

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 908**

51 Int. Cl.:

C25D 9/08 (2006.01)

C25D 5/48 (2006.01)

C25D 11/38 (2006.01)

C25D 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2018** **PCT/EP2018/058429**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2018** **WO18178390**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2018** **E 18713706 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2022** **EP 3526374**

54 Título: **Método para el aumento de la resistencia a la corrosión de un sustrato cromado**

30 Prioridad:

31.03.2017 EP 17164327

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

02.12.2022

73 Titular/es:

COVENTYA S.P.A. (100.0%)

Via 1 Maggio

22060 Carugo (CO), IT

72 Inventor/es:

DAL ZILIO, DIEGO;

MARTIN, ANDREA y

DALBIN, SANDRINE

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 929 908 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 el aumento de la resistencia a la corrosión de un sustrato cromado

5 La presente invención se refiere a un método para el aumento de la resistencia a la corrosión de un sustrato cromado, en donde al menos una parte de la superficie cromada de un sustrato cromado se sumerge en un electrolito que comprende iones de cromo trivalente, al menos una sal conductora y al menos un agente reductor y, después de eso, se forma una película de óxido de cromo trivalente sobre la al menos una parte de la superficie cromada mediante la aplicación de una corriente pulsante inversa entre la superficie cromada y un contraelectrodo conectado eléctricamente con la superficie cromada a través del electrolito.

Se sabe bien que muchos artículos están cromados para dar un aspecto metálico decorativo y mejorar la resistencia a la corrosión de los mismos artículos.

15 En ese sentido, el depósito de cromo va precedido por depósitos de Ni y/o Cobre para dar un aspecto claro al artículo y mejorar su resistencia a la corrosión.

20 Todos estos depósitos se obtienen usualmente mediante el galvanizado que se deriva de electrolitos basados en agua y de sales de metales adecuadas. Gracias al nuevo Reglamento REACH, en los últimos años se han usado cada vez más los depósitos de cromo obtenidos a partir de electrolitos de cromo trivalente. A diferencia del cromo hexavalente, el cromo trivalente no se define como tóxico.

25 Estos nuevos procesos de cromado basados en cromo trivalente pueden ser de diferentes tipos y se pueden definir como basados en cloruros o basados en sulfatos. Además, cada uno de ellos permite la obtención de depósitos de Cr que tengan diferentes colores que pueden variar desde colores oscuros hasta el similar a los depósitos de Cr(VI). Todos los depósitos de Cr obtenidos a partir de un electrolito de cromo trivalente son aleaciones y pueden incluir C, N, O, S, Fe y Ni, mientras que los depósitos de Cr obtenidos a partir de un electrolito de cromo hexavalente son casi puros.

30 Además de eso, considerando la diferente naturaleza de los dos estados de oxidación de las sales de Cr, el cromo hexavalente tiene la capacidad de pasivar y proteger otros metales, tales como Ni, Cu, Fe y sus aleaciones, y, por consiguiente, pasivar áreas no chapadas. El Cr trivalente no tiene esta capacidad.

35 Con referencia a las características descritas anteriormente de los depósitos de aleaciones de Cr que se han obtenido a partir de un electrolito de Cr trivalente, así como a la incapacidad de pasivar naturalmente otros metales, se ha demostrado que los artículos que se han cromado a través de estos electrolitos de Cr trivalente destacan una resistencia a la corrosión inferior a los elementos que se han cromado con electrolitos de Cr hexavalente.

40 Un método que usualmente se requiere para analizar la resistencia a la corrosión de los artículos cromados es el ensayo de niebla salina neutra según la norma ISO9227 NSST o ASTM b117. Los resultados solicitados para la resistencia a la niebla salina neutra dependen del tipo de artículo analizado. Generalmente, se requieren de 24 h a 1.000 h, dependiendo de la naturaleza del artículo.

45 En el caso de las piezas de plástico (ABS o ABS/Polycarbonato) dedicadas a la automoción que tengan depósitos electrolíticos de cobre, níquel y cromo, la solicitud puede variar de 480 h a 1.000 h.

Generalmente, la superación del ensayo se produce cuando no existe ningún cambio de aspecto ni aparición de corrosión. Esta última se destaca por la formación de salinidad debido a la corrosión de los metales subyacentes del depósito de Cr.

50 La corrosión de los metales subyacentes del depósito de Cr podría ser de depósitos de Ni o Cu o el mismo material de base del artículo.

55 Los depósitos de Cr tienen un mayor potencial de corrosión, por lo que no se someten a corrosión mediante el ensayo. La presencia de porosidades y microgrietas pone en contacto los sustratos subyacentes con la solución salina de ensayo provocando su corrosión anódica.

60 Se reconoce que, como se incluye en el documento EP 2201161 B1, usando un tratamiento posterior compuesto por un electrolito ácido que contiene Cr hexavalente y aplicando una corriente catódica a los depósitos electrolíticos de Cr trivalente, resulta posible obtener una película de pasivación muy delgada de alrededor de 7 nm que no altere el aspecto, pero aumente la resistencia a la corrosión.

Obviamente, aunque fuera una solución funcional, no cumple con los requisitos reglamentarios sobre la retirada de Cr hexavalente de los procesos de fabricación.

65 En los últimos años, se han publicado otros documentos para solucionar este tipo de problemas, tales como el documento JP 2009-235456 o el documento WO 2015/134690, uno muy similar. Estos contemplan un tratamiento

posterior compuesto por un electrolito que contiene una sal de Cr trivalente, un agente formador de complejos (el tipo de los ácidos orgánicos) y la aplicación de corriente catódica a todos los depósitos electrolíticos de Cr trivalente. De esta manera, resultaría posible aumentar la resistencia a la corrosión.

Estas invenciones requieren el uso de altas concentraciones de cromo trivalente y, por lo tanto, son económicamente desfavorables. Además, la resistencia a la corrosión obtenida a partir de estos electrolitos es bastante limitada. Estas también demuestran que, mediante el uso continuo de estos tratamientos posteriores con Cr trivalente, se produciría una determinada cantidad de Cr hexavalente en los propios electrolitos, lo que los haría inutilizables desde un punto de vista industrial.

Se han publicado otros tratamientos posteriores con el objetivo de aumentar la resistencia a la corrosión de artículos cromados usando electrolitos basados en Cr(III), tales como los documentos WO 2015/007448 y WO 2010/057001. Ninguno de estos usa electrolitos que contengan Cr(III), sino que usan el flujo de corriente para aumentar su efecto. En particular, el primero usa la polarización catódica, mientras que el segundo usa la polarización anódica. Sin embargo, la resistencia a la corrosión proporcionada mediante estos tratamientos es siempre inferior a la proporcionada mediante las soluciones que contienen iones de cromo.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para el aumento de la resistencia a la corrosión de un sustrato cromado de manera que se logre una alta resistencia a la corrosión del sustrato, al tiempo que se pueda evitar el uso y la formación de cromo hexavalente durante el método.

Este objeto se logra, con respecto a un método, mediante el método según la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes contienen realizaciones ventajosas adicionales.

Según la invención, se proporciona un método para el aumento de la resistencia a la corrosión de un sustrato cromado. El método contiene las siguientes etapas:

a) sumergir al menos una parte de una superficie cromada de un sustrato cromado en un electrolito, comprendiendo el electrolito

iones de cromo trivalente, en donde la concentración de los iones de cromo trivalente en el electrolito está en el intervalo de 0,001 a 0,1 M, preferiblemente en el intervalo de 0,002 a 0,08 M,

al menos una sal conductora, en donde la concentración de la al menos una sal conductora en el electrolito está en el intervalo de 2 a 50 g/l, preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 g/l, y

al menos un agente reductor seleccionado del grupo que consiste en sulfitos, metabisulfitos, tiosulfatos, hidrosulfitos, hidrazina,

hidroxilamina, sales de hidroxilamonio, ácido ascórbico y sus sales de Na y K, ácido fórmico y sus sales de Na y K, ácido glioxílico y sus sales de Na y K, glioxal, glucosa, sorbitol y mezclas de estos, en donde la concentración del al menos uno agente reductor en el electrolito está en el intervalo de 0,1 a 50 g/l, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10 g/l, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 g/l,

en donde el electrolito no contiene iones de cromo hexavalente,

b) formar una película de óxido de cromo trivalente sobre la al menos una parte de la superficie cromada mediante la aplicación de una corriente pulsante inversa entre la superficie cromada y un contraelectrodo conectado eléctricamente con la superficie cromada a través del electrolito,

en donde la corriente pulsante inversa aplicada tiene una densidad de corriente j_{cat} , j_{ano} en el intervalo de 0,01 a 10 A/dm².

El sustrato usado en el método según la invención es un sustrato cromado y, por lo tanto, tiene una superficie cromada. El método según la invención representa un tratamiento posterior de un sustrato cromado para aumentar la resistencia a la corrosión del sustrato cromado. Preferiblemente, el sustrato cromado usado en este tratamiento posterior se debe haber obtenido mediante el galvanizado con cromo trivalente de un sustrato (inicial), es decir, la superficie cromada del sustrato usado en el método según la invención se debe haber producido preferiblemente mediante el galvanizado con cromo trivalente.

En la etapa a) del método según la presente invención, al menos una parte de una superficie cromada del sustrato cromado cuya resistencia a la corrosión se debe aumentar se sumerge en un electrolito. Después de eso, en la etapa b), se aplica una corriente pulsante inversa entre la superficie cromada, que se sumerge al menos parcialmente en el electrolito, y un contraelectrodo, al tiempo que la superficie cromada del sustrato y el contraelectrodo están conectados eléctricamente a través del electrolito. Mediante este procedimiento, se forma una película de óxido de cromo trivalente específica sobre la al menos una parte de la superficie cromada que se sumerge en el electrolito.

El método según la invención permite crear una película de óxido de cromo trivalente aumentando, al mismo tiempo, la resistencia a la corrosión del sustrato sin cambiar su aspecto decorativo. De manera detallada, mediante el uso de un electrolito de cromo trivalente específico en combinación con una corriente pulsante inversa, se forma una película de óxido de cromo trivalente consistente y uniforme sobre el sustrato cromado. Esta película específica garantiza una alta resistencia a la corrosión del sustrato, que se destaca usando la norma ISO9227 NSS.

El sustrato cromado sin la película de óxido de cromo específica se puede exponer a la corrosión porque el depósito de Cr, es decir, el cromado del sustrato no es continuo ni uniforme. De hecho, el depósito de Cr siempre presenta microporosidades y/o microgrietas. Por esta razón, el método según la invención permite la formación de una película de óxido de cromo trivalente consistente y uniforme. Debido a su consistencia y uniformidad, esta película específica es adecuada para la supresión de la corrosión del sustrato.

Sorprendentemente, el método según la presente invención permite lograr una alta resistencia a la corrosión del sustrato cromado sin el uso de iones de cromo hexavalente. En su lugar, el electrolito usado en el método según la invención es un electrolito de cromo trivalente. Además, la formación de iones hexavalentes durante el método se puede evitar debido a la presencia de un agente reductor en el electrolito. Por lo tanto, mediante el uso del método según la presente invención, la resistencia a la corrosión del sustrato cromado se aumenta de manera que se logre una alta resistencia a la corrosión del sustrato, al tiempo que se pueda evitar el uso y la formación de cromo hexavalente durante el método. Además, dado que se usa un electrolito de cromo trivalente y se evita la formación de cromo hexavalente en el método según la presente invención, la película de óxido de cromo trivalente formada sobre el sustrato cromado no contiene ningún ion de cromo hexavalente.

De acuerdo con la invención, se aplica una corriente pulsante inversa entre la superficie cromada y un contraelectrodo conectado eléctricamente con la superficie cromada a través del electrolito. En este contexto, la expresión "corriente pulsante inversa" significa que la superficie cromada se polariza alternativamente con una polaridad catódica y anódica durante la aplicación de esta corriente. Tal corriente pulsante inversa se muestra esquemáticamente en la Figura 1.

Los parámetros de la corriente pulsante inversa, tales como la frecuencia, la densidad de corriente y el ciclo de trabajo, se pueden ajustar de manera que estos se encuentren en intervalos preferidos específicos. Por lo tanto, se puede lograr una resistencia a la corrosión incluso mayor del sustrato cromado.

En una realización preferida del método según la invención, la corriente pulsante inversa tiene una frecuencia (f) (es decir, una velocidad de inversión de polaridad) en el intervalo de 0,1 a 1.000 Hz, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 100 Hz, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 50 Hz. La frecuencia f corresponde al recíproco del tiempo de ciclo: $f = 1/T$.

Una realización preferida adicional se caracteriza por que la corriente pulsante inversa tiene una densidad de corriente (j_{cat} , j_{ano}) en el intervalo de 0,01 a 5 A/dm², preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 0,5 A/dm².

Además, se prefiere que el ciclo de trabajo (γ) de la corriente pulsante inversa esté en el intervalo del 40 al 95 %, preferiblemente en el intervalo del 50 al 80 %. El ciclo de trabajo se define mediante la fórmula: $\gamma = t_{cat} / (t_{cat} + t_{ano})$, en donde t_{cat} es el tiempo catódico (directo) y t_{ano} es el tiempo anódico (inverso).

Mediante el uso de una corriente pulsante inversa que tenga una frecuencia, una densidad de corriente y/o ciclos de trabajo que se encuentren en los intervalos preferidos mencionados anteriormente, la resistencia a la corrosión del sustrato cromado se puede aumentar adicionalmente.

Según una realización preferida adicional del método según la invención, la corriente pulsante inversa se aplica durante un período de tiempo de 30 a 300 segundos, preferiblemente durante un período de tiempo de 60 a 240 segundos. Mediante la aplicación de la corriente pulsante inversa durante este período de tiempo preferido, se puede lograr una alta resistencia a la corrosión particular del sustrato cromado.

En una realización preferida adicional, la superficie cromada del sustrato cromado se ha obtenido mediante galvanizado con cromo trivalente, es decir, mediante galvanizado a partir de un electrolito que contiene iones de cromo trivalente. Los sustratos cromados que se han producido mediante galvanizado con cromo hexavalente, es decir, mediante galvanizado a partir de un electrolito que contiene iones de cromo hexavalente, pueden contener al menos restos de iones de cromo hexavalente. Por lo tanto, si tal sustrato se sumerge en un electrolito, puede existir el riesgo de que entren iones de cromo hexavalente en el electrolito. Sin embargo, los sustratos cromados producidos mediante galvanizado con cromo trivalente generalmente no contienen tales restos de iones de cromo hexavalente, dado que estos no se han producido mediante el uso de electrolitos de cromo hexavalente. Por consiguiente, tales sustratos son particularmente adecuados para su uso en el método según la invención, dado que no están presentes iones de cromo hexavalente dentro del sustrato cromado que puedan entrar en el electrolito.

El depósito de Cr que se ha añadido a la superficie del sustrato mediante galvanizado con cromo trivalente puede tener diferentes tonalidades dependiendo del electrolito usado. El depósito de Cr en cuestión puede ser una aleación de Cr que contenga uno o más elementos del grupo que consiste en Fe, Ni, C, O, N y S.

5 Una realización preferida adicional del método según la presente invención se caracteriza por que el sustrato cromado comprende una parte principal fabricada de plástico, preferiblemente acrilonitrilo butadieno estireno (ABS, por sus siglas en inglés), y al menos una capa inferior dispuesta sobre la parte principal, en donde la al menos una capa inferior está compuesta por un depósito seleccionado de un metal, una aleación de metal o mezclas de estos. Más preferiblemente, la al menos una capa inferior está compuesta por un depósito
10 seleccionado del grupo que consiste en níquel, aleaciones de níquel, cobre, aleaciones de cobre y mezclas de estos. Debido a la combinación del electrolito específico y la corriente pulsante inversa, el método según la invención es particularmente adecuado para el aumento de la resistencia a la corrosión de tales sustratos específicos basados en plástico. Por ejemplo, el sustrato cromado comprende una parte principal de plástico, en particular, ABS, una capa inferior de cobre dispuesta sobre la parte principal y tres capas inferiores fabricadas de níquel dispuestas, una sobre la otra, sobre o por encima de la capa inferior de cobre. Este sustrato ilustrativo está cromado y, por lo tanto, contiene una capa de cromo, es decir, un cromado, sobre su superficie, es decir, sobre la externa de las tres capas de níquel.

20 Los depósitos de la capa inferior se pueden exponer a la corrosión porque el depósito de Cr, es decir, el cromado del sustrato no es continuo ni uniforme. De hecho, el depósito de Cr siempre presenta microporosidades y/o microgrietas. Por esta razón, el método según la invención permite la formación de una película de óxido de cromo trivalente adecuada para la supresión de la corrosión que tiene lugar entre el depósito subyacente y el depósito de Cr final en las microinconsistencias incluidas en el mismo.

25 Según la invención, el electrolito, en el que se sumerge al menos una parte de la superficie cromada del sustrato cromado, comprende iones de cromo trivalente, al menos una sal conductora y al menos un agente reductor. El objetivo de la sal conductora consiste en asignar conductividad al electrolito, al tiempo que el agente reductor evita la formación de cromo hexavalente. Se prefiere que el electrolito sea un electrolito acuoso. Además, el electrolito no debe contener iones de cromo hexavalente para evitar la toxicidad provocada por tales iones del electrolito y del producto obtenido mediante el método de la invención.
30

En una realización preferida, la concentración de iones de cromo trivalente en el electrolito está en el intervalo de 0,002 a 0,08 M. Una concentración de 0,002 M corresponde a 100 ppm, mientras que una concentración de 0,08 M corresponde a 4 g/l.
35

Una realización preferida adicional se caracteriza por que el electrolito comprende al menos una sal de cromo trivalente que comprende los iones de cromo trivalente. Esto significa que los iones de cromo trivalente presentes en el electrolito se han introducido en el electrolito en forma de una sal de cromo trivalente. Según esta realización preferida, el electrolito, en el que se sumerge al menos una parte de la superficie cromada del sustrato cromado, puede comprender al menos una sal de cromo trivalente (que comprende iones de cromo trivalente), al menos una sal conductora y al menos un agente reductor. La al menos una sal de cromo trivalente se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en sulfato de cromo, sulfato de cromo y potasio, cloruro de cromo y mezclas de estos.
40

45 Preferiblemente, la concentración de la al menos una sal conductora en el electrolito está en el intervalo de 5 a 30 g/l.

Preferiblemente, la al menos una sal conductora no comprende iones de cromo trivalente.

50 Además, se prefiere que la al menos una sal conductora se seleccione del grupo que consiste en sulfatos, nitratos, fosfatos, carbonatos, bicarbonatos, acetatos, cloruros y mezclas de estos. Se prefiere particularmente que la al menos una sal conductora se seleccione del grupo que consiste en sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de amonio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, fosfato de amonio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de amonio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de amonio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de amonio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio y mezclas de estos.
55

Además, se prefiere que la concentración del al menos un agente reductor en el electrolito esté en el intervalo de 0,1 a 10 g/l, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 g/l. Si la concentración del al menos un agente reductor es por debajo de 0,1 g/l, se crea Cr(VI).
60

Además, el al menos un agente reductor se selecciona del grupo que consiste en sulfitos, metabisulfitos, tiosulfatos, hidrosulfitos, hidrazina, hidroxilamina, sales de hidroxilamonio, ácido ascórbico, ascorbato de sodio, ascorbato de potasio, ácido fórmico, formiato de sodio, formiato de potasio, ácido glioxílico, glioxilato de sodio, glioxilato de potasio, glioxal, glucosa, sorbitol y mezclas de estos.
65

Una realización preferida adicional se caracteriza por que el electrolito comprende al menos un agente formador de complejos de Cr(III).

5 En una realización particularmente preferida, el electrolito consiste en al menos una sal de cromo trivalente, al menos una sal conductora, al menos un agente reductor, agua y, opcionalmente, al menos un agente formador de complejos de Cr(III).

Además, se prefiere que el valor de pH del electrolito esté en el intervalo de 2 a 10.

10 El contraelectrodo usado en el método según la invención tiene el alcance de cerrar el circuito con la superficie cromada del sustrato. Según una realización preferida, el contraelectrodo se fabrica de acero inoxidable, grafito o titanio. El contraelectrodo se cubre preferiblemente mediante un óxido de metal mixto o platino.

15 También se describe, pero no forma parte de la invención, un sustrato cromado que tiene una película continua y uniforme de óxido de cromo trivalente sobre al menos una parte de su superficie cromada, en donde la película de óxido de cromo trivalente no contiene ningún ion de cromo hexavalente.

20 Tal sustrato cromado se diferencia de los sustratos cromados conocidos del estado de la técnica que se han tratado mediante un tratamiento posterior conocido usando un electrolito de cromo trivalente para el aumento de su resistencia a la corrosión en que este presenta una película de óxido de cromo trivalente continua y uniforme sobre al menos una parte de su superficie cromada. Esta película específica garantiza una alta resistencia a la corrosión del sustrato. A raíz de esto, el sustrato cromado presenta una mayor resistencia a la corrosión que los sustratos cromados conocidos en el estado de la técnica que se han tratado posteriormente usando un electrolito de cromo trivalente según un tratamiento posterior conocido en el estado de la técnica. En otras palabras, los sustratos cromados tratados posteriormente según un tratamiento posterior conocido en el estado de la técnica usando un electrolito de cromo trivalente únicamente contienen películas de óxido de cromo trivalente que no son continuas ni uniformes, lo que da como resultado estos sustratos cromados conocidos que tienen una baja resistencia a la corrosión.

30 Además, el sustrato cromado se diferencia de los sustratos cromados conocidos del estado que se han tratado mediante un tratamiento posterior conocido usando un electrolito de cromo hexavalente para el aumento de su resistencia a la corrosión en que estos contienen una película de óxido de cromo trivalente que no contiene ningún ion de cromo hexavalente. Las películas de resistencia a la corrosión formadas sobre sustratos cromados mediante el uso de un electrolito de cromo hexavalente siempre contienen al menos restos de iones de cromo hexavalente.

Preferiblemente, el sustrato cromado se obtiene mediante un método según la presente invención o se obtiene mediante una de las realizaciones preferidas del método según la presente invención.

40 También se describe, pero no forma parte de la invención, un sustrato cromado que se ha obtenido mediante el método según la presente invención.

45 La película de óxido de cromo trivalente del sustrato cromado puede tener un espesor de 5 a 15 nm, preferiblemente de 7 a 13 nm, más preferiblemente de 9 a 11 nm. Se ha descubierto que tal espesor específico da como resultado una mayor resistencia a la corrosión del sustrato cromado. Se supone que tal espesor específico de la película de óxido de cromo trivalente conduce a una película de óxido de cromo trivalente más continua y más uniforme. El espesor de la película se puede medir mediante el método descrito en la página 14, segundo párrafo.

50 La materia según la invención se pretende explicar con más detalle con referencia a las siguientes figuras y ejemplos, sin desear limitar dicha materia a las realizaciones especiales mostradas en este caso.

Descripción de las figuras:

55 La Figura 1 es un gráfico que explica esquemáticamente la forma de onda general para la corriente pulsante inversa usada en el método según la invención. $T (= 1/f)$ es el tiempo de ciclo.

La Figura 2 es un gráfico que muestra los resultados del análisis del perfil de XPS en la superficie cromada que se obtiene mediante un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente sin tratamiento posterior, como se describe en el Ejemplo 1.

60 La Figura 3 es un gráfico que muestra los resultados del análisis del perfil de XPS en la superficie cromada que se obtiene mediante un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente, que se trató con un tratamiento posterior catódico basado en cromo hexavalente, como se describe en el Ejemplo 4.

La Figura 4 es un gráfico que muestra los resultados del análisis del perfil de XPS en la superficie cromada que se obtiene mediante un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente, que se trató con un tratamiento posterior catódico basado en cromo trivalente, como se describe en el Ejemplo 10.

- 5 La Figura 5 es un gráfico que muestra los resultados del análisis del perfil de XPS en la superficie cromada que se obtiene mediante un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente, que se trató con una corriente pulsante inversa, en un tratamiento posterior basado en cromo trivalente, como se describe en el Ejemplo 13.

Ejemplos:

- 10 Las piezas de ABS que tienen todas la misma forma y tamaño se han tratado preliminarmente para hacer que la superficie sea conductora y adecuada para el galvanizado.

- 15 Por lo tanto, las mismas se han tratado con procesos de galvanizado convencionales, tales como cobre, níquel semiclado, níquel claro, níquel microporoso y cromo.

- 20 Se han analizado diferentes depósitos de cromo, todos ellos procedentes de electrolitos de cromo trivalente: un electrolito basado en cloruros para obtener un depósito de Cr claro; un electrolito basado en sulfatos para obtener también un depósito de Cr claro; un electrolito basado en cloruros formulado para obtener un depósito de Cromo oscuro.

- 25 Los Ejemplos 1 a 6 se han tomado como referencia para establecer la resistencia a la corrosión exacta, según las normas ISO9227 NSST o ASTM b117, de piezas sin ningún tratamiento o de piezas que han experimentado un tratamiento convencional de Cr(VI).

- En los Ejemplos 13 a 15, se ha usado un tratamiento posterior según el método de la presente invención.

- 30 Todas las piezas se han sometido al ensayo de niebla salina neutra según las normas mencionadas anteriormente. Las piezas se han inspeccionado cada 120 h, aclarando las piezas con agua desmineralizada y secándolas para resaltar posibles puntos de corrosión. Las piezas se han considerado conformes cuando no había manchas en más del 5 % de la superficie completa. Si las manchas excedían el valor de la presente descripción, las piezas se consideraban no conformes ("No" en la Tabla 1).

- 35 Además de eso, después del tratamiento de las piezas, se ha comprobado la presencia de Cr(VI) en el electrolito usado en el tratamiento posterior. Se ha usado 1,5-difenilcarbazida como agente reactivo, para resaltar la presencia de Cr(VI) según el Método C para el cromo de la norma IRSA-CNR 3150.

- 40 Además, en los Ejemplos 1, 4, 10 y 13, se ha analizado la superficie cromada después del tratamiento posterior para determinar su espesor y tipo de película. Las muestras se han analizado mediante XPS. Se han realizado perfiles con pistola de argón para evaluar el espesor de la capa de óxido de cromo de la superficie superior. Se ha obtenido el perfil de XPS (en % atómico) para los diferentes elementos dependiendo de la profundidad. La capa de óxido de cromo estimada sobre la superficie de las muestras se mide a la mitad de la concentración máxima de oxígeno. Los perfiles de análisis de XPS se muestran en las Figuras 2, 3, 4 y 5.

- 45 Todas las muestras se analizaron mediante XPS usando un sistema ESCA-5000 Versa Probe (de Physical Electronics). Se usaron los siguientes ajustes de rayos X: diámetro del tamaño de haz: 200 μm ; potencia del haz: 50 W; tensión: 15 kV. La presión en la cámara de análisis era típicamente de 2,10 a 6 Pa. Los datos de XPS se recopilaron usando radiación AlK α monocromática a 1.486,6 eV. Los fotoelectrones se recogieron en un ángulo de salida de 45° (detección normal) con respecto a la superficie normal. En todas las muestras, se fabricó un perfil de argón (área pulverizada catódicamente a 500 V de Ar⁺: 2×2 cm²). Se midió que la velocidad de pulverización en SiO₂ era de 0,9 nm/min (medida justo antes de perfilar las muestras). Los perfiles se realizaron con una etapa de 0,9 nm de profundidad (1 min de pulverización catódica entre 2 captaciones). En cada etapa, los elementos se analizaron con una energía de paso de 23,5 eV (espectros de alta resolución): las composiciones atómicas se derivaron de las áreas del pico usando secciones transversales de fotoionización calculadas por Scofield, corregidas por la dependencia de la profundidad de escape de la energía cinética de los electrones y corregidas por la función de transmisión del analizador de nuestro espectrómetro. Las composiciones atómicas se derivaron de las áreas del pico después de una sustracción de fondo de Shirley.

- 60 Las mediciones fueron realizadas por el centro de I+D de Materia Nova Materials en Mons (Be).

Ejemplo 1 (referencia):

Un depósito de cromo transparente obtenido a partir de un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente sin tratamiento posterior.

Ejemplo 2 (referencia):

Un depósito de cromo transparente obtenido a partir de un electrolito basado en sulfato de cromo trivalente sin tratamiento posterior.

5 Ejemplo 3 (referencia):

Un depósito de cromo oscuro obtenido a partir de un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente sin tratamiento posterior.

10 Ejemplo 4 (referencia):

Un depósito de cromo claro obtenido a partir de un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente, que se trató con un tratamiento posterior catódico basado en cromo hexavalente.

15 Ejemplo 5 (referencia):

Un depósito de cromo claro obtenido a partir de un electrolito basado en sulfato de cromo trivalente, que se trató con un tratamiento posterior catódico basado en cromo hexavalente.

20 Ejemplo 6 (referencia):

Un depósito de cromo oscuro obtenido a partir de un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente, que se trató con un tratamiento posterior catódico basado en cromo hexavalente.

25 Ejemplo 7:

Un depósito de cromo claro obtenido a partir de un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente, que se trató con un tratamiento posterior catódico basado en cromo trivalente.

30 Electrolito:

Cr(III) 0,05 M introducido como sulfato de cromo básico

Gluconato de sodio a 0,02 g/l

35 pH = 3,5

Parámetros del tratamiento posterior catódico:

40 $j = 0,5 \text{ A/dm}^2$; $t = 120 \text{ s}$ $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Ejemplo 8:

45 Depósito de cromo claro obtenido a partir de un electrolito basado en sulfato de cromo trivalente, que se trató con el tratamiento posterior catódico basado en cromo trivalente que se ha mencionado anteriormente en el Ejemplo 7.

Ejemplo 9:

50 Depósito de cromo oscuro obtenido a partir de un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente, que se trató con el tratamiento posterior catódico basado en cromo trivalente que se ha mencionado anteriormente en el Ejemplo 7.

Ejemplo 10:

55 Un depósito de cromo claro obtenido a partir de un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente, que se trató con un tratamiento posterior de corriente catódica basado en cromo trivalente.

Electrolito:

60 Cr(III) 0,002 M introducido como sulfato de cromo básico

Ácido etidróico o ácido 1-hidroxietano 1.1-difosfónico (HEDP) 0,01 M

Bicarbonato de sodio a 15 g/l

65 Ácido ascórbico a 1 g/l

pH = 9,5

Parámetros del tratamiento posterior de corriente catódica:

5 $j = 0,1 \text{ A/dm}^2$; $t = 120 \text{ s}$; $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Ejemplo 11:

10 Un depósito de cromo claro obtenido a partir de un electrolito basado en sulfato de cromo trivalente, que se trató con el tratamiento posterior de corriente catódica mencionado en el Ejemplo 10.

Ejemplo 12:

15 Un depósito de cromo oscuro obtenido a partir de un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente, que se trató con el tratamiento posterior de corriente catódica mencionado en el Ejemplo 10.

Ejemplo 13:

20 Un depósito de cromo claro obtenido a partir de un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente, que se trató con un tratamiento posterior de corriente pulsante inversa basado en cromo trivalente.

Electrolito:

25 Cr(III) 0,002 M introducido como sulfato de cromo básico

Ácido etidróico o ácido 1-hidroxietano 1.1-difosfónico 0,01 M

Bicarbonato de sodio a 15 g/l

30 Ácido ascórbico a 1 g/l

pH = 9,5

35 Parámetros del tratamiento posterior de corriente pulsante inversa:

$j_{\text{ano}} = 0,1 \text{ A/dm}^2$; $j_{\text{cat}} = 0,1 \text{ A/dm}^2$; $f = 5 \text{ Hz}$;

ciclo de trabajo $y = t_{\text{cat}} / (t_{\text{cat}} + t_{\text{ano}}) = 50 \%$; $t = 120 \text{ s}$ $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

40 Ejemplo 14:

Un depósito de cromo claro obtenido a partir de un electrolito basado en sulfato de cromo trivalente, que se trató con el tratamiento posterior de corriente pulsante inversa mencionado en el Ejemplo 13.

45 Ejemplo 15:

Un depósito de cromo oscuro obtenido a partir de un electrolito basado en cloruro de cromo trivalente, que se trató con el tratamiento posterior de corriente pulsante inversa mencionado en el Ejemplo 13.

50 La Tabla 1 resume los resultados de los ensayos y análisis. Los Ejemplos 13, 14 y 15 se han realizado según el método de la presente invención, mientras que los Ejemplos 1 a 12 son muestras de referencia. Por lo tanto, los ejemplos mencionados lograron el objetivo previsto de obtener una resistencia a la corrosión, según la norma ISO 9227 NSST, comparable o superior a un tratamiento posterior realizado usando cromo hexavalente, aunque varía el tipo de depósito de Cr o la aleación de Cr y se evita la formación de cromo hexavalente en el electrolito del tratamiento posterior. El logro del objetivo se ha confirmado mediante el perfil de análisis de XPS, que destacó cómo el uso de la corriente pulsante inversa en el mismo electrolito permite formar una película de óxido de Cr(III) más espesa.

60 La Figura 1 destaca el tipo de corriente pulsante inversa aplicada en los ejemplos mencionados anteriormente, lo que conduce a la consecución del objetivo de la presente invención.

ES 2 929 908 T3

Tabla 1: resumen de los rendimientos del tratamiento posterior

Ejemplos	Color de cromo	Base de electrolito de cromo	Tipo de tratamiento posterior	Presencia de Cr(VI) después de su uso en el electrolito	120 h	240 h	360 h	480 h	600 h	720 h	840 h	960 h	Espesor mediante XPS (nm)
1	Claro	Cloruro	-	-	Aceptable	No	No	-	-	-	-	-	2,7
2	Claro	Sulfato	-	-	Aceptable	No	No	-	-	-	-	-	-
3	Oscuro	Cloruro	-	-	Aceptable	No	No	-	-	-	-	-	-
4	Claro	Cloruro	Cr(VI) catódico	Sí	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	4,3
5	Claro	Sulfato	Cr(VI) catódico	Sí	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	-
6	Oscuro	Cloruro	Cr(VI) catódico	Sí	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	-
7	Claro	Cloruro	Cr(III) catódico	Sí	Aceptable	Aceptable	Aceptable	No	No	-	-	-	-
8	Claro	Sulfato	Cr(III) catódico	Sí	Aceptable	Aceptable	Aceptable	No	No	-	-	-	-
9	Oscuro	Cloruro	Cr(III) catódico	Sí	Aceptable	Aceptable	Aceptable	No	No	-	-	-	-
10	Claro	Cloruro	Cr(III) catódico	No	Aceptable	Aceptable	Aceptable	No	No	-	-	-	3,7
11	Claro	Sulfato	Cr(III) catódico	No	Aceptable	Aceptable	Aceptable	No	No	-	-	-	-
12	Oscuro	Cloruro	Cr(III) catódico	No	Aceptable	Aceptable	Aceptable	No	No	-	-	-	-
13	Claro	Cloruro	Cr(III) de corriente pulsante	No	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	9,9
14	Claro	Sulfato	Cr(III) de corriente pulsante	No	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	-
15	Oscuro	Cloruro	Cr(III) de corriente pulsante	No	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	Aceptable	-

REIVINDICACIONES

1. Método para el aumento de la resistencia a la corrosión de un sustrato cromado, comprendiendo el método las siguientes etapas:

a) sumergir al menos una parte de una superficie cromada de un sustrato cromado en un electrolito, comprendiendo el electrolito

iones de cromo trivalente, en donde la concentración de los iones de cromo trivalente en el electrolito está en el intervalo de 0,001 a 0,1 M, al menos una sal conductora, en donde la concentración de la al menos una sal conductora en el electrolito está en el intervalo de 2 a 50 g/l, y al menos un agente reductor seleccionado del grupo que consiste en sulfitos, metabisulfitos, tiosulfatos, hidrosulfitos, hidrazina, hidroxilamina, sales de hidroxilamonio, ácido ascórbico y sus sales de Na y K, ácido fórmico y sus sales de Na y K, ácido glioxílico y sus sales de Na y K, glioxal, glucosa, sorbitol y mezclas de estos, en donde la concentración del al menos un agente reductor en el electrolito está en el intervalo de 0,1 a 50 g/l, en donde el electrolito no contiene iones de cromo hexavalente,

b) formar una película de óxido de cromo trivalente sobre la al menos una parte de la superficie cromada mediante la aplicación de una corriente pulsante inversa entre la superficie cromada y un contraelectrodo conectado eléctricamente con la superficie cromada a través del electrolito, en donde la corriente pulsante inversa aplicada tiene una densidad de corriente j_{cat} , j_{ano} en el intervalo de 0,01 a 10 A/dm².

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la corriente pulsante inversa tiene

- una frecuencia en el intervalo de 0,1 a 1.000 Hz, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 100 Hz, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 50 Hz, y/o
- una densidad de corriente j_{cat} , j_{ano} en el intervalo de 0,01 a 5 A/dm², preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 0,5 A/dm², y/o
- un ciclo de trabajo en el intervalo del 40 al 95 %, preferiblemente en el intervalo del 50 al 80 %, en donde el ciclo de trabajo se define mediante la fórmula: $\gamma = t_{cat} / (t_{cat} + t_{ano})$, en donde t_{cat} es el tiempo catódico t_{ano} es el tiempo anódico.

3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la corriente pulsante inversa se aplica durante un período de tiempo de 30 a 300 segundos, preferiblemente durante un período de tiempo de 60 a 240 segundos.

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la superficie cromada del sustrato se ha obtenido mediante galvanizado con cromo trivalente.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sustrato comprende una parte principal fabricada de plástico y al menos una capa inferior dispuesta sobre la parte principal, en donde la al menos una capa inferior está compuesta por un depósito seleccionado de un metal, una aleación de metal o mezclas de estos, en donde el depósito se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en níquel, aleaciones de níquel, cobre, aleaciones de cobre y mezclas de estos.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la concentración de iones de cromo trivalente en el electrolito está en el intervalo de 0,002 a 0,08 M.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el electrolito comprende al menos una sal de cromo trivalente que comprende los iones de cromo trivalente, en donde la al menos una sal de cromo trivalente se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en sulfato de cromo, sulfato de cromo y potasio, cloruro de cromo y mezclas de estos.

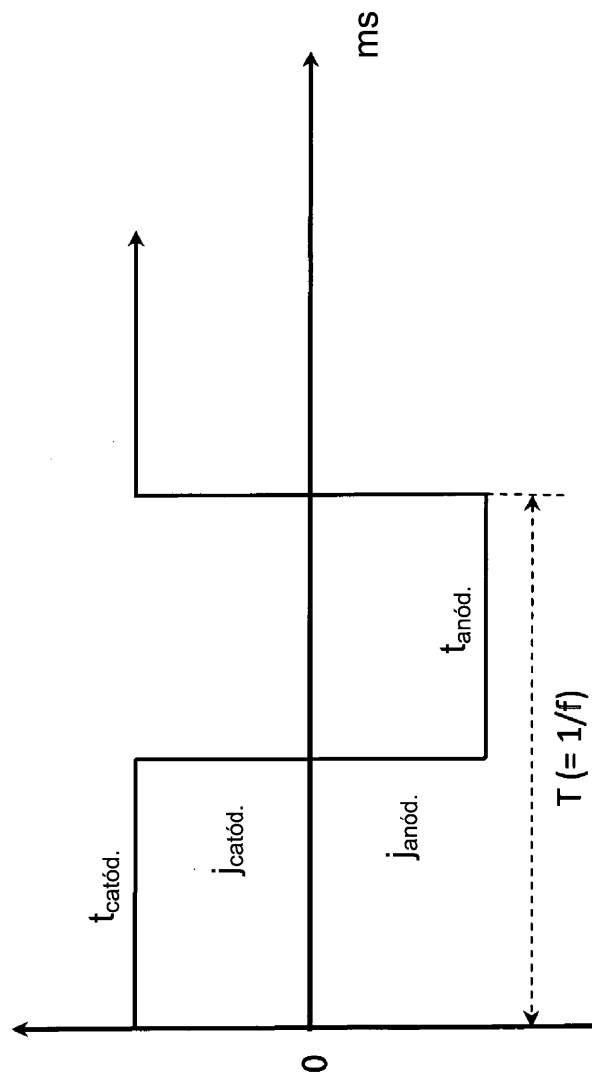
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la al menos una sal conductora se selecciona del grupo que consiste en sulfatos, nitratos, fosfatos, carbonatos, bicarbonatos, acetatos, cloruros y mezclas de estos, en donde la concentración de la al menos una sal conductora en el electrolito está preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 g/l.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la concentración del al menos un agente reductor en el electrolito está en el intervalo de 0,1 a 10 g/l, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 g/l.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el electrolito comprende al menos un agente formador de complejos de Cr(III).
- 5 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el valor de pH del electrolito está en el intervalo de 2 a 10.
12. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el contraelectrodo se fabrica de acero inoxidable, grafito o titanio, en donde el contraelectrodo se cubre preferiblemente mediante un óxido de metal mixto o platino.

Fig. 1

(A)



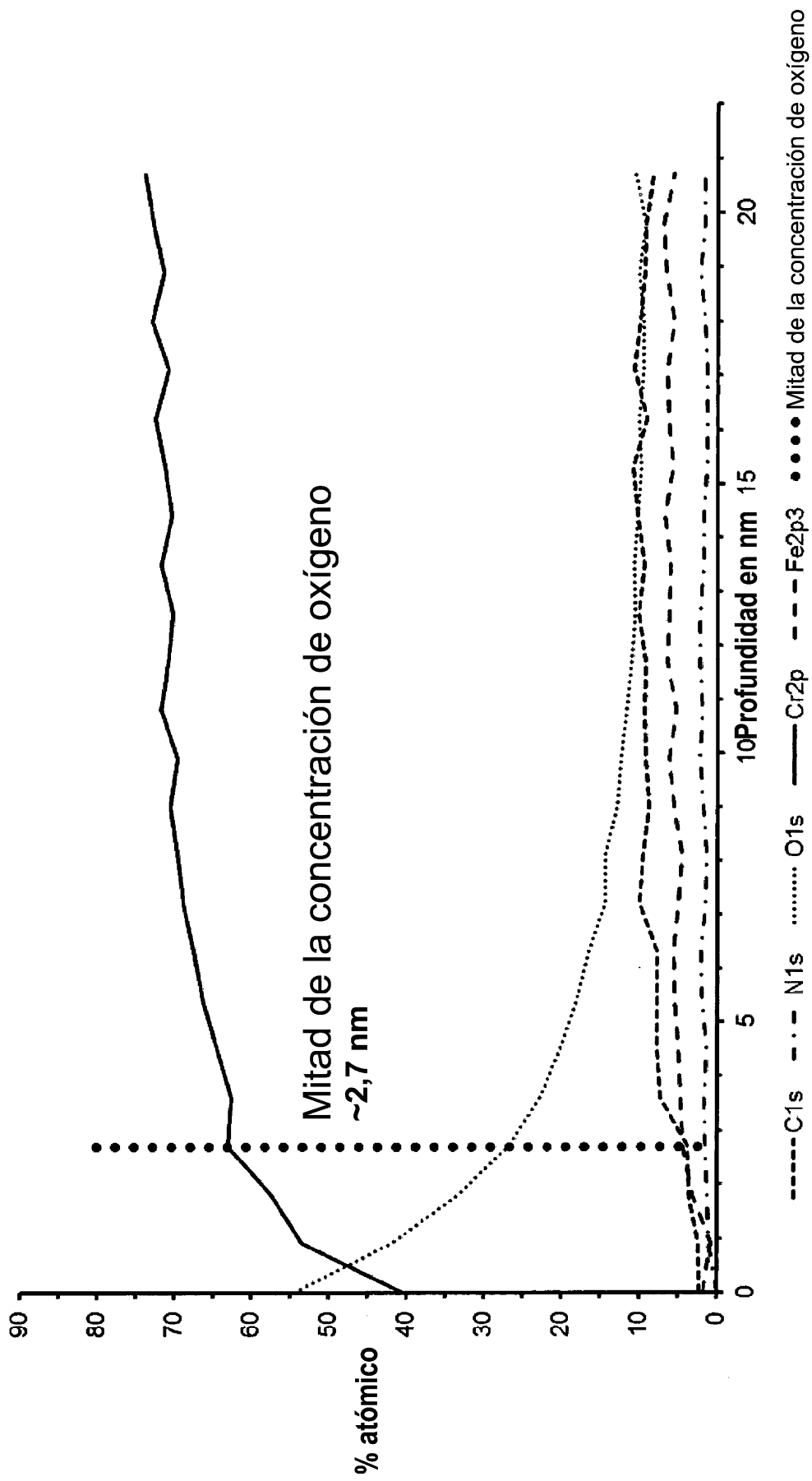


Fig. 2

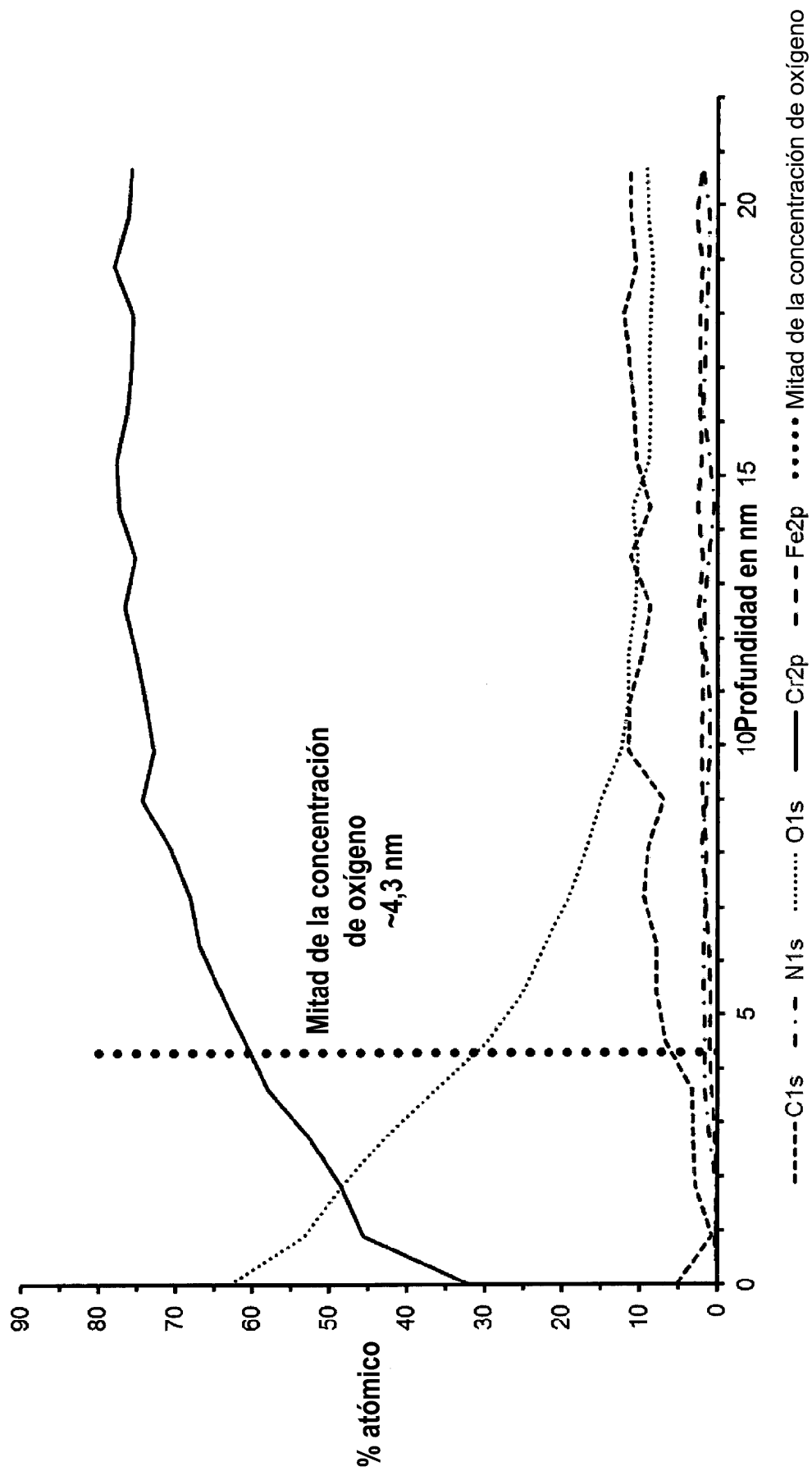


Fig. 3

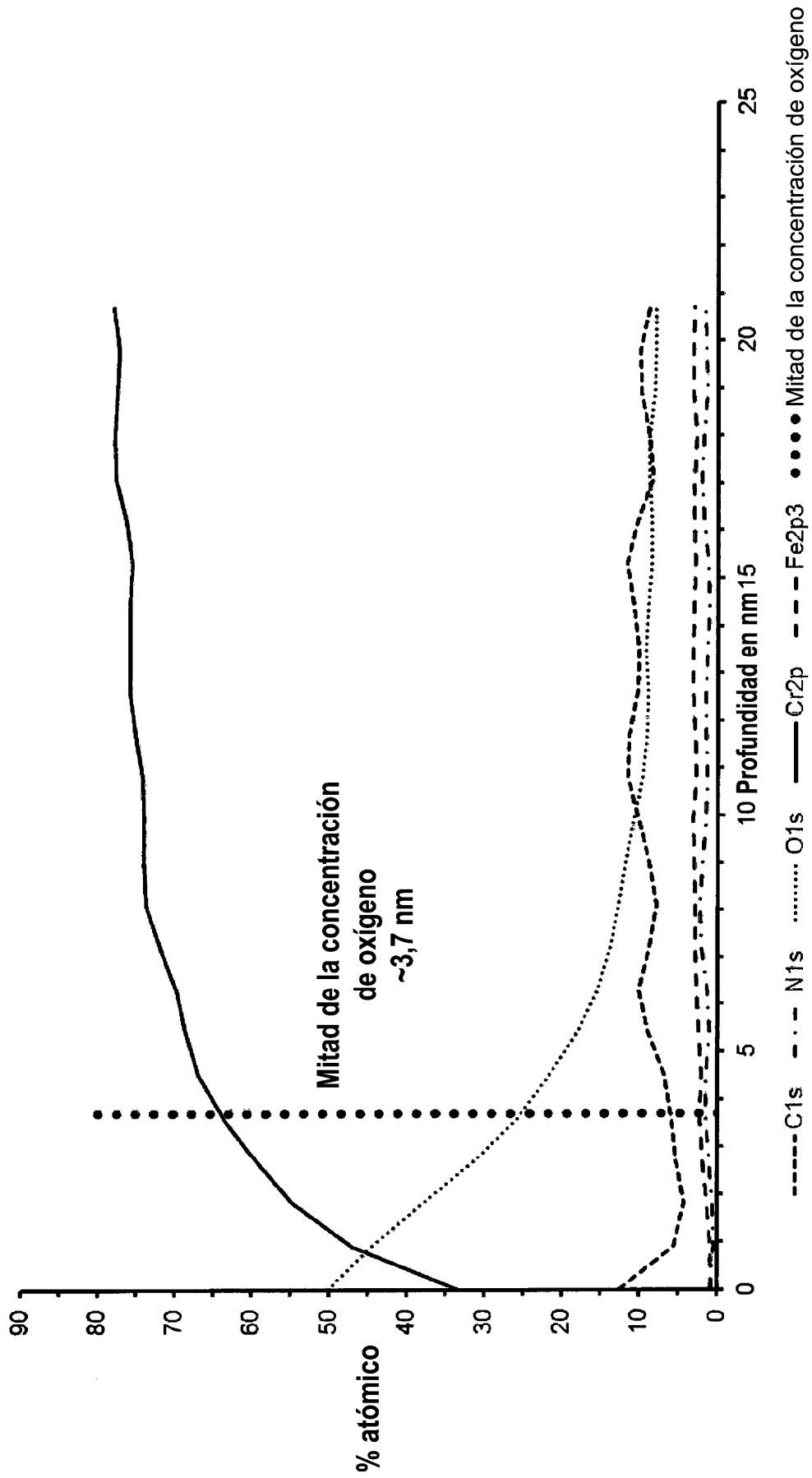


Fig. 4

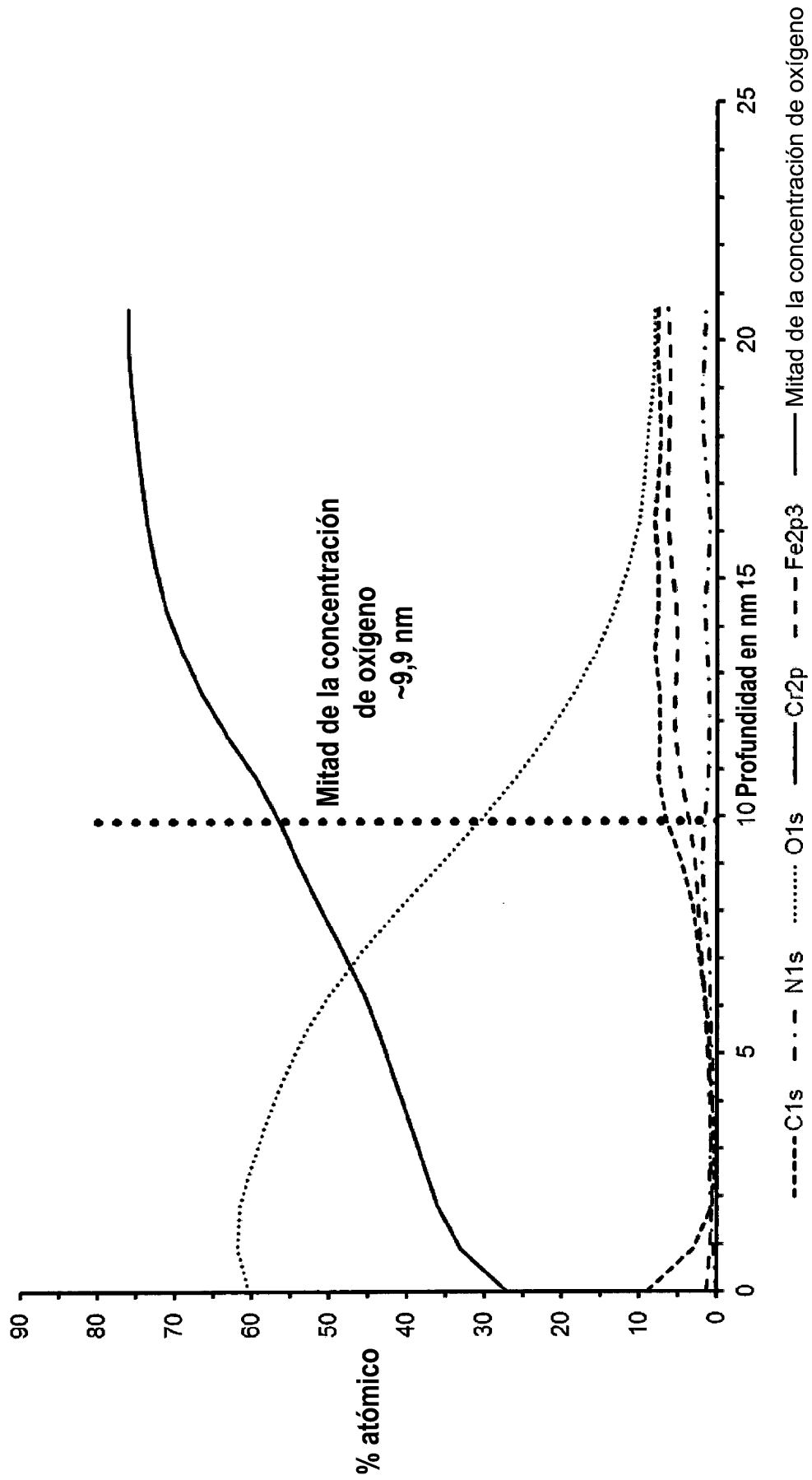


Fig. 5