(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 363 566**

(51) Int. Cl.:

C25D 5/00 (2006.01) ***C25D 5/04*** (2006.01)
C25D 5/08 (2006.01) ***C25D 5/12*** (2006.01)
C25D 5/18 (2006.01) ***C25D 21/00*** (2006.01)
C25D 21/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **08018462 .5**
(96) Fecha de presentación : **22.10.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2180088**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

(54) Título: **Procedimiento para la deposición galvánica de capas de cromo duro.**

(73) Titular/es: **ENTHONE, Inc.**
350 Frontage Road
West Haven, Connecticut 06516, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.08.2011

(72) Inventor/es: **Horsthemke, Helmut**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.08.2011

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 363 566 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la deposición galvánica de capas de cromo duro

La presente invención se refiere a un procedimiento para la deposición de una capa de cromo duro sobre una superficie de un sustrato. En particular, la presente invención se refiere un procedimiento para la deposición de capas de cromo duro a altas velocidades de deposición.

Las capas de cromo duro usadas como revestimientos de componentes tecnológicos están ampliamente extendidas. Así, por ejemplo, se conoce la aplicación de capas de cromo duro a cuerpos de válvulas, camisas de cilindros, pistones de freno o bujes. La capa de cromo depositada sirve por un lado como capa de protección contra la corrosión de la superficie del sustrato que se encuentra debajo y por otro lado también como capa de protección contra el desgaste tribológico, ya que las capas de cromo duro depositadas poseen una gran dureza.

Para la deposición galvánica de capas de cromo, se ponen en contacto las superficies de sustrato para recubrir, después de un pretratamiento adecuado para la preparación de la superficie, con un electrólito que al menos presenta el metal a depositar (cromo), aplicándose una tensión de deposición entre la superficie del sustrato en contacto con el cátodo y un ánodo. Así, se deposita el cromo disuelto liberado en el electrólito sobre la superficie del sustrato formando una capa.

Las capas así depositadas pueden presentar tensiones residuales de tracción o compresión. Las tensiones residuales de compresión pueden conducir a que las capas depositadas tengan microfisuras, significando esto que las capas no quedan totalmente cerradas sino que presentan una red de microfisuras.

Las tensiones residuales de tracción, por el contrario, pueden conducir a fisuras profundas en las capas depositadas a las que migren la humedad o las sustancias agresivas, pudiendo conducir entonces a fenómenos de corrosión en las superficies de sustrato que se encuentran por debajo de la capa de cromo, apareciendo en último extremo un deterioro de la capa de cromo que puede dar lugar hasta a su desprendimiento.

Además, para muchas aplicaciones como, por ejemplo, el cromado de bujes, la tensión residual de tracción presentada por dichas capas resulta desventajosa, ya que repercute negativamente sobre la resistencia a la fatiga por flexión del sustrato o del componente. Además, se asume que, al depositarse las capas de cromo, la inevitable aparición de hidrógeno H_2 en forma gaseosa conduce a una acumulación de hidrógeno en la capa y el sustrato, que a su vez puede conducir a la formación de fisuras en la capa y a un deterioro del sustrato.

Para liberar a las capas de cromo depositadas de la aparición de sus tensiones residuales de tracción, en el estado de la técnica se postprocesan mecánicamente las superficies de sustrato revestidas, por ejemplo, mediante rectificado o bruñido para reducir las tensiones residuales de tracción que aparecen en las capas. Además del coste de procesamiento ligado a ello, el procesamiento puede conducir también a daños de las capas de cromo depositadas, reduciéndose drásticamente, en último término, su propiedad como capa protectora de la corrosión.

Aunque el cromo por sí mismo es un metal relativamente no noble químicamente, las capas de cromo actúan como protección contra la corrosión al formarse una delgada capa superficial de óxido sobre la superficie con el consiguiente potencial muy positivo, mostrando propiedades anticorrosivas y antioxidantes comparables a los metales nobles como el oro, plata o platino.

En la fabricación industrial de artículos en masa revestidos galvánicamente como, por ejemplo, válvulas para los motores de combustión de cuatro tiempos, parachoques, bujes o componentes mecánicos similares, es necesario conseguir la deposición de las capas de cromo sobre las superficies del sustrato a una velocidad de deposición suficientemente alta para poder garantizar una fabricación económicamente razonable. Se consiguen por lo general velocidades de deposición más altas ajustando una densidad de corriente más alta durante el proceso de deposición galvánica. Como reacción secundaria a la deposición galvánica de capas de cromo, aparece sin embargo la formación hidrógeno en el cátodo. Ya que el papel de cátodo en el proceso de revestimiento galvánico lo desempeñan las superficies del sustrato que hay que revestir, pueden llegarse a formarse bolsas con el hidrógeno generado en la superficie del sustrato, lo que tiene mucho impacto en el resultado de deposición de la deposición galvánica de cromo. Así, debido a las bolsas de hidrógeno generadas, se pueden formar poros o defectos que influyen en las propiedades de protección de la corrosión de las capas de cromo depositadas de manera notablemente negativa.

Aumentando la densidad de corriente para conseguir una velocidad de deposición suficientemente alta se llega igualmente a un aumento notable de la formación de hidrógeno en la superficie del sustrato.

La red de fisuras que aparece en las capas de cromo depositadas galvánicamente debido las tensiones residuales de compresión no tiene, sin embargo, sólo un efecto negativo en las características de protección de la corrosión de la capa depositada, sino que conduce positivamente a propiedades mecánicas de las partes móviles así revestidas ya que, eventualmente, los lubricantes reductores de la resistencia tribológica entre los componentes móviles entre sí se pueden acumular en las microfisuras, poseyendo estas así un efecto de depósito para los lubricantes. Esta característica de las capas se denomina capacidad de retención de aceite y se persigue siempre para el

componente mecánico del que se trate. Esto es importante, por ejemplo, en el caso de los aros de pistones, para mantener la estabilidad antiincendios.

El documento GB 1551340 A divulga la deposición de una capa de cromo duro sobre la superficie de un sustrato colocado en una cámara de depresión a través de la cual fluye el electrólito para la deposición de cromo, a una temperatura de 60ºC y a una densidad de corriente ajustada a 80 A/dm^2.

El documento US 2706175 A divulga un dispositivo para el revestido interno de cilindros huecos, depositándose una capa de cromo en condiciones de depresión.

El documento EP 1191129 A divulga un procedimiento para la deposición de una capa de cromo duro en condiciones de depresión, moviéndose el electrólito y el sustrato con una velocidad relativa de 0,4 m/s entre sí.

El documento US 2001/054557 A1 divulga un procedimiento para la deposición galvánica de capas de cromo duro en el que la capa de cromo duro se deposita igualmente en condiciones de depresión a una densidad de corriente de 30 a 40 A/dm^2 y a una frecuencia de pulsos de 5 a 700 Hz.

El documento EP 0024946 A divulga un procedimiento para la deposición de capas de cromo duro en condiciones de depresión a una densidad de corriente en el intervalo de 200 A/dm^2 y generándose un movimiento relativo entre el electrólito y el sustrato a revestir.

El documento US 5277785 divulga un procedimiento y un dispositivo para la deposición de capas de cromo duro por medio de galvanoplastia con escobillas.

Teniendo en cuenta las realizaciones anteriores, resulta por tanto un objetivo de la presente invención especificar un procedimiento para la deposición de capas de cromo duro con el que se puedan depositar las capas de cromo duro a altas velocidades de deposición, de una alta resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas.

Este objetivo se resuelve mediante un procedimiento para la deposición galvánica de una capa de cromo duro sobre una superficie de sustrato que presenta las etapas de

- poner en contacto la superficie del sustrato a revestir con un electrólito apropiado para deposición galvánica que contiene cromo.
- aplicar una tensión entre la superficie del sustrato para revestir y un contraelectrodo para deposición galvánica de una capa de cromo duro sobre la superficie del sustrato, efectuándose la deposición en un recipiente esencialmente estanco frente a gases del entorno, ajustándose una depresión en el recipiente esencialmente estanco frente a gases del entorno, al menos durante la aplicación de la tensión, y moviéndose la superficie del sustrato y el electrólito que contiene cromo con una velocidad relativa entre sí de entre 0,1 m/s y 5 m/s preferentemente > 1m/s a 5 m/s, caracterizado por que se deposita una segunda capa de cromo duro sobre una primera capa de cromo duro depositada, aplicando para la deposición de la primera capa de cromo duro un tren de pulsos de corriente entre la superficie del sustrato y el contraelectrodo y para la deposición de la segunda capa de cromo duro sobre la primera la capa de cromo duro una corriente continua.

La reducción de la presión respecto a la presión ambiental durante la deposición galvánica conduce a un mejor desprendimiento de las bolsas de hidrógeno generadas en la superficie del sustrato durante el proceso de deposición galvánica. Este desprendimiento se ve reforzado por el movimiento relativo entre la superficie del sustrato y el electrólito. En conjunto, todo esto conduce a la deposición de una capa de cromo duro que aún a altas densidades de corriente de deposición está prácticamente libre de poros y defectos.

La depresión correspondiente se puede generar por medio de elementos adecuados, por ejemplo, bombas. Ventajosamente, la diferencia de presiones a ajustar se encuentra en el intervalo de 10 mbar a 800 mbar (1 kPa a 80 kPa), preferiblemente de 20 mbar a 200 mbar (2 kPa a 20 kPa).

En el procedimiento según la invención, se deposita una segunda capa de cromo duro sobre una primera capa de cromo duro ya depositada, aplicándose para la deposición de la primera capa de cromo duro un tren de pulsos de corriente entre la superficie del sustrato y el contraelectrodo y para la deposición de la segunda capa sobre la primera capa de cromo duro una corriente continua.

En una realización del procedimiento según la invención, se deposita una primera capa de cromo duro que no presenta tensiones residuales de ningún tipo debido al tren de pulsos de corriente aplicado y no tiene microfisuras. Aplicando a continuación una corriente continua entre la superficie del sustrato a revestir y el contraelectrodo, se deposita sobre la primera capa de cromo duro ya depositada, que no presenta tensiones residuales o fisuras, una segunda capa de cromo duro que presenta las tensiones residuales de tracción y las microfisuras mecánicas deseadas.

El compuesto de capas así obtenido muestra una resistencia a la corrosión sobresaliente y presenta además, gracias a las microfisuras aparecidas en la capa de cromo superior, unas propiedades mecánicas excelentes como

superficie de rodadura o deslizamiento.

Para la deposición de la primera capa de cromo, se puede aplicar un tren de pulsos de corriente de una frecuencia de pulsos de 5 a 5000 Hz, preferiblemente de 50 Hz a 1000 Hz. En este caso, se puede ajustar la densidad de corriente a entre 25 A/dm^2 y 1000 A/dm^2, preferiblemente a entre 50/dm^2 y 500 A/dm^2.

Para la deposición de la segunda capa de cromo, se puede ajustar una corriente continua con una densidad de corriente en el intervalo entre 25 A/dm^2 y 1000 A/dm^2, e igualmente en un intervalo preferido entre 50 A/dm^2 y 500 A/dm^2.

Según la invención, la superficie de sustrato a revestir se puede poner en contacto con el electrólito que contiene cromo a una temperatura de entre 30ºC y 85ºC, pudiendo presentar el electrólito un valor de pH en el intervalo de pH ≤ 3, preferiblemente pH ≤ 1.

Según la invención, el electrólito que contiene cromo puede presentar una conductividad K de 200 mS/cm. a 550 mS/cm. (a una temperatura de 20ºC).

Ventajosamente, el procedimiento se puede realizar con sólo un electrólito en una célula de revestimiento única.

Según la invención, se puede proporcionar, al menos en algún momento, un movimiento relativo entre el electrodo y la superficie de sustrato a revestir. Según la invención, la velocidad relativa puede estar en un intervalo entre 0,1 m/s y 5,0 m/s.

Para producir el movimiento relativo entre el electrólito y la superficie a revestir, se puede mover la superficie del sustrato o impulsar correspondientemente el electrólito. Para impulsar el electrólito, son apropiadas entre otros dispositivos agitadores o bombas.

El movimiento relativo entre la superficie del sustrato y el electrólito así generado se suma a la depresión aplicada favoreciendo la separación de las bolsas de hidrógeno

En una realización particularmente ventajosa del procedimiento según la invención, se prevé que se ponga en contacto la superficie del sustrato a revestir con el electrólito en una celda, en la que el electrólito que contiene cromo penetre por abajo y que pueda escapar por un rebosadero ajustándose una velocidad de flujo suficiente para reforzar la separación de las bolsas de hidrógeno generadas.

Para la ejecución del procedimiento según la invención, resulta particularmente apropiado un reactor de revestimiento que sea cilíndrico, dotado con un ánodo interno cilíndrico de metal platinado como, por ejemplo, titanio, niobio o tántalo platinado. En la parte superior e inferior del reactor de revestimiento, puede haber apoyos de sujeción para el componente a cromar. Un reactor de revestimiento con este diseño es especialmente apropiado para el revestimiento de componentes cilíndricos. Al menos uno de los apoyos de sujeción es un contacto eléctrico, sirviendo así correspondientemente para la alimentación de corriente al componente.

Desde la parte inferior, una bomba adecuada aspira un electrólito desde un depósito de almacenamiento a través del reactor hasta la parte superior del reactor y lo impulsa de vuelta al depósito de almacenamiento. En el depósito de almacenamiento, el electrólito se puede desgasificar por medio de los dispositivos apropiados. La mezcla de gases a depositar se desvía hacia el exterior al pasar por un desnebulizador. Como alternativa, para desgasificar se puede disponer un recipiente aparte.

En el depósito de almacenamiento puede haber dispositivos para templar el electrólito, es decir, para calentarlo y/o enfriarlo. El depósito de almacenamiento puede estar conectado a través de una bomba de dosificación con otros depósitos de almacenamiento que alojan composiciones para añadir más electrólito al que se encuentra en el depósito de almacenamiento caso de que se necesite una dosis extra de electrólito. Para limitar el volumen, el electrólito caliente, debido a la tensión de deposición aplicada, se puede hacer pasar por un vaporizador, eliminándose el agua que contenga y enfriándolo simultáneamente.

Ventajosamente, dicho reactor diseñado según la invención tiene al menos un lado frontal móvil que facilita la introducción y la extracción del componente a revestir. Además, puede haber también sistemas de tratamiento continuo habituales, y juntas de estanqueidad para la automatización del proceso.

En una configuración de uno de dichos reactores de revestimiento, se puede aclarar el componente revestido en el reactor con agua o con vapor de agua o al menos aclararlo preliminarmente. Para ello, se puede interrumpir el aporte de electrólito al rector y sustituirlo por agua o vapor de agua. En el caso de que sólo se haga un aclarado preliminar del componente revestido en el reactor, se puede terminar de rociar en un segundo reactor que sea esencialmente igual que el primer reactor, pero que no presente un ánodo para alimentación de corriente.

El procedimiento según la invención se materializará a continuación en ejemplos de realización, no pudiendo limitarse la idea inventiva a los ejemplos de realización:

Ejemplos de realización

Ejemplo comparativo 1:

Se puso en contacto una pieza de fabricación (vástago de un pistón de acero de tipo CK 45) para cromar, en un reactor configurado según la invención, con un electrólito para la deposición de una capa de cromo duro que presentaba 370 g/l. de ácido crómico y 5,3 g/l. ácido sulfúrico, alimentándose el reactor correspondiente al electrólito por la parte de abajo y evacuándose por un rebosadero en la parte superior del reactor. La velocidad relativa elegida entre la superficie del sustrato de la pieza de fabricación a recubrir y el electrólito fue de 4m/s. El electrólito presentaba una temperatura de 70ºC. Por medio de dispositivos apropiados dentro del reactor, se ajustó una presión de 50 mbar (5 kPa). Después del correspondiente acondicionamiento y activación de la pieza de fabricación mediante la aplicación de una señal apropiada de corriente tipo rampa, se depositó una capa de cromo duro ajustando la densidad de corriente a 235 A/dm^2 durante 300 segundos. A continuación se aclaró el sustrato.

La capa de cromo obtenida presentaba un espesor de 11 µm, mostraba aproximadamente 40 fisuras/cm y poseía una resistencia a la corrosión en un ensayo de pulverización de sal neutra de 100 h.

Ejemplo comparativo 2

Se puso en contacto una pieza de fabricación para cromar, como en el ejemplo 1, en un reactor configurado según la invención, con un electrólito que contenía 370 g/l. de ácido crómico y 5,3 g/l de ácido sulfúrico y 6 g/l de ácido metanosulfónico. Las condiciones de deposición se correspondían con el ejemplo 1. Se obtuvo una capa de cromo brillante de un espesor de 11 µm que mostraba aproximadamente 250 fisuras/cm y una resistencia a la corrosión en un ensayo de pulverización de sal neutra menor de 100 h.

Ejemplo 1

Se puso en contacto una pieza de fabricación para cromar con el electrólito del ejemplo 2 bajo las condiciones citadas en el ejemplo 2, aplicándose un tren de pulsos de corriente con una densidad de corriente durante el pulso de 235 A/dm^2, de una frecuencia de 1000 Hz, con un periodo de funcionamiento de un 50% durante 400 s.

Se obtuvo una capa de cromo brillante sin fisuras con un espesor de 11 µm que presentaba cero fisuras/cm y una resistencia a la corrosión en un ensayo de pulverización de sal neutra mayor de 500 h.

Ejemplo 2

Se revistió una pieza de fabricación para cromar bajo las condiciones de deposición del ejemplo 3, aplicándose primero, sin embargo, un tren de pulsos de corriente con una densidad de corriente de 235 A/dm^2 durante el pulso, a una frecuencia de 1000 Hz y con un periodo de funcionamiento de un 50% durante 400 s, y a continuación se aplicó al mismo electrólito una corriente continua con una densidad de corriente de 235 A/dm^2 durante 100 segundos, manteniendo iguales el resto de condiciones del proceso.

La capa brillante de cromo obtenida mostraba un espesor de 17 µm y presentaba aproximadamente 25 fisuras/cm, poseyendo una resistencia a la corrosión en un ensayo de pulverización de sal neutra mayor de 500 h.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la deposición galvánica de una capa de cromo duro sobre una superficie de sustrato que presenta las siguientes etapas:

- poner en contacto la superficie del sustrato a revestir con un electrólito apropiado para deposición galvánica que contiene cromo;
- aplicar una tensión entre la superficie del sustrato a revestir y un contraelectrodo para la deposición galvánica de una capa de cromo duro sobre la superficie del sustrato,

en el que se realiza la deposición en un recipiente esencialmente estanco frente a gases del entorno, en el que se ajusta una depresión en el recipiente estanco frente a gases del entorno, al menos durante la aplicación de la tensión, y en el que se mueve la superficie del sustrato y el electrólito que contiene cromo entre sí con una velocidad relativa de 0,1 m/s a 5 m/s, preferiblemente > 1 m/s a 5 m/s, **caracterizado porque** se deposita una segunda capa de cromo duro sobre una primera capa de cromo duro, en el que se aplica para la deposición de la primera capa de cromo duro un tren de pulsos de corriente entre la superficie del sustrato y el contraelectrodo y para la deposición de la segunda capa de cromo sobre la primera la capa de cromo duro, una corriente continua.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se ajusta una diferencia de presión respecto a la presión ambiental de 10 mbar a 800 mbar (1 kPa a 80 kPa), preferiblemente de 20 mbar a 200 mbar (2 kPa a 20 kPa).

3. Procedimiento acuerdo con la reivindicación 1, en el que se aplica para la deposición de la primera capa de cromo duro un tren de pulsos de tensión de frecuencia de 5Hz a 5000 Hz, preferiblemente de 50 Hz a 1000 Hz.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, en el que se ajusta para la deposición de la capa de cromo duro una densidad de corriente de entre 25 A/dm^2 y 1000 A/dm^2, preferiblemente de entre 50 A/dm^2 y 500 A/dm^2.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la superficie del sustrato que se va a revestir se pone en contacto con el electrólito que contiene cromo a una temperatura de entre 30ºC y 85ºC.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se elige para el electrólito un valor de pH en el intervalo de pH ≤ 3, preferiblemente pH ≤ 1.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la superficie del sustrato que se va a revestir se pone en contacto con el electrólito en una celda en la que el electrólito que contiene cromo penetra por abajo y se evacúa por un rebosadero.