14 $\mu\text{m/h}$, preferiblemente de 9 a 12 $\mu\text{m/h}$, con un rendimiento de al menos 14 a 22 MTO = 70 a 110 g de Ni/l.

35 Sorprendentemente, bajo las mismas condiciones de procedimiento es posible una deposición de capas de metal-fósforo de alta calidad con contenidos de fósforo mayores del 10%. De esto resulta la utilización ventajosa del procedimiento conforme a la invención en los más distintos campos. Por ejemplo, las capas metálicas resistentes a la corrosión depositadas conforme a la invención son adecuadas para el recubrimiento de llaves o cerraduras, válvulas, tuberías, etc. Debido a la elevada proporción de fósforo la capa es amagnética y adecuada por consiguiente sobresalientemente para el recubrimiento de enchufes y contactos así como carcasas para aparatos electrónicos, etc. Debido a la muy buena resistencia al desgaste, las capas producidas por el procedimiento conforme a la invención se utilizan preferiblemente en el sector de la construcción de máquinas para el recubrimiento de superficies de rodadura, acoplamientos, carcasas de bombas, etc.

40 Como ya se ha expuesto anteriormente, el procedimiento propuesto con la invención se caracteriza en especial por la composición del electrolito. Es por consiguiente de forma ventajosa económico y además filocológico respecto a los procedimientos convencionales. El electrolito conforme a la invención puede regenerarse por ejemplo mediante procedimientos electrodiálisis. En el uso de sales metálicas cuyos aniones son volátiles, el efecto de separación de la instalación de electrodiálisis se incrementa significativamente. A igual carga de sal en electrolitos que contienen iones ortofosfito pero exentos de iones sulfato, puede reducirse el número de las células electrolíticas para la separación de iones ortofosfito con igual rendimiento de separación.

45 Al comienzo del procedimiento se prepara el electrolito de base del electrolito conforme a la invención. Este contiene esencialmente la siguiente composición:

4 - 6 g/l	de iones de níquel
25 - 60 g/l	de reductor

25 - 70 g/l	de formador de complejos
1 - 25 g/l	de acelerador
0,1 - 2 mg/l	de estabilizador
0 - 3 g/l	de otros componentes

5 El intervalo de pH de un electrolito de base semejante se encuentra entre 4,0 y 5,0. Como ya se ha descrito anteriormente, como recipiente de metales se utilizan sales metálicas cuyos aniones son volátiles. Como sales metálicas cuyos aniones son volátiles se utilizan una o varias sales del grupo compuesto por acetatos metálicos, formiatos metálicos, nitratos metálicos, oxalatos metálicos, propionatos metálicos, citratos metálicos y ascorbatos metálicos, con especial preferencia exclusivamente acetato metálico. Como durante la reacción el valor del pH cae por la formación continua de iones H^+ y este debe mantenerse costosamente en el intervalo nominal con medios alcalinos, como hidróxido, carbonato, o como habitualmente preferiblemente con amoníaco, una ventaja esencial se encuentra en el uso único de sales metálicas cuyos aniones son volátiles y que proceden del grupo de los acetatos, formiatos, oxalatos, propionatos, citratos y ascorbatos. Esto se fundamenta en que en la deposición de capas de metal-fósforo se forman aniones de los acetatos, formiatos, nitratos, oxalatos, propionatos, citratos y ascorbatos, que reaccionan con los iones sodio del hipofosfito sódico dando sales de base de sodio. El electrolito conforme a la invención trabaja por consiguiente durante el procedimiento de deposición completo en un intervalo de pH de 4,0 a 5,2, preferiblemente de 4,3 a 4,8, sin que tengan que añadirse adicionalmente cantidades importantes de medios alcalinos. Mediante la extraordinariamente ventajosa autorregulación del pH puede prescindirse durante el procedimiento de un control del pH así como de aditivos alcalinos.

20 La concentración de partida de las sales de base metálicas se encuentra, referida a níquel, en 0,04 a 0,16 mol/l, preferiblemente en 0,048 a 0,105 mol/l, encontrándose el contenido de metal entre 0,068 y 0,102 mol/l, preferiblemente en 0,085 mol/l.

Como reductor se utiliza preferiblemente hipofosfito sódico con una concentración de partida de 25 a 65 g/l.

25 Como ya se ha explicado anteriormente, como formadores de complejos se utilizan ácidos carboxílicos y/o ácidos policarboxílicos, sus sales y/o derivados, preferiblemente ácidos hidroxipoli(carboxílicos), con especial preferencia ácido 2-hidroxipropanoico y/o ácido propanodioico. Mediante la utilización de estos compuestos el níquel disuelto se encuentra de manera especialmente ventajosa unido en forma de complejo, de modo que con una adición continua de tales formadores de complejos la velocidad de deposición puede mantenerse en un intervalo correspondiente de 7 a 14 $\mu\text{m/h}$, preferiblemente de 9 a 12 $\mu\text{m/h}$. La concentración de partida del formador de complejos en el electrolito de base se encuentra entre 25 y 70 g/l, preferiblemente entre 30 y 65 g/l.

30 La concentración de partida del acelerador, utilizándose sacarina, sus sales y/o derivados, con especial preferencia sacarina sódica, se encuentra en 2,5 a 22 g/l. Como estabilizadores se utilizan compuesto halogenado y/o compuesto de azufre, preferiblemente tiourea. Sin embargo es especialmente ventajosa la utilización de metales, preferiblemente plomo, bismuto, cinc y/o estaño, con especial preferencia en forma de sales cuyos aniones sean volátiles. Estas sales proceden preferiblemente del grupo compuesto por acetatos, formiatos, nitratos, oxalatos, propionatos, citratos y ascorbatos. De los metales utilizados como estabilizadores son muy especialmente preferidos los nitratos. Las concentraciones de partida de los estabilizadores se encuentran ventajosamente en 0,1 a 2 mg/l, preferiblemente en 0,3 a 1 mg/l.

Opcionalmente, al electrolito de base pueden añadirse además otros componentes, como por ejemplo yoduro potásico en una concentración de partida de 0 a 3 g/l.

40 En este electrolito de base se introducen los más distintos substratos y se galvanizan. Para favorecer la vida útil así como la estabilidad del electrolito, puede regenerarse éste durante el proceso de deposición mediante electrodiálisis y/o resinas de intercambio iónico. Igualmente pueden añadirse al electrolito durante el proceso de deposición soluciones complementarias (como se menciona a modo de ejemplo seguidamente). Estas soluciones complementarias se combinan para la regulación de los distintos contenidos de los componentes básicos y se añaden en distintas cantidades al electrolito.

Una primera solución complementaria comprende por ejemplo la siguiente composición:

500 - 580 g/l	de reductor
5 - 15 g/l	de formador de complejos
50 - 150 g/l	de tampón alcalino

11 - 20 mg/l de acelerador

0 - 3 g/l de otros componentes

5 En la fabricación y uso de la solución complementaria se utilizan ventajosamente las mismas sustancias que en el electrolito de base. De eso resulta otra ventaja muy importante del procedimiento conforme a la invención. Como todo el tiempo se utilizan las mismas sustancias y casi no hay impurezas ni precipitaciones, pueden añadirse incluso los compuestos del lavado nuevamente al electrolito. El procedimiento conforme a la invención presenta por consiguiente un circuito cerrado de sustancias que con ello hace el procedimiento más económico y más consciente del medio ambiente. El contenido de formador de complejos y el contenido de tampón alcalino se escoge de modo que incluyendo posibles pérdidas por arrastre del 40% como máximo se produzca un incremento sobre un contenido total del formador de complejos en el electrolito a 70 a 90 g/l.

10 Al mismo tiempo el contenido del acelerador en el electrolito se ajusta de modo que, por ejemplo en el caso de un electrolito de níquel usando sacarinato sódico como acelerador, por gramo de níquel depositado se complemente con entre 0,100 y 0,200 g, preferiblemente 0,150 g, teniéndose en cuenta a este respecto la proporción para pérdidas por arrastre. De este modo se garantiza un incremento simultáneo y continuo a 7,5 -15 g/l.

15 Como segunda solución complementaria puede utilizarse por ejemplo la siguiente composición:

10 - 50 g/l de formador de complejos

0,68 - 2,283 g/l de recipiente de metales

1 - 25 g/l de acelerador

40 - 80 mg/l de estabilizador

20 A este respecto el formador de complejos de la segunda solución complementaria puede ser el mismo que en la primera solución complementaria o según la necesidad otro. Así, por ejemplo, con un contenido de un ácido hidroxicarboxílico, por ejemplo ácido 2-hidroxi-propanoico, de 60 g/l puede utilizarse además un ácido hidroxicarboxílico, por ejemplo ácido propanodioico, en una cantidad de 0,5 g/l como segundo formador de complejos en el electrolito de base. Por medio de la dosificación mediante solución complementaria se eleva entonces el contenido del ácido propanodioico a alrededor de 25 0,005 a 0,015 g/g de níquel depositado, considerándose las pérdidas por arrastre. Mediante el incremento continuo del ácido propanodioico de 0,5 g/l a aprox. 1,2 g/l a 16 MTO equivalentes a 80 g/l de Ni/l se mantiene la velocidad de deposición en el intervalo indicado.

30 Con un planteamiento semejante así como con la solución complementaria correspondiente, se garantiza, cuando se usa sulfato metálico además de las sales metálicas descritas hasta ahora, una deposición de capas metálicas adherentes con tensiones internas de compresión de hasta un rendimiento de al menos 14 MTO. Si se usan solo sales de base metálicas cuyo anión posea al menos un átomo de carbono y que procedan preferiblemente del grupo de los acetatos, formiatos, oxalatos, propionatos, citratos y ascorbatos, la vida media del electrolito se incrementa sorprendentemente hasta 22 MTO. La ya mencionada tensión interna de compresión es a este respecto una propiedad de las capas extraordinariamente importante y muy deseable. Esta influye positivamente en la solitación a la flexión con fuerzas alternativas e incrementa 35 la ductilidad. Así, p.ej., en el caso del níquel se depositan capas metálicas de níquel con una ductilidad de > 0,5%. Igualmente, las tensiones internas de compresión actúan positivamente sobre la resistencia a la corrosión de las capas de metal-fósforo.

40 Además, al electrolito así como a las soluciones complementarias se les pueden añadir otros componentes, como por ejemplo metales adicionales, preferiblemente cobre, y/o partículas finamente dispersas, como por ejemplo partículas finamente dispersas de plástico termo o duroplástico que contenga flúor, que consiguen en las capas depositadas efectos adicionales de dureza, lubricación en seco y/o otras propiedades.

Para la exposición detallada de la invención se describe ahora a continuación una forma de realización preferida del electrolito conforme a la invención a la que sin embargo no queda limitada la invención.

Ejemplo 1:

Composición	Electrolito	Solución complementaria RA	Solución complementaria SA
Acetato de níquel- 4-hidrato (g/l)	12,5 - 25,5	/	200 - 212
Hipofosfito sódico (g/l)	30 - 50	515 - 565	/
Ácido hidroxicarboxílico (g/l)	32 - 55	/	25 - 35
Ácido hidroxipolicarboxílico (g/l)	0,5 - 5	/	/
Sacarina sódica (g/l)	2,5 - 22	12,5 - 15	/
Yoduro potásico (g/l)	0,1 - 2	1 - 2	/
Acetato de plomo (mg/l)	0,3 - 1	/	60 - 65
Amoniaco al 25% en peso (ml/l)	100 - 150		

5 Un electrolito semejante tiene un intervalo de pH autorregulador de 4,3 a 4,8 y posibilita velocidades de deposición de 8 a 12 $\mu\text{m/h}$. La tensión interna de las capas depositadas con él asciende a este respecto a -10 a -40 N/mm^2 . Con el uso de la composición de electrolito anterior se depositan capas de metal-fósforo con buenas propiedades invariables, sobre todo tensiones internas de compresión con un rendimiento de 22 MTO igual a 110 g de Ni/l.

10 Aumentando el intervalo de pH a 4,6 - 5,2 se depositan capas con tensiones internas de compresión de 0 a -15 N/mm^2 . El establecimiento de un 2º intervalo de pH conduce a un significativo incremento de la velocidad de deposición a 12 - 20 $\mu\text{m/h}$. El contenido de fósforo de estas capas se encuentra en 8 - 10% de P. Mediante otro aumento del intervalo de pH a 5,5 - 6,2 se depositan capas con tensiones internas de compresión de -5 a -30 N/mm^2 . El contenido de fósforo de estas capas se encuentra en 2 - 7% de P.

REIVINDICACIONES

1. Electrolito para la deposición de capas de níquel con tensiones internas de compresión que contiene una sal de base metálica, un reductor, un formador de complejos, un acelerador y un estabilizador, **caracterizado porque** este contiene como sal metálica, cuyos aniones son volátiles, al menos una sal del grupo compuesto por acetato de níquel, formiato de níquel, oxalato de níquel, nitratos de níquel, propionato de níquel, citrato de níquel y ascorbato de níquel en una concentración de partida de 0,01 a 0,30 mol/l y como reductor hipofosfito sódico, presentando este como formador de complejos ácidos carboxílicos y/o ácidos policarboxílicos, sus sales y/o derivados y presentando este como acelerador un heterociclo que contiene azufre seleccionado de sacarina, sus sales y/o derivados en una concentración entre 2,5 g/l y 22 g/l y como estabilizadores compuestos halogenados, compuestos de azufre y/o un metal del grupo compuesto por plomo, bismuto, cinc y estaño.
2. Electrolito conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** este presenta como otra sal de base metálica sulfato de níquel.
3. Electrolito conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** este presenta como otro componente metales y/o partículas finamente dispersas.
4. Electrolito conforme a la reivindicación 3, presentando este como otro componente cobre.
5. Electrolito conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** este presenta formadores de complejos con un contenido total de como máximo 70 g/l - 90 g/l.
6. Electrolito conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** este presenta como estabilizador un metal del grupo compuesto por plomo, bismuto, cinc y estaño en forma de una sal cuyos aniones son volátiles.
7. Electrolito conforme a la reivindicación 6, **caracterizado porque** este presenta como aniones de los estabilizadores al menos un anión del grupo compuesto por acetatos, formiatos, nitratos, oxalatos, propionatos, citratos y ascorbatos.
8. Electrolito conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** este presenta como componente adicional yoduro potásico.
9. Electrolito conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por**
- | | |
|------------------|--|
| 0,01 - 0,3 mol/l | de acetato metálico, |
| 30 a 50 g/l | de monohidrato de hipofosfito sódico, |
| 90 a 120 g/l | de ácido hidroxicarboxílico tamponado alcalinamente, |
| 0,5 a 10 g/l | de ácido hidroxipolicarboxílico, |
| 2,5 a 22 g/l | de sacarinato, |
| 0,1 a 2 g/l | de yoduro potásico y |
| 0,3 a 1,5 mg/l | de acetato de plomo. |
10. Procedimiento para la deposición sin corriente de capas de níquel con tensión interna de compresión a partir de un electrolito conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** en el transcurso de la realización del procedimiento se añade al electrolito una primera y una segunda solución complementaria, presentando la primera solución complementaria un reductor, un tampón alcalino, un formador de complejos y un acelerador y la segunda solución complementaria una sal de base de níquel, un formador de complejos, un acelerador y un estabilizador, utilizándose como reductor y formador de complejos en la primera solución complementaria las mismas sustancias que en el electrolito de base y siendo el formador de complejos en la segunda solución complementaria un formador de complejos distinto del formador de complejos de la primera solución complementaria.
11. Procedimiento conforme a la reivindicación 10, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo con un circuito cerrado de sustancias.
12. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** además se depositan

otros componentes del grupo compuesto por fósforo, metales adicionales y partículas finamente dispersas.

13. Procedimiento conforme a una o varias de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** se depositan capas de metal-fósforo con contenidos de fósforo > 10%.

5 14. Procedimiento conforme a una o varias de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** se depositan capas de metal-fósforo con contenidos de fósforo de 2 - 10%, ajustándose el valor del pH en el electrolito a un valor entre pH 4,6 y pH 6,2.

15. Procedimiento conforme a una o varias de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado porque** el contenido total del formador de complejos en el transcurso del procedimiento de deposición se mantiene entre 70 g/l - 90 g/l.

10 16. Procedimiento conforme a una o varias de las reivindicaciones 10 a 15, **caracterizado porque** el electrolito se regenera mediante electrodiálisis y/o resinas intercambiadoras de iones.