

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 944 135**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)

C25D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2015 PCT/EP2015/051469**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15110627**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2015 E 15701521 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2023 EP 3097222**

54 Título: **Baño de galvanizado que contiene cromo trivalente y proceso para depositar cromo**

30 Prioridad:

24.01.2014 EP 14152463

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

19.06.2023

73 Titular/es:

COVENTYA S.P.A. (100.0%)

Via 1 Maggio

22060 Carugo (CO), IT

72 Inventor/es:

DAL ZILIO, DIEGO y

SCHIAVON, GIANLUIGI

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 944 135 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

Baño de galvanizado que contiene cromo trivalente y proceso para depositar cromo

5 La presente invención se refiere a un baño de galvanizado para depositar cromo que comprende al menos una sal de cromo trivalente, al menos un agente formador de complejos, al menos una sal de halógeno y opcionalmente aditivos adicionales. Además, la invención se refiere a un proceso para depositar cromo sobre un sustrato usando el baño de galvanizado mencionado.

10 El cromado a partir de baños de protección con cromo trivalente se conoce desde hace años y muchos documentos de la técnica anterior mencionan la capacidad de obtener depósitos de cromo a partir de un baño de cromo trivalente.

15 A día de hoy se sabe que se pueden producir recubrimientos uniformes de cromo de un espesor entre 0,1 y 1 μm a partir de electrolitos de cromo trivalente. Estos espesores son muy adecuados para las llamadas aplicaciones *decorativas*.

20 Sin embargo, hay muchas aplicaciones en las que se requieren capas de cromo más gruesas, es decir, aplicaciones para una alta resistencia al desgaste y/o a la corrosión, como el baño de protección de cromo en accesorios sanitarios, en piezas de automóviles exteriores, pero también aplicaciones funcionales para el recubrimiento en varillas, pistones o componentes del tren de aterrizaje. Los espesores requeridos para estas aplicaciones están entre 0,1 y 300 μm .

25 En el documento US 4.804.446 se describe un proceso para electrodepositar recubrimientos blandos y duros de cromo. El baño incluye cloruro de cromo(III) como fuente de cromo, ácido cítrico para acomplejar el cromo, y un agente humectante, preferiblemente Triton X 100. También se añade bromuro para evitar la producción de cromo hexavalente en el ánodo. El pH del baño se mantiene a 4,0 y la temperatura a aproximadamente 35 °C. Además, el electrolito comprende además ácido bórico para hacer avanzar la cinética de reacción. Sin embargo, debido al potencial tóxico y peligroso del ácido bórico sería deseable evitar su presencia en el baño de galvanizado.

30 El documento WO 2009/046181 describe depósitos de aleaciones de cromo cristalinas nanogranulares o funcionales amorfas obtenidas a partir de un baño de cromo trivalente que contiene un ácido carboxílico y que comprende fuentes de azufre divalente y de carbono, nitrógeno y oxígeno que son los componentes de aleación. Los depósitos contienen de 0,05 a 20 % en peso de azufre, y los baños de electrodeposición usados para revestir estos depósitos contienen la(s) fuente(s) de azufre divalente en un intervalo de concentración de aproximadamente 0,0001 M y 0,05 M.

35 En el documento US 2013/0220819 se describe un proceso para producir un recubrimiento de cromo duro y denso a partir de un baño de protección de cromo trivalente. Los recubrimientos tienen valores de microdureza de entre 804 KHN hasta 1067 KHN. Estas propiedades se logran mediante el uso de un electrolito de cromo trivalente y un baño metálico de protección por impulsos con una forma de onda de ciclos dedicados. Debe observarse que el uso de corriente de impulsos para galvanizado de cromo duro en partes de superficie grandes y complejas requiere algunas modificaciones importantes del equipo de aplicación de baños de protección. Sin embargo, sería deseable no usar una corriente de impulsos para depositar las capas gruesas de cromo mencionadas.

40 El documento US 2007/227895 A1 se refiere a un depósito de cromo cristalino.

45 Varias publicaciones describen el uso y los efectos del impulso y la corriente inversa del impulso en el proceso de cromo trivalente para la aplicación de cromo duro.

50 La publicación Pulse and pulse reverse plating-Conceptual, advantages and applications, M.S. Chandrasekar, Malathy Pushpavanam Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi 630006, TN, India Electrochimica Acta 53 (2008) 3313-3322 es una revisión sobre técnicas de impulso e impulso inverso para electrodeposición en las que se informa de la electrodeposición por impulso (PED) de algunos metales y aleaciones. Se presentan los efectos del transporte de masa, parámetros eléctricos de impulso de doble capa y distribución de corriente sobre la rugosidad de la superficie y sobre la morfología. Las aplicaciones, ventajas y desventajas de las técnicas de PC y PRC se analizan junto con los aspectos teóricos y el mecanismo.

55 En Improving hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr-C films obtained from Cr(III) plating bath using pulsed electrodeposition, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 31 (2012) 281-283 se investigó el efecto de la electrodeposición pulsada sobre el tamaño, la composición, la dureza, el coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste de los nanocristales para los electrodepositos de Cr-C obtenidos a partir de un baño de cromo trivalente. Se mostró que los electrodepositos contenían aproximadamente 9 % de carbono. La electrodeposición pulsada no afecta significativamente al contenido de carbono. Al mismo tiempo, un aumento en la duración del tiempo de inactividad conduce a una disminución en el tamaño de los nanocristales. Los parámetros de dureza y desgaste de los electrodepositos pueden mejorarse suficientemente cuando se usa corriente pulsada. Por ejemplo, en $t_{\text{on}} = t_{\text{off}} = 1$ s, la dureza alcanza los valores de $\sim 1200 \div 1300$ HV (mientras que está cerca de $850 \div 950$ HV en una electrólisis de estado estacionario).

Aunque existen varias publicaciones sobre la deposición de cromo trivalente, todavía existe la necesidad de un sistema comercial que permita chapar depósitos de cromo gruesos consistentes de espesores entre 0,1 y 300 μm , que sean densos y uniformes, y que muestren propiedades de resistencia a la corrosión, dureza y desgaste equivalentes a un depósito hecho de un electrolito a base de CrO_3 .

5 Por lo tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar un baño de galvanizado que proporcione capas de cromo con una estructura densa y uniforme de un espesor que haga que las capas sean utilizables para una alta resistencia al desgaste y/o a la corrosión.

10 Este objeto se ha resuelto mediante el baño de galvanizado con las características de la reivindicación 1 y el procedimiento para depositar capas de cromo con las características de la reivindicación 10.

Según la presente invención, se proporciona un baño de galvanizado para depositar cromo según la reivindicación 1.

15 Se encontró sorprendentemente que con las capas de baño de galvanizado de la invención se pueden proporcionar capas con una estructura densa y uniforme. Como las capas están provistas de un espesor de 10 a 400 μm , las capas se pueden usar para aplicaciones de alta resistencia al desgaste y/o a la corrosión.

20 La sal de cromo trivalente se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en sulfato de cromo(III), en forma ácida o alcalina, cloruro de cromo(III), carbonato de cromo(III), metanosulfonato de cromo(III), sulfato de cromo(III) y potasio y mezclas de los mismos.

Se prefiere que la sal de cromo trivalente esté presente en una cantidad de 120 a 160 g/L.

25 Un inconveniente importante asociado con los electrolitos descritos en la técnica anterior se refiere a la acumulación del contraión de la sal de cromo trivalente.

30 El consumo de Cr(III) en tales baños puede ser muy alto, en particular si los espesores objetivo están en el intervalo superior $> 10 \mu\text{m}$. El contraión asociado con el catión de cromo trivalente se acumulará entonces en el electrolito y creará algunos inconvenientes como el aumento de la densidad del baño y los riesgos de precipitación. El contenido seco del baño puede aumentar hasta un punto en el que es imposible una disolución adicional de sales de cromo trivalentes debido al límite de solubilidad.

35 Por lo tanto, una realización preferida de la presente invención es seleccionar un contraión para la sal de cromo trivalente que contiene un anión "temporal", es decir, consumible electrolíticamente, que no se acumulará en el electrolito en la misma medida que los aniones "permanentes" (como el sulfato).

40 El baño de galvanizado de la invención comprende preferiblemente un formador de aleación seleccionado del grupo que consiste en vanadio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, molibdeno, tungsteno e indio. Los componentes orgánicos del baño y el amoníaco son fuentes de carbono, nitrógeno y oxígeno absorbidos por la aleación durante su deposición. La urea como aditivo también es particularmente eficaz. El baño de galvanizado comprende amoníaco en una concentración molar que es menor que la concentración molar del al menos un agente formador de complejos seleccionado de ácidos carboxílicos y sales de carboxilato.

45 La presencia de sales de metales no codepositados en la aleación, como aluminio y/o galio, también es ventajosa debido a la formación de complejos de metales mixtos con cromo(III) en el baño que influyen en la cinética y el mecanismo de la deposición. Sin embargo, el baño de galvanizado también puede estar exento de dichas sales de metales (por ejemplo, exento de sales de aluminio).

50 Según la presente invención, el agente formador de complejos se selecciona del grupo que consiste en ácidos carboxílicos y sales de carboxilato, preferiblemente ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido glucónico, glicina, ácido aspártico, ácido glutámico y mezclas de los mismos, o sus sales y mezclas de los mismos.

55 El agente formador de complejos está presente preferiblemente en una cantidad de 100 a 300 g/L, más preferiblemente de 150 a 250 g/L. La relación molar del al menos un agente formador de complejos seleccionado de ácidos carboxílicos y sales de carboxilato a la sal de cromo trivalente es de 10:1 a 15:1, preferiblemente de 10:1 a 13:1, lo que permite efectuar el baño en el intervalo de pH mencionado y asegura la deposición de cromo y no cromita.

60 La sal de halógeno presente en el baño de galvanizado actúa como un supresor para la generación de cromo hexavalente en el baño. La sal de halógeno se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en bromuro, cloruro, yoduro, sales de fluoruro y mezclas de los mismos. Son más preferidas las sales bromuro, en particular bromuro potásico, bromuro sódico, bromuro amónico y mezclas de los mismos. La sal de halógeno está presente preferiblemente en una cantidad de 5 a 50 g/L.

65

Los aditivos del baño de galvanizado pueden seleccionarse del grupo que consiste en abrillantadores, tales como una poliamina o una mezcla de poliaminas que incluyen compuestos de amonio cuaternario (que son los agentes abrillantadores preferidos para la aplicación como los citados en la patente US 7964083) y agentes humectantes como tensioactivos de carga eléctrica neutra, catiónicos y anfóteros.

Se prefiere particularmente que el baño de galvanizado esté (prácticamente) exento de iones cloruro y/o (prácticamente) exento de iones aluminio, pero el baño puede contener fluoruro que - como al menos un agente formador de complejos adicional (ligando) y/o como al menos una sal de halógeno adicional - ayuda en el intercambio de ligandos de los complejos de cromo(III) en el baño.

Según la invención, también se proporciona un procedimiento para depositar cromo sobre un sustrato que incluye las siguientes etapas:

- proporcionar el baño de galvanizado descrito anteriormente,
- sumergir un sustrato en el baño de galvanizado y
- aplicar una corriente eléctrica para depositar el cromo sobre el sustrato.

La temperatura durante la deposición es preferiblemente de 20 a 60 °C, más preferiblemente de 30 a 50 °C.

El baño de galvanizado puede estar separado del ánodo por una membrana, preferiblemente por una membrana de intercambio aniónico o catiónico o una membrana porosa, más preferiblemente por una membrana de intercambio catiónico. Una membrana de intercambio catiónico tiene la ventaja de que se evita la migración de sulfato en el catolito.

Los ánodos utilizados para realizar el depósito estarán hechos de un material insoluble como el grafito o materiales de óxidos mixtos como el titanio cubiertos con óxidos de tantalio e iridio.

En una realización específica de la invención, los ánodos pueden estar rodeados por un material apropiado que define un anolito y un catolito para evitar que ciertos componentes del baño de galvanizado entren en contacto con el ánodo y para mantener en confinamiento productos de descomposición por oxidación indeseables.

Especies indeseables son, por ejemplo, Cr(VI) que se origina a partir de la oxidación anódica de Cr(III), pero también los productos de la oxidación de los agentes formadores de complejos en el ánodo.

Otra ventaja relacionada con el uso de un material de barrera para aislar la región anódica del baño es evitar la acumulación de especies que no están electrodepositadas y se acumularán en el catolito como sulfato, por ejemplo, tras la reposición con sulfato de cromo(III).

Las barreras pueden ser cualquier material seleccionado de la clase de membranas de intercambio iónico. Pueden ser membranas de intercambio aniónico, por ejemplo, el material Sybron IONAC MA 3470. También se pueden usar membranas de intercambio catiónico, por ejemplo, membranas Nafion de (Du Pont). Una membrana de intercambio catiónico preferida es la membrana N424. Además, las membranas porosas, por ejemplo, como se describe en el documento EP 1 702 090, también se pueden considerar como materiales apropiados para definir un compartimento anódico separado del resto del electrolito.

El compartimento anódico puede llenarse con cualquier sustancia conductora compatible con el electrolito. Puede ser ácido o alcalino. Debido al ligero pH ácido del catolito original, también se preferirá un pH ácido para el anolito. Se pueden emplear ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido cítrico, pero también ácidos minerales como H₂SO₄, H₃PO₄. También se puede usar una solución líquida de sulfato de cromo(III) como anolito. Alternativamente, se puede usar hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio o cualquier tipo de solución alcalina exenta de propiedades CMR como anolito en el procedimiento de la invención.

La corriente aplicada en el electrolito puede ser una corriente continua o alternativamente una corriente pulsada. El uso de una secuencia de corriente pulsada proporciona la capacidad de depositar depósitos que son menos sensibles a la formación de grietas debido a la acumulación de hidrógeno en la interfaz.

La secuencia pulsada puede estar compuesta por una fase catódica seguida de una T off para ayudar a la eliminación de hidrógeno de la interfaz o, finalmente, se puede imponer una fase anódica para oxidar el hidrógeno en la interfaz.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante las siguientes figuras y ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a estas realizaciones específicas.

La Figura 1 muestra una ilustración esquemática de la configuración anódica según una realización de la presente invención.

La Figura 2 muestra un diagrama que ilustra el desarrollo de la concentración de sulfato para diferentes sistemas de galvanizado.

La realización de la invención 1 ilustrada en la Figura 1 usa un anolito 7 que puede servir como depósito de iones Cr(III). Se usa una solución de una sal de cromo trivalente tal como sulfato de cromo o cualquier otra sal de cromo que comprende 10-50 g/L de cromo trivalente y 30-140 g/L de aniones sulfato u otros aniones como componente del anolito 7 en la Figura 1. La membrana de intercambio iónico 3 puede incluirse en o unirse a un portador 2 y preferiblemente se seleccionará como una membrana de intercambio catiónico como Nation N424 mencionada anteriormente. El cátodo 5 está compuesto por el electrolito de cromo trivalente de la invención como se describe en el siguiente Ejemplo 2. El ánodo 6 está hecho de material de grafito. Una parte de muestra que se va a metalizar se coloca como cátodo 4. La reposición de la sal de cromo en forma de sulfato de cromo(III) se lleva a cabo en el anolito.

En la Figura 2, el diagrama demuestra la dependencia del tiempo de la concentración de sulfato en diferentes sistemas de galvanizado. Mientras que la concentración de sulfato para el sistema de galvanizado basado en un baño con sulfato de Cr(III) y sin una membrana aumenta rápidamente, las concentraciones para la primera realización según la presente invención usando un anión "temporal" y para la segunda realización según la presente invención usando una separación de membrana permanecen sustancialmente constantes durante el período de medición.

La Tabla 1 muestra las composiciones de los baños de galvanizado de los Ejemplos 1-4 de la invención y de un ejemplo de referencia basado en Cr(VI) junto con los parámetros de operación para cada baño de galvanizado.

Tabla 1

	Ejemplo de referencia	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
CrO ₃	300 g/L				
H ₂ SO ₄	3,5 g/L				
Catalizador orgánico	50 mL/L				
Sulfato de cromo básico		140 g/l (0,46 M)	140 g/l (0,46 M)	140 g/l (0,46 M)	140 g/l (0,46 M)
Ácido fórmico		250 g/L (5,43 M)	250 g/L (5,43 M)	250 g/L (5,43 M)	250 g/L (5,43 M)
NH ₃		90 g/L (5,3 M)	90 g/L (5,3 M)	90 g/L (5,3 M)	90 g/L (5,3 M)
KBr		10 g/L (0,085 M)	10 g/L (0,085 M)	10 g/L (0,085 M)	10 g/L (0,085 M)
PEG 400		0,5 g/L	0,5 g/L	0,5 g/L	0,5 g/L
Compuesto de amonio cuaternario		1 g/L	1 g/L	1 g/L	1 g/L
Parámetros de funcionamiento					
Temperatura	50 °C	35-45 °C	35-45 °C	35-45 °C	35-45 °C
Densidad de corriente	50A/dm ² DC	50A/dm ² DC	50A/dm ² PRC		
pH	-	5-5,5	5-5,5	5-5,5	5-5,5
Ciclo de trabajo catódico			96 %	96 %	96 %
Frecuencia			6,5 Hz	6,5 Hz	6,5 Hz
Inducción magnética				300 °C- 2 s	500 °C- 2 s

DC: Corriente directa

PRC: Corriente inversa de impulsos

Las propiedades resultantes de los depósitos obtenidos de los baños de galvanizado en la Tabla 1 se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo de referencia	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Espesor (µm)	130 µm	130 µm	130 µm	130 µm	130 µm

ES 2 944 135 T3

	Ejemplo de referencia	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	
5	Dureza (HV)	1000-1200	750-800	800-900	1100-1200	1900-2100
	Adherencia por Chiselling UNI EN ISO 2819	Excelente	Pobre	Buena	Excelente	Excelente
10	Eficiencia catódica	25-30 %	12-15 % en Cr(III)			
	Cristalinidad	Cristalino	Amorfo	Amorfo	Cristalino	Cristalino
15	Composición química (mediante XPS)	Cr>99	Cr=92,5-95 % p	Cr=92,5-95 % p	Cr=92,5-95 % p	Cr=92,5-95 % p
			C= 2-3 % p			
			O= 3-4 % p			
20			N=0,1-0,5 % p	N=0,1-0,5 % p	N=0,1-0,5 % p	N=0,1-0,5 % p

REIVINDICACIONES

1. Baño de galvanizado para depositar cromo o aleaciones de cromo que comprende:
 - a) de 100 a 400 g/L de al menos una sal de cromo trivalente,
 - b) de 100 a 400 g/L de al menos un agente formador de complejos, en donde el agente formador de complejos se selecciona del grupo que consiste en ácidos carboxílicos y sales de carboxilato,
 - c) de 1 a 50 g/l de al menos una sal de halógeno,
 - d) de 0 a 10 g/L de aditivos,
 en donde el baño de galvanizado tiene un pH de 4 a 7 y está prácticamente exento de compuestos de azufre divalentes y ácido bórico, sus sales y/o derivados y en donde la relación molar del al menos un agente formador de complejos seleccionado de ácidos carboxílicos y sales de carboxilato a la sal de cromo trivalente es de 10:1 a 15:1; y en donde el baño de galvanizado comprende además amoniaco en una concentración molar que es menor que la concentración molar del al menos un agente formador de complejos seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos y sales de carboxilato.
2. Baño de galvanizado de la reivindicación 1, en donde la sal de cromo trivalente se selecciona del grupo que consiste en sulfato de cromo(III), en forma ácida o alcalina, cloruro de cromo(III), carbonato de cromo(III), metanosulfonato de cromo(III), sulfato de cromo(III) y potasio y mezclas de los mismos.
3. Baño de galvanizado de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la sal de cromo trivalente está presente en una cantidad de 120 a 160 g/L.
4. Baño de galvanizado de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el baño de galvanizado comprende un formador de aleación seleccionado del grupo que consiste en vanadio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, molibdeno y tungsteno y mezclas de los mismos.
5. Baño de galvanizado de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente formador de complejos se selecciona del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido glucónico, glicina, ácido aspártico, ácido malónico, ácido succínico, mezclas de los mismos y sus sales y mezclas de los mismos.
6. Baño de galvanizado de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente formador de complejos está presente en una cantidad de 100 a 300 g/L, preferiblemente de 150 a 250 g/L y/o la relación molar del al menos un agente formador de complejos seleccionado de ácidos carboxílicos y sales de carboxilato a la sal de cromo trivalente es de 10:1 a 13:1.
7. Baño de galvanizado de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la sal de halógeno se selecciona del grupo que consiste en bromuro, cloruro, yoduro, sales de fluoruro, más preferiblemente bromuro de potasio, bromuro de sodio, bromuro de amonio y mezclas de los mismos y/o en donde la sal de halógeno está presente en una cantidad de 5 a 50 g/L.
8. Baño de galvanizado de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los aditivos se seleccionan del grupo que consiste en abrillantadores, tales como una poliamina o una mezcla de poliaminas, incluidos compuestos de amonio cuaternario, y agentes humectantes, como tensioactivos con carga eléctrica neutra, catiónicos y anfóteros.
9. Baño de galvanizado de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el baño de galvanizado está prácticamente exento de iones cloruro y/o prácticamente exento de iones aluminio.
10. Proceso para depositar cromo sobre un sustrato que incluye las siguientes etapas:
 - proporcionar un baño de galvanizado de cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
 - sumergir un sustrato en el baño de galvanizado y
 - aplicar una corriente eléctrica para depositar el cromo trivalente sobre el sustrato.
11. Proceso de la reivindicación 10, en donde el baño de galvanizado está separado del ánodo por una membrana, preferiblemente una membrana de intercambio aniónico o catiónico o una membrana porosa, más preferiblemente una membrana de intercambio catiónico, que define un anolito y un catolito.
12. Proceso de la reivindicación 11, en donde el anolito comprende sulfato de cromo (III).

Figura 1

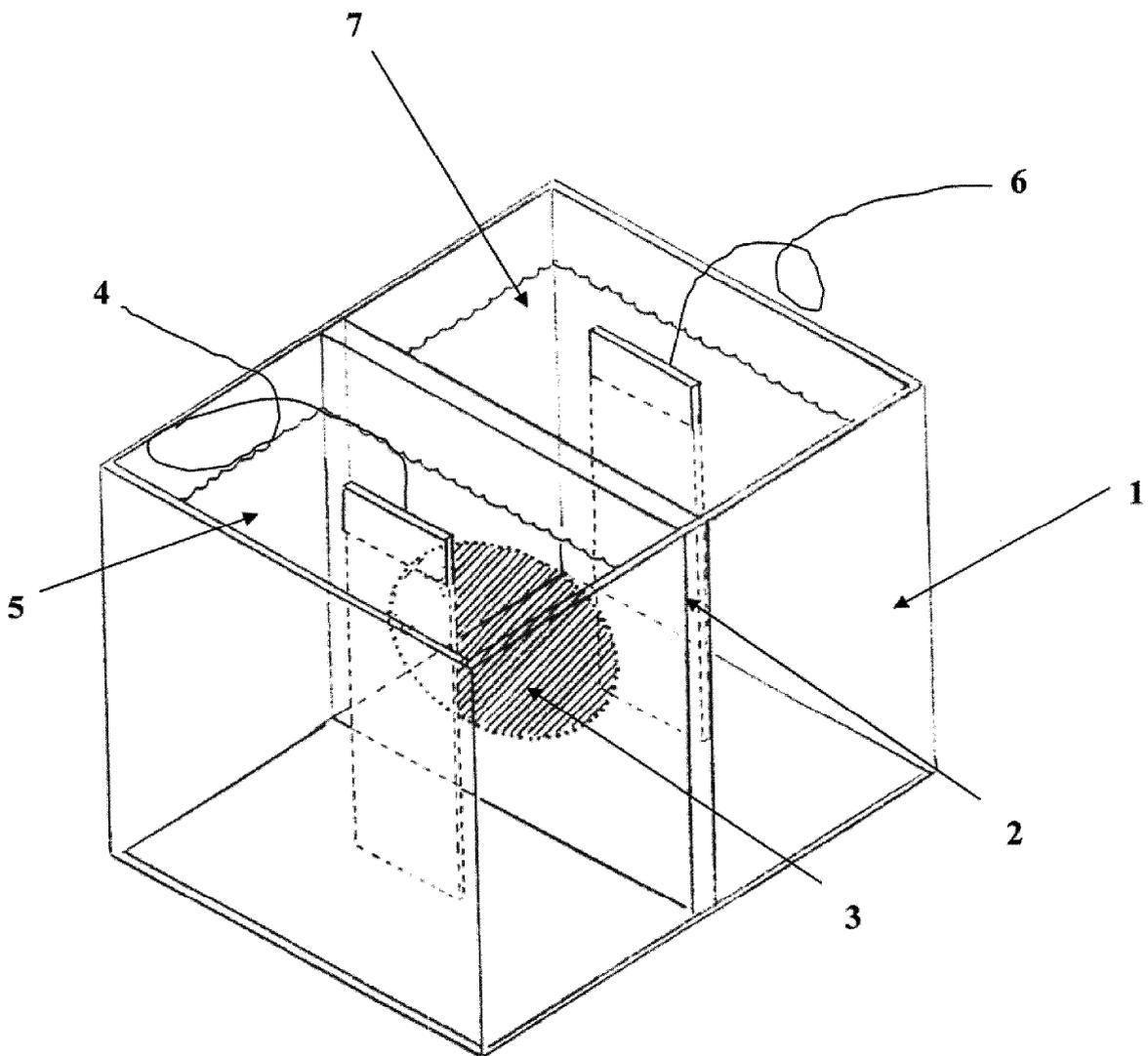


Figura 2

