

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 940 623**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)

C25D 5/00 (2006.01)

C25D 17/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2018 PCT/EP2018/058591**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2018 WO18185154**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2018 E 18714275 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2022 EP 3607116**

54 Título: **Método para depositar electrolíticamente una capa de cromo o aleación de cromo sobre al menos un sustrato**

30 Prioridad:

04.04.2017 EP 17164736

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

09.05.2023

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
(100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**WALTER, ANKE;
YEVTUSHENKO, OLEKSANDRA y
PAULIG, FRANZISKA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 940 623 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

Método para depositar electrolíticamente una capa de cromo o aleación de cromo sobre al menos un sustrato

5 Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un método para depositar electrolíticamente una capa de cromo o aleación de cromo sobre al menos un sustrato. En particular, la presente invención se refiere a capas de cromo funcional, también denominadas a menudo capas de cromo duro.

10 Antecedentes de la Invención

Las capas de cromo funcional suelen tener un espesor medio de capa mucho mayor (desde al menos 1 µm hasta varios cientos de micrómetros) en comparación con las capas de cromo decorativas (normalmente por debajo de 1 µm) y se caracterizan por una excelente dureza y resistencia al desgaste.

15 Durante las últimas décadas, los métodos de deposición de cromo que se basan en cromo hexavalente se reemplazan cada vez más por métodos de deposición que se basan en cromo trivalente. Estos métodos basados en cromo trivalente son mucho más respetuosos con la salud y el medio ambiente.

20 El cromo hexavalente es un contaminante grave en los métodos de deposición que se basan en el cromo trivalente y normalmente se forma en el ánodo a partir de iones de cromo trivalente en una reacción electroquímica no deseada. Es crucial suprimir al menos en la mayor medida posible la formación de tal cromo hexavalente o incluso prevenirla. Si se acumula cromo hexavalente en un baño de deposición respectivo, la calidad de la capa de cromo depositada se reduce significativamente y eventualmente todo el método de deposición se detiene si se excede una concentración crítica. Por ejemplo, una cantidad total de 1 g/l de cromo hexavalente en un baño de deposición de cromo trivalente es en la mayoría de los casos suficiente para arruinar por completo un baño de deposición y, por lo tanto, es inaceptable.

25 Históricamente, ha habido varios enfoques para este problema: en algunos baños de deposición, se han usado iones de bromuro como supresores para catalizar la oxidación anódica de especies químicas, tales como una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, en lugar de la oxidación de cromo trivalente a cromo hexavalente.

30 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 4.477.315 A describe una gran variedad de agentes reductores en una cantidad eficaz para mantener la concentración de iones de cromo hexavalente formados en el baño a un nivel en el que todavía se obtiene una deposición de cromo satisfactoria. Sin embargo, el Documento de Patente US 315 se refiere principalmente a aplicaciones decorativas.

Otros enfoques usan una membrana o diafragma para separar el ánodo del cátodo y evitar que los iones de cromo trivalente entren en contacto con el ánodo.

40 El Documento de Patente de Número WO 2015/110627 A1 se refiere a un baño de galvanización para depositar cromo y a un proceso para depositar cromo sobre un sustrato usando dicho baño de galvanización. Además, se describe que el baño de galvanización está separado del ánodo por una membrana, preferiblemente por una membrana de intercambio anódico o catiónico.

45 Sin embargo, el uso de membranas o diafragmas también presenta desventajas significativas. Con mucha frecuencia, tales membranas son muy susceptibles a las altas corrientes y, a menudo, muestran quemaduras y daños graves después de un cierto intervalo de tiempo de uso del baño. Además, una configuración de cromado que comprende una membrana o diafragma de este tipo es normalmente más sofisticada de controlar, exige mayores costes y requiere un mayor grado de mantenimiento.

50 El Documento de Patente Europea de Número EP 3 106 544 A2 describe un método de cromado con cromo trivalente en continuo y se refiere a una disolución de cromo trivalente con fines decorativos. La disolución contiene ácido bórico, tiene un pH en el intervalo de 3,4 a 4,0 y usa una relación específica de ánodo a cátodo. La densidad de corriente aplicada está en el intervalo de 4 A/dm² a 12 A/dm².

55 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2.748.069 se refiere a una disolución de galvanización de cromo, que permite obtener muy rápidamente un recubrimiento de cromo de muy buenas propiedades físicas y mecánicas. La disolución de galvanización de cromo se puede usar para métodos especiales de electrolisis, tales como los conocidos como galvanización por puntos, por obturación o por lápiz. En tales métodos especiales, el sustrato normalmente no se sumerge en una disolución de galvanización respectiva.

60 El Documento de Patente de Número RU 2139369 C1 se refiere a un método de cromado electroquímico de metales y sus aleaciones.

65

Objetivo de la presente Invención

El objetivo de la presente invención fue proporcionar un método de depósito para capas de cromo funcional, que sea menos susceptible o propenso a la presencia de pequeñas cantidades de cromo hexavalente no deseado, permitiendo así un amplio intervalo de operación. En particular, se desea que el método dependa menos de la presencia de supresores químicos tales como iones bromuro como el único factor supresor. Además, el método debe ser robusto, simple, ambientalmente más aceptable y rentable.

Sumario de la Invención

Este objetivo se resuelve mediante un método para depositar electrolíticamente una capa de cromo o aleación de cromo según la reivindicación 1.

Breve descripción de la figura

En la Figura 1, se representa un diagrama de eficiencia de corriente catódica (CCE, por sus siglas en inglés), en donde en el eje x se muestra el uso del baño en Ah/l y en el eje y la eficiencia de la corriente catódica. En la gráfica se representan cuatro escenarios de galvanizado (A, B, C y D). Para obtener más detalles, consulte la sección "Ejemplos" dada a continuación en el texto.

Descripción detallada de la Invención

Los Experimentos propios han demostrado que una densidad de corriente anódica total de 6 A/dm² o más y una densidad de corriente catódica total de 18 A/dm² o más estabiliza significativamente el método en su conjunto y suprime significativamente la formación de cromo hexavalente a largo plazo (véanse los Ejemplos dados a continuación en el texto). Dado que los iones de cromo trivalente están en contacto con al menos un ánodo, no se necesita una membrana o un diafragma para separar los iones de cromo trivalente del ánodo. En otras palabras, en el método de la presente invención no se usan medios de separación para separar los iones de cromo trivalente en el baño de deposición del ánodo. Esto reduce los costos, el esfuerzo de mantenimiento y permite una operación simplificada del método de deposición.

En el contexto de la presente invención, el término "al menos uno" denota (y es intercambiable con) "uno, dos, tres o más de tres". Además, "cromo trivalente" se refiere al cromo con el número de oxidación +3. El término "iones de cromo trivalente" se refiere a iones Cr³⁺ en forma libre o compleja. Asimismo, "cromo hexavalente" se refiere al cromo con el número de oxidación +6 y los compuestos relacionados que incluyen iones que contienen cromo hexavalente.

El término "no comprende" indica que los compuestos respectivos no se añaden intencionadamente al baño de deposición acuosa, tales como compuestos que contienen boro, en particular el ácido bórico no está contenido en el baño de deposición. En otras palabras, el baño de deposición acuosa está sustancialmente libre de tales compuestos. Esto no excluye que tales compuestos sean arrastrados como impurezas de otros productos químicos (preferiblemente en una cantidad total de menos de 10 mg/l, basado en el volumen total del baño de deposición). Sin embargo, típicamente la cantidad total de tales compuestos está por debajo del intervalo de detección y por lo tanto no es crítica durante la etapa (c) del método de la presente invención.

En el baño de deposición acuosa usado en el método de la presente invención, no se desean compuestos que contengan boro porque son problemáticos para el medio ambiente. Al contener compuestos que contienen boro, el tratamiento de las aguas residuales es costoso y requiere mucho tiempo. Además, el ácido bórico, que se conoce como un compuesto tampón que funciona bien, normalmente muestra una baja solubilidad y, por lo tanto, tiene tendencia a formar precipitados. Aunque tales precipitados se pueden solubilizar con calentamiento, no se puede usar un baño de deposición acuosa respectivo durante este tiempo. Existe un riesgo significativo de que dichos precipitados faciliten una rugosidad superficial no deseada. Por lo tanto, el baño de deposición acuosa usado en el método de la presente invención no contiene compuestos que contengan boro. Sorprendentemente, el baño de deposición acuosa usado en el método de la presente invención funciona muy bien sin compuestos que contienen boro. Como resultado, dichos compuestos no son necesarios.

En el método de la presente invención no se añade intencionalmente cromo hexavalente al baño de deposición acuosa. Muy preferiblemente, el baño de deposición acuosa está libre de cromo hexavalente, es decir, la cantidad total del mismo es cero mg/l. Sin embargo, como ya se describió anteriormente en el texto, el cromo hexavalente generalmente se forma en el ánodo en una reacción electroquímica no deseada si los iones de cromo trivalente no se separan del ánodo o si no se evita su oxidación. Además, cantidades muy pequeñas de cromo hexavalente también son contaminantes de otros compuestos químicos usados en el baño de deposición acuosa (tales contaminantes no se añaden intencionalmente al baño de deposición). Por lo general, estas pequeñas cantidades de cromo hexavalente son aceptables, por ejemplo, si la cantidad total de dicho cromo hexavalente está por debajo del límite inferior de detección de los métodos de medición típicos (por ejemplo, fotometría con difenilcarbazida; el límite inferior de detección suele ser de 15 a 20 mg por litro de baño de deposición). Si la cantidad total de cromo hexavalente es superior a cero pero igual o inferior a 15 mg/l, se considera que el baño de deposición respectivo no contiene cromo hexavalente. Además, tal cantidad total de cromo hexavalente aparentemente no afecta negativamente en absoluto al método de deposición en la etapa (c) del método de la presente invención.

Como es evidente a partir de los propios Ejemplos, una cantidad total de cromo hexavalente formado anódicamente que exceda el límite de detección inferior, por ejemplo, una cantidad total de 100 mg/l o incluso 200 mg/l, en algunos

casos todavía es tolerable, pero muy a menudo es menos preferida. Se prefiere un baño de deposición acuosa en la etapa (a) que comprende de 0 mg/l a 150 mg/l de cromo hexavalente, basado en el volumen total del baño de deposición acuosa, más preferiblemente de 0 a 100 mg/l, incluso más preferiblemente de 0 mg/l a 45 mg/l, lo más preferido de 0 mg/l a 30 mg/l. La cantidad se refiere a una conversión a cromo elemental con un peso molecular de 52 g/mol, que también incluye iones de cromo hexavalente.

El método de la presente invención incluye las etapas (a) y (b), en donde el orden es (a) y posteriormente (b) o viceversa. En cada caso, la etapa (c) se lleva a cabo después de que se hayan llevado a cabo ambas etapas, (a) y (b).

En el método de la presente invención se usa al menos un sustrato que forma el cátodo. Por lo general, se usan simultáneamente más de un sustrato en el método de la presente invención, formando una superficie de cátodo general con una densidad de corriente catódica total de 18 A/dm² o más, y en donde la máxima densidad de corriente catódica total es de 250 A/dm². Esto significa que la densidad de corriente catódica total incluye todos los cátodos (sustratos) usados en la etapa (c) para la deposición simultánea.

En muchos casos, se prefiere que en el método de la presente invención se use más de un ánodo, formando una superficie general de ánodo con una densidad de corriente anódica total de 6 A/dm² o más, y en donde la máxima densidad de corriente anódica total es de 50 A/dm². Esto significa que la densidad de corriente anódica total incluye todos los ánodos usados en la etapa (c) para la deposición.

Además, el término "superficie [...] total" (de todos los cátodos y ánodos usados, respectivamente) se refiere a la superficie total derivada geoméricamente que participa activamente en el proceso de deposición. Por ejemplo, un ánodo parcialmente cubierto por un material de protección muestra una superficie activa reducida porque el área de la superficie protegida del ánodo no participa en el proceso de deposición. Además, un ánodo poroso suele presentar una superficie más grande en comparación con la superficie derivada geoméricamente del mismo ánodo. En el contexto de la presente invención, el término se refiere a la superficie derivada geoméricamente que participa activamente en el proceso de deposición para determinar la densidad de corriente anódica y catódica total.

En el método de la presente invención, la densidad de corriente catódica total es mayor que la densidad de corriente anódica, preferiblemente la densidad de corriente catódica total es al menos el doble de la densidad de corriente anódica total. Sin embargo, en casos excepcionales, no según la invención, se prefiere que la densidad de corriente anódica total sea superior a la densidad de corriente catódica total, en particular si al menos un sustrato tiene una superficie extraordinariamente grande.

La corriente eléctrica es una corriente continua (DC, por sus siglas en inglés), más preferiblemente una corriente continua sin interrupciones durante la etapa (c). Preferiblemente, la corriente continua no es pulsada (DC no pulsada). Además, la corriente continua preferiblemente no incluye pulsos inversos.

La presente invención se basa principalmente en el descubrimiento de que un método de deposición para una capa funcional de cromo o aleación de cromo se puede estabilizar de manera efectiva ajustando cuidadosamente la densidad de corriente anódica total a 6 A/dm² o más, en donde la máxima densidad de corriente anódica total es 50 A/dm². Una densidad de corriente anódica total significativamente inferior a 6 A/dm², por ejemplo 5 A/dm² o 5,5 A/dm² por razones prácticas no se desea porque no se nota el efecto positivo. Como resultado, no se obtiene un efecto de estabilización sustancial y se forman cantidades no deseadas de cromo hexavalente.

Según experimentos propios, sólo se obtuvieron resultados aceptables si el baño de deposición acuosa tiene un pH en el intervalo de 4,1 a 7,0. En particular, los baños de deposición altamente ácidos (que se usan principalmente con fines decorativos) no proporcionaron resultados satisfactorios o no se pudieron usar en absoluto cuando se usaron en la etapa (c) del método de la presente invención, incluso cuando se aplicaban las densidades de corriente definidas.

En el método de la presente invención, el cromo hexavalente formado anódicamente se suprime eficazmente en comparación con el bromuro como único factor de supresión (véanse los Ejemplos dados a continuación). Así, el método de la presente invención es un método mejorado y más estabilizado. Este método mejorado es más simple en comparación con los métodos conocidos en la técnica y además da como resultado capas de cromo o aleación de cromo funcionales excelentes con excelente resistencia al desgaste y dureza. Según los experimentos propios, al menos un sustrato obtenido después de la etapa (c) exhibe una Dureza Vickers de al menos 700 HV_(0,05) (determinada con 50 g de "carga"). La resistencia al desgaste es comparativamente buena como la resistencia al desgaste obtenida a partir de los métodos de deposición basados en cromo hexavalente.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la densidad de corriente anódica total es de 8 A/dm² o más, preferiblemente 9 A/dm² o más, más preferiblemente 10 A/dm² o más.

Según la invención, el límite superior de la densidad de corriente anódica total es de 50 A/dm². Normalmente, la densidad de corriente anódica total no supera los 30 A/dm². Para la mayoría de las aplicaciones, se prefiere un método de la presente invención, en donde la densidad de corriente anódica total está en el intervalo de 8 A/dm²

(preferiblemente 9 A/dm²) a 30 A/dm², preferiblemente en el intervalo de 8 A/dm² (preferiblemente 9 A/dm²) a 28 A/dm², lo más preferiblemente en el intervalo de 8 A/dm² (preferiblemente 9 A/dm²) a 22 A/dm².

5 Sin embargo, en algunos casos se prefiere una densidad de corriente anódica total más alta, preferiblemente una densidad de corriente anódica total máxima de 40 A/dm² o 50 A/dm². Así, en estos casos la densidad de corriente anódica total no supera los 40 A/dm² y 50 A/dm², respectivamente. Dichas densidades máximas de corriente anódica podrían ser necesarias si los sustratos con geometrías sofisticadas se someten al método de la presente invención; en particular si el sustrato comprende una superficie interior y una superficie exterior y ambas superficies se van a depositar simultáneamente en la etapa (c) del método de la presente invención. En tales casos, al menos un sustrato típicamente tiene una superficie extraordinariamente grande.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la densidad de corriente catódica total es de 30 A/dm² o más, preferiblemente 35 A/dm² o más. Una densidad de corriente catódica total muy preferida es 40 A/dm².

15 Para la mayoría de las aplicaciones, se prefiere un método de la presente invención, en donde la densidad de corriente catódica total está en el intervalo de 20 A/dm² a 50 A/dm², preferiblemente en el intervalo de 35 A/dm² a 50 A/dm².

En el método de la presente invención, la densidad de corriente catódica total máxima no está limitada en particular. Según la invención, la densidad de corriente catódica total máxima es de 250 A/dm², preferentemente 200 A/dm². Los ejemplos preferidos incluyen 180 A/dm², 150 A/dm², 100 A/dm², y 80 A/dm². Sin embargo, en casos excepcionales, no conformes con la presente invención, la densidad de corriente catódica total máxima podría superar incluso los 250 A/dm². Una densidad de corriente catódica total máxima tan alta normalmente requiere corrientes altas, lo que es posible porque no se usan medios de separación (tales como una membrana o un diafragma) en el método de la presente invención. En muchos casos, dichos medios de separación sufrirían graves daños si se exponen a corrientes tan elevadas. Se desean densidades de corriente catódica comparativamente altas para obtener velocidades de deposición altas.

Para la mayoría de las aplicaciones, se prefiere un método de la presente invención, en donde la relación entre la densidad de corriente anódica total y la densidad de corriente catódica total está en el intervalo de 1:2 a 1:8, preferiblemente en el intervalo de 1:2 a 1:6, más preferiblemente en el intervalo de 1:3 a 1:6, aún más preferiblemente en el intervalo de 1:3 a 1:5. En particular, en los intervalos más preferidos y en los aún más preferidos se obtiene una supresión muy significativa del cromo hexavalente formado.

En la etapa (a) del método de la presente invención se proporciona el baño de deposición acuosa (lo que incluye también su fabricación). Se prefiere un método de la presente invención, en donde la cantidad total de iones de cromo trivalente en el baño de deposición está en el intervalo de 10 g/l a 30 g/l, basado en el volumen total del baño de deposición, preferiblemente en el intervalo de 17 g/l a 24 g/l. Si la cantidad total es significativamente inferior a 10 g/l, en muchos casos se observa una deposición insuficiente y la capa de cromo o aleación de cromo depositada suele ser de baja calidad. Si la cantidad total es significativamente superior a 30 g/l, el baño de deposición ya no es estable, lo que incluye la formación de precipitados no deseados.

Una fuente preferida de iones de cromo trivalente es sulfato de cromo (III) básico o ácido o cloruro de cromo (III). Un sulfato de cromo básico muy conocido es Chrometan. Sin embargo, se pueden usar otras sales de cromo trivalente disponibles (tanto orgánicas como inorgánicas).

Preferiblemente, el baño de deposición acuosa usado en el método de la presente invención contiene iones de sulfato, preferiblemente en una cantidad total en el intervalo de 50 g/l a 250 g/l, basado en el volumen total del baño de deposición.

50 El método de la presente invención en particular admite supresores químicos tales como iones bromuro. Por lo tanto, se prefiere un método de la presente invención, en donde el baño de deposición comprende iones de bromuro, preferiblemente en una cantidad total de al menos 0,06 mol/l, basado en el volumen total del baño de deposición, preferiblemente al menos 0,1 mol/l, más preferiblemente al menos 0,15 mol/l. Los iones de bromuro siguen siendo un medio eficaz para suprimir químicamente la formación de cromo hexavalente anódico. Sin embargo, combinado con la densidad de corriente anódica y catódica total definida para el método de la presente invención, la formación de cromo anódico hexavalente se suprime adicionalmente de forma impresionante y sorprendente.

En el método de la presente invención, el baño de deposición acuosa contiene preferiblemente al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en compuestos orgánicos complejantes e iones de amonio. Los compuestos orgánicos complejantes preferidos son ácidos orgánicos carboxílicos y sales de los mismos, preferiblemente ácidos orgánicos monocarboxílicos alifáticos y sales de los mismos. Más preferiblemente, los compuestos orgánicos complejantes antes mencionados (y sus variantes preferidas) tienen de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, incluso más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono. Los compuestos complejantes forman principalmente complejos con los iones de cromo trivalente en el baño de deposición acuosa para aumentar la estabilidad del baño. Preferiblemente, la relación molar de los iones de cromo trivalente a los compuestos complejos orgánicos está en el intervalo de 1:0,5 a 1:10.

Como se mencionó anteriormente, el pH del baño de deposición es crucial. Los valores de pH mencionados anteriormente o a continuación se refieren a 20°C. Se prefiere un método de la presente invención, en donde el baño de deposición tiene un pH en el intervalo de 4,5 a 6,5, preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 6,0, más preferiblemente en el intervalo de 5,3 a 5,9. Si el pH es demasiado ácido o está significativamente por encima de pH 7,0, no se obtiene una capa funcional satisfactoria de cromo o aleación de cromo. Además, la precipitación ocurre fácilmente si el pH es demasiado ácido. Como resultado, el baño de deposición acuosa se puede manejar de manera óptima si el pH es de al menos 5,0, preferiblemente de al menos 5,3. Se obtiene una capa óptima de cromo o aleación de cromo si el pH máximo es 6,0 y 5,9, respectivamente.

El baño de deposición acuosa es sensible a varios cationes metálicos que no son deseados. Por lo tanto, se prefiere un método de la presente invención, en donde el baño de deposición contiene iones de cobre, iones de zinc, iones de níquel e iones de hierro, cada uno independientemente en una cantidad total de 0 mg/l a 40 mg/l, en base al volumen total del baño de deposición, preferiblemente cada uno independientemente en una cantidad total de 0 mg/l a 20 mg/l, lo más preferiblemente cada uno independientemente en una cantidad total de 0 mg/l a 10 mg/l. Esto preferiblemente también incluye compuestos que comprenden dichos cationes metálicos. Lo más preferido, ninguno de los cationes metálicos mencionados anteriormente está presente en absoluto, es decir, están presentes cada uno independientemente en una cantidad total de cero mg/l. Sin embargo, los propios resultados experimentales han demostrado que se puede tolerar una pequeña cantidad de estos cationes metálicos. Si estas pequeñas cantidades están presentes, estas cantidades son insuficientes para servir como metal de aleación para formar una capa de aleación de cromo sobre al menos un sustrato. Si se excede significativamente la cantidad total mencionada anteriormente, la capa de cromo y aleación de cromo depositada en la etapa (c) del método de la presente invención presenta decoloraciones no deseadas. Aún más preferiblemente, en el baño de deposición acuosa usado en el método de la presente invención, el cromo es el único elemento del grupo.

Además, se prefiere un método de la presente invención, en donde el baño de deposición no comprende glicina, iones de aluminio e iones de estaño. Esto asegura una capa funcional de cromo y aleación de cromo, respectivamente, con los atributos deseados como se describe a lo largo del texto. Experimentos propios han demostrado que, en varios casos, los iones de aluminio y estaño, en particular los iones de aluminio, perturban significativamente e incluso inhiben la deposición en la etapa (c).

Se prefiere un método de la presente invención, en donde el baño de deposición acuosa no contiene compuestos que contienen azufre con un átomo de azufre con un número de oxidación inferior a +6. Se supone que la ausencia de dichos compuestos que contienen azufre da como resultado una capa de cromo y una capa de aleación de cromo amorfas, respectivamente. Por tanto, se prefiere un método de la presente invención, en donde la capa depositada en la etapa (c) es amorfa, determinada por difracción de rayos X. Esto se aplica a la capa de cromo o de aleación de cromo obtenida durante la etapa (c) del método de la presente invención y antes de cualquier otro tratamiento superficial posterior a la deposición que pueda afectar la estructura atómica de la capa depositada, cambiándola de amorfa a cristalina o parcialmente cristalina. Se supone además que dichos compuestos que contienen azufre afectan negativamente a la dureza del cromo funcional o de la capa de aleación de cromo funcional depositada en la etapa (c).

El método de la presente invención está diseñado preferentemente para la aplicación industrial y su uso a gran escala. Esto significa que normalmente se sumerge una pluralidad de sustratos en el baño de deposición en un solo escenario de deposición. Además, el baño suele estar en uso activo durante varias semanas y meses, lo que incluye una reutilización del baño de deposición después de la etapa (c) para un escenario de deposición posterior. Con el fin de asegurar una larga vida útil del baño, la estabilidad mejorada del método, como se obtiene con el método de la presente invención, es muy beneficiosa. Se prefiere un método de la presente invención, en donde el método se repite con el baño de deposición acuosa obtenido después de la etapa (c) y otro sustrato. Así, el método de la presente invención es preferiblemente un método continuo.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde el baño de deposición acuosa proporcionado en la etapa (a) se usa repetidamente en el método de la presente invención, preferiblemente para un uso de al menos 70 Ah por litro de baño de deposición acuosa, preferiblemente al menos 100 Ah por litro, más preferiblemente al menos 200 Ah por litro, lo más preferiblemente al menos 300 Ah por litro.

En la etapa (b) de la presente invención se proporciona al menos un sustrato y al menos un ánodo.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde al menos un sustrato es un sustrato de metal o aleación de metal, preferiblemente un sustrato de metal o aleación de metal que comprende independientemente uno o más de un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre, hierro, níquel, y aluminio, más preferiblemente un sustrato de metal o aleación de metal que comprende hierro. Lo más preferiblemente, al menos un sustrato es un sustrato de acero, que es un sustrato de aleación de metal que comprende hierro. En muchas aplicaciones técnicas se necesita un sustrato de acero con una capa funcional de cromo o aleación de cromo resistente al desgaste. Esto se puede lograr en particular mediante el método de la presente invención.

En algunos casos, el sustrato es preferiblemente un sustrato revestido, más preferiblemente un sustrato de metal revestido (para conocer los sustratos de metal preferidos, consulte el texto anterior). El revestimiento es preferiblemente una capa de metal o aleación de metal, preferiblemente una capa de níquel o aleación de níquel, lo más preferiblemente una capa de níquel semibrillante. En particular, se prefiere un sustrato de acero revestido con una capa de níquel o aleación de níquel. Sin embargo, preferiblemente están presentes alternativa o adicionalmente otros revestimientos. En muchos casos, un revestimiento de este tipo aumenta significativamente la resistencia a la corrosión en comparación con un sustrato de metal sin dicho revestimiento. Sin embargo, en algunos casos los sustratos no son susceptibles a la corrosión debido a un ambiente inerte a la corrosión (por ejemplo, en un baño de aceite). En tal caso, no se necesita necesariamente un revestimiento, preferiblemente una capa de níquel o aleación de níquel.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde al menos un ánodo se selecciona independientemente del grupo que consiste en ánodos de grafito y ánodos de óxido metálico mixto (MMO, por sus siglas en inglés), preferentemente se selecciona de forma independiente del grupo que consiste en ánodos de grafito y ánodos de óxido metálico mixto sobre titanio. Dichos ánodos han demostrado ser suficientemente resistentes en el baño de deposición de la presente invención.

Preferiblemente, al menos un ánodo no contiene plomo ni cromo.

En la etapa (c) del método de la presente invención tiene lugar la deposición de la capa de cromo o aleación de cromo. En la mayoría de los casos, se prefiere un método de la presente invención, en donde la capa depositada en la etapa (c) es una capa de aleación de cromo. Los elementos de aleación preferidos son el carbono y el oxígeno. El carbono suele estar presente debido a los compuestos orgánicos que suelen estar presentes en el baño de deposición acuosa. Preferiblemente, la capa de aleación de cromo no comprende uno, más de uno o todos los elementos seleccionados del grupo que consiste en azufre, níquel, cobre, aluminio, estaño y hierro. Más preferiblemente, los únicos elementos de la aleación son carbono y/u oxígeno, más preferiblemente carbono y oxígeno. Preferiblemente, la capa de aleación de cromo contiene un 90 por ciento en peso de cromo o más, basado en el peso total de la capa de aleación, más preferiblemente un 95 por ciento en peso o más.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde el baño de deposición en la etapa (c) tiene una temperatura en el intervalo de 20°C a 90°C, preferiblemente en el intervalo de 30°C a 70°C, más preferiblemente en el intervalo de 40°C a 60°C, lo más preferiblemente en el intervalo de 45°C a 60°C. Si la temperatura supera significativamente los 90°C, se produce una vaporización no deseada, que afecta negativamente a la concentración de los componentes del baño (incluso hasta el peligro de precipitación). Además, se suprime significativamente la menor formación de cromo hexavalente. Si la temperatura es significativamente inferior a 20°C, es insuficiente la deposición. Las temperaturas significativamente por debajo de 40°C son generalmente aceptables, pero en algunos casos la calidad de la deposición y la extensión de la deposición no son suficientes, en particular entre 20°C y 35°C. En varios casos, la capa de cromo y de aleación de cromo se vuelve indeseablemente opaca, la adhesión de dicha capa y la velocidad de deposición son bajas y, en algunos casos, la reproducibilidad es difícil. Sin embargo, se obtienen resultados óptimos y mejorados a una temperatura de al menos 40°C, preferiblemente una temperatura en el intervalo de 40°C a 90°C, más preferiblemente en el intervalo de 40°C a 70°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 40°C a 60°C. Lo más preferido es una temperatura de al menos 45°C, preferiblemente una temperatura en el intervalo de 45°C a 90°C, más preferiblemente en el intervalo de 45°C a 70°C, aún más preferiblemente en el intervalo de 45°C a 60°C.

Durante la etapa (c), el baño de deposición acuosa se agita preferentemente de forma continua, preferentemente mediante agitación.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (c) la capa de cromo o aleación de cromo se deposita con una velocidad de depósito en el intervalo de 0,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ a 1,2 $\mu\text{m}/\text{min}$, basado en una densidad de corriente catódica total de 40 A/dm^2 . Esto significa que la velocidad de deposición se debe evaluar y referenciar, respectivamente, a una densidad de corriente de referencia catódica total de 40 A/dm^2 . No significa que el método de la presente invención se deba llevar a cabo a solo 40 A/dm^2 con el fin de obtener una velocidad de deposición en el intervalo mencionado anteriormente. Por lo tanto, se deben referenciar otras velocidades de deposición a 40 A/dm^2 . Las velocidades de deposición mencionadas anteriormente normalmente dan como resultado tiempos de deposición económicamente aceptables en combinación con la calidad exigida de la capa de cromo o aleación de cromo.

Además, se prefiere un método de la presente invención, en donde el espesor medio de la capa de cromo o aleación de cromo depositada en la etapa (c) es de 1,0 μm o más, preferiblemente de 2 μm o más, más preferiblemente de 4 μm o más, incluso más preferiblemente de 5 μm o más, lo más preferiblemente el espesor medio de la capa está en el intervalo de 5 μm a 200 μm , preferiblemente de 5 μm a 150 μm . Estos son espesores de capa típicos para capas funcionales de cromo o aleaciones de cromo. Dichos espesores son necesarios para proporcionar la resistencia al desgaste necesaria, que normalmente se exige. En algunos casos, el límite inferior incluye preferentemente y específicamente 6 μm , 8 μm , 10 μm , 15 μm o 20 μm .

Es muy preferido un método de la presente invención, en donde

en la etapa (c) la capa de cromo o aleación de cromo se deposita directamente sobre el sustrato, o

el sustrato definido en la etapa (b) comprende adicionalmente una capa de níquel o aleación de níquel y en la etapa (c) la capa de cromo o aleación de cromo se deposita sobre dicha capa de níquel o aleación de níquel, preferentemente sobre una capa de níquel semibrillante.

Lo más preferiblemente, la capa de cromo o aleación de cromo se deposita directamente sobre un sustrato de acero.

La presente invención se describe con más detalle mediante los siguientes Ejemplos no limitantes.

Ejemplos

En una primera etapa, se prepararon cuatro muestras de baño de deposición idénticas (aproximadamente 1 l cada una), cada muestra con una cantidad típica de 10 g/l a 30 g/l de iones de cromo trivalente, 50 g/l a 250 g/l de iones de sulfato, al menos un compuesto orgánico complejante, iones de amonio e iones de bromuro. No se han usado compuestos que contengan boro.

En una segunda etapa, cada una de las muestras mencionadas anteriormente se usó en un escenario de prueba de recubrimiento respectivo (A, B, C y D) con los parámetros que se muestran en la Tabla 1. Los escenarios B, C y D están de acuerdo con la invención, en donde el escenario A es un Ejemplo Comparativo porque la densidad de corriente anódica total es inferior a 6 A/dm².

Tabla 1

	A	B	C	D
ACD* [A/dm ²]	3	6	10	20
CCD** [A/dm ²]	40			
tiempo total de uso [Ah/l]	89,1	99,6	99,6	89,1
temperatura del baño [°C]	50			
pH	5,3 a 5,9			
ánodo	pluralidad de ánodos de grafito			
* Densidad de corriente anódica total				
** Densidad de corriente catódica total				

En cada escenario, se depositó sucesivamente una capa de cromo funcional sobre varios especímenes de ensayo (barras de acero de 10 cm revestidas con una capa de níquel), y solo se repusieron a intervalos iones de cromo trivalente, al menos un compuesto orgánico complejante y un hidróxido, según su consumo y/o arrastre durante el escenario respectivo (no se han reabastecido más compuestos). El espesor medio de la capa de cromo fue de al menos 10 µm.

A lo largo de cada escenario, la eficiencia de corriente catódica (CCE, por sus siglas en inglés) se determinó según la ley de Faraday y se usó como marcador para evaluar la calidad de cada muestra del baño de deposición en términos de contaminación por cromo hexavalente.

Además, durante cada escenario en cada muestra del baño de deposición se ha determinado la cantidad total de cromo hexavalente mediante fotometría clásica con difenilcarbazida. En las muestras de los escenarios B, C y D no se detectó cromo hexavalente (es decir, el cromo hexavalente estaba muy por debajo de 20 mg/l). La respectiva muestra del baño de deposición del escenario A mostró después de 75 Ah/l una cantidad total de cromo hexavalente de más de 1 g por litro de baño de depósito y después de 86 Ah/l de más de 2,3 g por litro de baño de depósito. Tal como lo confirma el escenario A de revestimiento de prueba, una cantidad total de cromo hexavalente de 1 g/l o más da como resultado una eficiencia de corriente catódica de cero y, por lo tanto, ya no se deposita ninguna capa de cromo en la etapa (c).

En la Figura 1 se visualizan los resultados experimentales. La Figura 1 confirma que la eficiencia de la corriente catódica en los escenarios B, C y D permanece comparativamente constante, mientras que en el escenario A la eficiencia de la corriente catódica se redujo drásticamente hasta el punto de que esta muestra del baño de deposición ya no era usable. Por lo tanto, las densidades de corriente anódica y catódica totales, tal como se definen en el método de la presente invención, suprimen eficazmente el cromo hexavalente formado anódicamente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para depositar electrolíticamente una capa de cromo o aleación de cromo sobre al menos un sustrato, comprendiendo el método las etapas
- (a) proporcionar un baño de deposición acuosa con un pH en el intervalo de 4,1 a 7,0,
- 10 - que comprende iones de cromo trivalente,
- que comprende de 0 mg/l a 200 mg/l de cromo hexavalente, basado en el volumen total del baño de deposición, y
- que no comprende compuestos que contengan boro,
- 15 (b) proporcionar al menos un sustrato y al menos un ánodo, y
(c) sumergir al menos un sustrato en el baño de deposición acuosa y aplicar una corriente eléctrica continua de manera que la capa de cromo o aleación de cromo se deposite sobre al menos un sustrato, en donde
- al menos un sustrato forma el cátodo con una densidad de corriente catódica total y al menos un ánodo con una densidad de corriente anódica total,
- 20 con la condición de que
- la densidad de corriente anódica total es de 6 A/dm² o más, en donde la máxima densidad de corriente anódica total es 50 A/dm²,
- 25 - la densidad de corriente catódica total es de 18 A/dm² o más, en donde la densidad de corriente catódica total máxima es de 250 A/dm²,
- la densidad de corriente catódica total es mayor que la densidad de corriente anódica total, y
- al menos un sustrato y al menos un ánodo están presentes en el baño de deposición de manera que los iones de cromo trivalente están en contacto con al menos un ánodo.
- 30 2. El método de la reivindicación 1, en donde la densidad de corriente anódica total es de 8 A/dm² o más, preferiblemente 9 A/dm² o más, más preferiblemente 10 A/dm² o más.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde la densidad de corriente catódica total es de 30 A/dm² o más, preferiblemente 35 A/dm² o más.
- 35 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación entre la densidad de corriente anódica total y la densidad de corriente catódica total está en el intervalo de 1:2 a 1:8, preferiblemente en el intervalo de 1:2 a 1:6. más preferiblemente en el intervalo de 1:3 a 1:6, incluso más preferiblemente en el intervalo de 1:3 a 1:5.
- 40 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad total de iones de cromo trivalente en el baño de deposición está en el intervalo de 10 g/l a 30 g/l, basado en el volumen total del baño de deposición, preferiblemente en el intervalo de 17 g/l a 24 g/l.
- 45 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el baño de deposición comprende iones de bromuro, preferiblemente en una cantidad total de al menos 0,06 mol/l, basado en el volumen total del baño de deposición, preferiblemente al menos 0,1 mol/l, más preferiblemente al menos 0,15 mol/l.
- 7 El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el baño de deposición tiene un pH en el intervalo de 4,5 a 6,5, preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 6,0, más preferiblemente en el intervalo de 5,3 a 5,9.
- 50 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el baño de deposición contiene iones de cobre, iones de zinc, iones de níquel e iones de hierro, cada uno independientemente en una cantidad total de 0 mg/l a 40 mg/l, basado en el volumen total del baño de deposición, preferiblemente cada uno independientemente en una cantidad total de 0 mg/l a 20 mg/l, más preferiblemente cada uno independientemente en una cantidad total de 0 mg/l a 10 mg/l.
- 55 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el baño de deposición no comprende o comprende en una cantidad total inferior a 10 mg/l, basado en el volumen total del baño de deposición, glicina, iones de aluminio e iones de estaño.
- 60 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método se repite con el baño de deposición acuosa obtenido después de la etapa (c) y otro sustrato.
- 65 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos un sustrato es un sustrato de metal o aleación de metal, preferiblemente un sustrato de metal o aleación de metal que comprende independientemente uno o más de un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre, hierro, níquel, y aluminio.

- 5 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos un ánodo se selecciona independientemente del grupo que consiste en ánodos de grafito y ánodos de óxidos metálicos mixtos, preferiblemente seleccionados independientemente del grupo que consiste en ánodos de grafito y ánodos de óxidos metálicos mixtos sobre titanio.
- 10 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el baño de deposición en la etapa (c) tiene una temperatura en el intervalo de 20°C a 90°C, preferiblemente en el intervalo de 30°C a 70°C, más preferiblemente en el en el intervalo de 40°C a 60°C, lo más preferiblemente en el intervalo de 45°C a 60°C.
- 15 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa (c) la capa de cromo o aleación de cromo se deposita con una velocidad de depósito en el intervalo de 0,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ a 1,2 $\mu\text{m}/\text{min}$ en base a una densidad de corriente catódica total de 40 A/dm^2 .
- 15 15. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el espesor medio de la capa de cromo o aleación de cromo depositada en la etapa (c) es de 1,0 μm o más, preferentemente de 2 μm o más, más preferentemente de 4 μm o más, incluso más preferentemente de 5 μm o más, lo más preferentemente el espesor medio de la capa está en el intervalo de 5 μm a 200 μm , preferiblemente de 5 μm a 150 μm .

