

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 052**

51 Int. Cl.:

C25D 3/56

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2011 E 11754998 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2609232**

54 Título: **Baño electrolítico para la separación galvánica y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

27.08.2010 DE 102010035661

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

21.03.2014

73 Titular/es:

**IPT - INTERNATIONAL PLATING TECHNOLOGIES
GMBH (100.0%)**

**Vor dem Lauch 10
70567 Stuttgart, DE**

72 Inventor/es:

KURRLE, MATTHIAS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 450 052 T3

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

DESCRIPCIÓN

Baño electrolítico para la separación galvánica y procedimiento para su fabricación

La invención se refiere a un baño electrolítico para la separación galvánica y a un procedimiento para su fabricación, en particular para una separación galvánica de una capa de níquel y fósforo.

5 La separación galvánica de una capa de níquel t fósforo (capa de NiP) sobre sustratos es interesante para muchos casos de aplicación, puesto que una capa de NiP tiene una dureza alta y buenas propiedades de protección contra desgaste. Además del niquelado galvánico, se conoce también el niquelado químico.

Un baño electrolítico posibilita con preferencia un recubrimiento de alta calidad con una densidad de corriente y una tasa de separación altas, y en este caso es lo más económico posible.

10 El documento WO 99/02765 A1 muestra un baño electrolítico para el recubrimiento de NiP. El baño contiene carbonato de níquel, ácido fosfórico, ácido hipofosfórico (H_3PO_2) o ácido fosfórico (H_3PO_3) y ácido metanosulfónico.

Un problema de la invención es preparar un baño electrolítico nuevo para la separación galvánica y un procedimiento para su fabricación.

15 De acuerdo con la invención, el problema se soluciona por medio de un baño electrolítico de acuerdo con la reivindicación 1, por medio de un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 y por medio de una utilización de acuerdo con la reivindicación 12. Un baño electrolítico de este tipo es estable, permite una densidad de corriente alta, una tasa de separación alta, la generación de una capa de níquel y fósforo buena y es económico. Con preferencia, en el procedimiento se añade sacarina.

20 Otros detalles y desarrollos ventajosos de la invención resultan a partir de los ejemplos de realización descritos a continuación, que no deben entenderse de ninguna manera como limitación de la invención, así como a partir de las reivindicaciones dependientes.

25 Una instalación de galvanización típica tiene una bandeja, en la que se encuentra un baño (electrolito, baño galvánico). El sustrato a recubrir (por ejemplo, un revestimiento cilíndrico de un bloque de motor) está rodeado en el electrolito y por un ánodo insoluble de forma estable o un ánodo soluble. Una fuente de corriente continua es conectada con la conexión positiva en el ánodo y con la conexión negativa en el sustrato (cátodo), y a través de la corriente se realiza la separación galvánica de la capa sobre el sustrato. Una bomba de circulación proporciona una distribución uniforme del baño, y se puede realizar una rotación del sustrato en el electrolito. Éste es sólo un ejemplo explicativo y se pueden utilizar también otras instalaciones de galvanización.

30 La composición del baño determina, entre otras cosas, qué densidades de corriente y, por lo tanto, qué tasas de separación son posibles en el recubrimiento y qué baños se pueden obtener en el mercado para muchos fines de aplicación.

Composición del baño de NiP

35 Se propone un baño, que es bien adecuado para el recubrimiento galvánico con una capa de níquel y fósforo y, dado el caso, otros ingredientes, por lo que el baño se designa a continuación como baño de NiP. Un recubrimiento de níquel y fósforo tiene, frente a un recubrimiento puro de níquel, una dureza más elevada y de esta manera abra campos de aplicación adicionales. La porción de níquel en la capa de níquel y fósforo tiene también influencia sobre las propiedades de protección contra desgaste y las propiedades de corrosión de la aleación. El contenido de fósforo en la capa determina la dureza y un porcentaje en masa habitual es, por ejemplo, de 6 a 8 % en peso de fósforo, pero en función de los requerimientos, pueden ser necesarios también porcentajes en masa más elevados de, por ejemplo, 12 % en peso.

40 Con preferencia se utiliza un baño de NiP con una composición, que contiene en solución:

- sal de níquel
- ácido fosfórico (H_3PO_4)
- ácido fosfónico (H_3PO_3)
- 45 • ácido bórico (H_3BO_3)

El níquel o bien con mayor exactitud los iones de níquel están presentes en la solución de una manera predominante como níquel(II) o bien Ni^{2+} , pero pueden estar presentes también otros estados de oxidación.

Adicionalmente, el baño de NiP puede contener también sacarina y/u otros aditivos. Una adición de H_3PO_2 (ácido

fosfínico) es igualmente posible, pero en los ensayos no ha conducido a un resultado mejorado.

5 La combinación de los ingredientes ácido fosfórico, ácido fosfínico y ácido bórico se ha revelado como ventajoso, puesto que el baño acabado con esta combinación se ha revelado como relativamente estable, en particular en lo que se refiere al valor-pH. La combinación posibilita también una densidad de corriente alta y, por lo tanto, una tasa de separación alta. Además, los ingredientes son relativamente favorables.

El valor-pH de la preparación del baño acabado está con preferencia en el intervalo de 1,6 a 2,3, de manera más preferida en el intervalo de 1,8 a 2,2.

10 A continuación se indican datos de intervalos preferidos para los ingredientes individuales de la composición, con los que la separación electrolítica funciona bien (tasa de separación alta y capa de níquel y fósforo de buena calidad), y en los que el contenido de fósforo en la capa separada corresponde a los requerimientos:

- níquel(II): 90 – 130 g/l
- ácido fosfórico: 60 – 90 g/l
- ácido fosfínico: 20 – 40 g/l
- ácido bórico: 30 -40 g/l
- 15 • sacarina: 0 – 4 g/l

Puesto que los ingredientes en la solución (acuosa) están en parte disociados, para la medición de la concentración de los ingredientes, se pueden verificar mejor otras indicaciones de intervalos.

20 La sal de níquel se añade con preferencia en forma de sulfato de níquel en solución acuosa ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ o bien níquel(II)-sulfato-hexahidrato). La concentración del sulfato (SO_4^{2-}) es en este caso para la indicación superior del intervalo del níquel(II):

- Sulfato: 147 – 213 g/l

Este intervalo de la concentración del sulfato se puede alcanzar o bien puede ser influenciado, por ejemplo, también a través de la adición de ácido sulfúrico.

25 El ácido fosfórico y el ácido fosfínico están disociados en la solución de forma esencialmente completa, de manera que la concentración del ácido fosfórico o bien del ácido fosfínico de acuerdo con las indicaciones reintervalos anteriores se puede indicar también a través de la concentración del fosfato (PO_4^{3-}) o bien del fosfito (PO_3^{3-}):

- Fosfato: 58 – 88 g/l
- Fosfito: 19 – 39 g/l

30 El ácido bórico está disociado de forma incompleta en la solución. Las moléculas disueltas (H_3BO_3) están, por lo tanto, en un equilibrio condones ($3 \text{H}^+ + (\text{BO}_3^{3-})$). Un baño, según las indicaciones de intervalos anteriores para la concentración del ácido bórico contiene boro (parcialmente como ingrediente del borato y parcialmente como ingrediente del ácido bórico) con una concentración en el intervalo de 5,2 a 7,0 g/l.

35 Con el baño de NiP es posible el recubrimiento de diferentes sustratos. Así, por ejemplo, se puede recubrir cobre, acero o acero noble. Antes del recubrimiento se realiza con preferencia un desengrase, activación y decapado del sustrato, como se conoce por el técnico.

Ensayos realizados

40 Se realizaron una pluralidad de ensayos con diferentes composiciones del baño para la separación de NiP. En los ensayos realizados a modo de ejemplo a continuación se pudo generar a través de separación galvánica una capa de NiP. La capa de NiP separada estaba libre de poros, era homogénea, brillante gris antracita y amorfa, siendo posible una recristalización a través de atemperación. Como sustrato se utilizó un bulón de cobre, que había sido pretratado (desengrase, activación y decapado). La temperatura era aproximadamente 65 °C y la densidad de la corriente era hasta 30 A/dm². La tasa de separación depende de la densidad de la corriente y se consiguieron tasas de separación de 0,5µm/min hasta más de 2 µm/min, sin que estos valores representen límites técnicos. Se realizaron ensayos con éxito con espesores de capa de hasta 100 µm.

45 Ejemplos I a V

El baño de NiP tenía la siguiente composición:

Ensayo	Níquel(II)	Ácido fosfórico	Ácido fosfónico	Ácido bórico	Sacarina
I	100 g/l	75 g/l	30 g/l	35 g/l	2,6 g/l
II	100 g/l	75 g/l	30 g/l	35 g/l	0 g/l
III	100 g/l	75 g/l	40 g/l	30 g/l	2,5 g/l
IV	100 g/l	60 g/l	30 g/l	30 g/l	2,6 g/l
V	100 g/l	45 g/l	10 g/l	30 g/l	2,6 g/l

La concentración del ácido fosfórico o bien del ácido fosfónico se puede indicar también a través de la concentración del fosfato ((PO_4^{3-}) o bien del fosfito ((PO_3^{3-})). Así, por ejemplo, 75 g/l de ácido fosfórico corresponde al valor 73 g/l de fosfato, y 30 g/l de ácido fosfónico corresponde al valor 29 g/l de fosfito.

- 5 La utilización de sacarina no es necesaria en espesores de capa de NiP de, por ejemplo, 5 – 10 μm , sin embargo se ha revelado que es ventajosa especialmente con espesores de capa de más de 40 μm .

La separación galvánica funciona, por ejemplo, bien a una temperatura de aproximadamente 65 °C. También son posibles temperaturas más elevadas de, por ejemplo, 80 – 90 °C, debiendo tenerse en cuenta, en el caso de utilización de aditivos orgánicos, como por ejemplo sacarina, su sensibilidad a la temperatura.

- 10 Se recubrió de manera reproducible con densidades de corriente de hasta 30 A/dm^2 . El rendimiento de corriente medido era aproximadamente de 50 – 55 %. Con una densidad de la corriente de 10 A/dm^2 , se consiguió una tasa de separación de aproximadamente 1 $\mu\text{m}/\text{min}$.

En los ensayos realizados se midió como porcentaje en masa del fósforo en la capa de níquel y fósforo hasta 12 % en peso.

- 15 Los ensayos han mostrado que una concentración más elevada de níquel(II) en el baño posibilita una densidad de corriente más elevada, estando limitada la concentración a través del límite de saturación.

En una capa de NiP se trata de una aleación binaria con los ingredientes Ni y P. No obstante, al baño de NiP se pueden añadir otros ingredientes a separar. Así, por ejemplo, se puede separar también una aleación ternaria (Ni-X-P, por ejemplo Ni-Co-P) o una aleación cuaternaria, o también es posible la separación de una capa de dispersión, en la que partículas adicionales están incrustadas en la capa de NiP, por ejemplo carburo de silicio (SiC), nitruro de boro (BN), carburo de boro (B_4C), nitruro de titanio (TiN), nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de titanio (TiC), carburo de wolframio (WC) y/u óxido de aluminio (Al_2O_3).

- 20

Análisis del baño de NiP

Una condición previa para el recubrimiento galvánico comercial es la posibilidad del análisis de la composición del baño. Mientras que la concentración de níquel(II) se puede medir a través de titulación, la concentración del ácido fosfórico y del ácido fosfónico es posible a través de la medición de la concentración del fosfato ((PO_4^{3-}) o bien del fosfito ((PO_3^{3-})) por medio de cromatografía de iones, la determinación de la concentración del ácido bórico en el baño Denia indicado es más difícil o bien más costosa. Puesto que la titulación para la determinación de la concentración del ácido bórico no es posible o bien sólo con dificultad en virtud de los valores-pKs similares del ácido bórico, ácido fosfórico y ácido fosfónico, la determinación de la concentración del ácido bórico debe realizarse a través de otros procedimientos, como, por ejemplo, a través de AAS (espectrometría por absorción de átomos) o para mediciones exactas a través del ICP-OES más caro (espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente).

- 25
- 30

Fabricación de la base de NiP

Ejemplo VI

- 35 Como ejemplo se describe la fabricación de un baño de NiP con la siguiente composición:

- 100 g/l de Ni^{2+}
- 64 g/l de H_3PO_4
- 30 g/l de H_3PO_3
- 35 g/l de H_3BO_3

- 2,6 g/l de sacarina

Valor-pH = 1,8

Etapa 1

En la primera etapa se mezclaron en el caso de la adición opcional de sacarina:

- 5
- 425,4 g/l de níquel(II)-sulfato-hexahidrato en solución acuosa
 - 2,6 g/l de sacarina

10 El níquel(II)-sulfato-hexahidrato ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) en solución acuosa es ofrecido, por ejemplo, por la Fa. IPT International Plating Technologies GmbH, Stuttgart, como NDC Make Up & Maintenance. Ésta es una solución de níquel(II)-sulfato-hexahidrato con una concentración de 114,5 g/l de níquel. Para la cantidad indicada anteriormente del níquel(II)-sulfato-hexahidrato debe añadirse 0,675 l de NDC Make Up & Maintenance. La cantidad indicada conduce a una concentración de aproximadamente 95 g/l de níquel(II).

Etapa 2

En la segunda etapa se añadieron al baño:

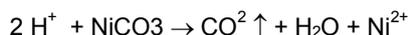
- 15
- 44 ml/l de ácido fosfórico al 85 %
 - 30 g/l de ácido fosfónico
 - 35 g/l de ácido bórico

El ácido fosfónico y el ácido bórico son sustancias sólidas, que se pueden añadir como tales o, en cambio, también en solución. El baño tiene en este estado un valor-pH en la zona inferior a 1. En el caso de la adición de sacarina, ésta se realiza con preferencia en la solución de sal de níquel y antes de la adición de los ácidos.

Etapa 3

20 A continuación se añadió en la tercera etapa o en la primera y/o en la segunda etapa carbonato de níquel (NiCO_3), hasta que se elevó el valor-pH a 1,8. Esto se puede realizar, por ejemplo, midiendo continuamente el valor-pH durante la adición del carbonato de níquel y deteniendo la adición tan pronto como se ha alcanzado el valor-pH deseado. De esta manera se añade, por una parte, un níquel adicional (aproximadamente 5 g/l de Ni^{2+}) y, por otra parte, se eleva claramente el rendimiento de corriente a través del valor-pH elevado. La elevación del valor-pH a través de la adición de carbonato de níquel funciona bien hasta un valor-pH de aproximadamente 2,2. Con un valor-pH más elevado se puede introducir saturación en el baño.

La elevación del valor-pH se realizó de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



30 El dióxido de carbono (CO_2) se escapó como gas.

La elevación del valor-pH se puede realizar, por ejemplo, a través de la adición de lejías (por ejemplo, hidróxido sódico (NaOH)). La utilización de carbonato de níquel para la elevación del valor-pH tiene la ventaja de que no entran cationes de elementos adicionales en el baño, sino que se eleva de nuevo, dado el caso, a través de la separación galvánica la concentración reducida de níquel(II).

Etapa 4

En la cuarta etapa o en la primera, segunda y/o tercera etapas se rellena el baño electrolítico con agua-VE (agua totalmente desalinizada) hasta el volumen deseado

La fabricación del baño de NiP funciona, por ejemplo, bien a una temperatura de aproximadamente 40 – 65 °C, sin que éstas sean límites absolutos.

40 Naturalmente están en el marco de la presente invención múltiples variaciones y modificaciones.

Por ejemplo, son posibles también otras sales de níquel o bien combinaciones de sales de níquel (por ejemplo, sulfato de níquel y cloruro de níquel (NiCl_2)), procediendo con preferencia al menos el 50 % del níquel(II) durante la fabricación del baño a partir del sulfato de níquel, de manera más preferida al menos el 70 %.

A través de tratamiento térmico del sustrato recubierto (atemperación) se puede conseguir una elevación adicional

de la dureza.

REIVINDICACIONES

- 1.- Baño electrolítico para la separación galvánica, que contiene en solución:
- a) sal de níquel
 - b) ácido fosfórico
 - 5 c) ácido fosfónico
 - d) ácido bórico
- 2.- Baño electrolítico de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene en solución ácido fosfórico con una concentración en el intervalo de 60 – 90 g/l.
- 10 3.- Baño electrolítico de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene en solución ácido fosfórico con una concentración en el intervalo de 20 – 40 g/l.
- 4.- Baño electrolítico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene en solución ácido bórico con una concentración en el intervalo de 30 – 40 g/l.
- 5.- Baño electrolítico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene en solución níquel(II) con una concentración en el intervalo de 90 – 130 g/l.
- 15 6.- Baño electrolítico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene en solución 0 – 4 g/l de sacarina.
- 7.- Baño electrolítico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que tiene un valor-pH en el intervalo de 1,6 a 2,3.
- 20 8.- Baño electrolítico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal de níquel comprende sulfato de níquel y en el que el níquel(II) en el baño procede más del 50 % desde el sulfato de níquel.
- 9.- Baño electrolítico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que presenta en solución sulfato con una concentración en el intervalo de 147 – 213 g/l.
- 10.- Procedimiento para la fabricación de un baño electrolítico, cuyo procedimiento presenta las siguientes etapas:
- A) se mezclan una sal de níquel, ácido fosfórico, ácido fosfónico y ácido bórico;
 - 25 B) se añade carbonato de níquel, para elevar el valor-pH.
- 11.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que se mide el valor-pH del baño y en el que para la elevación del valor-pH se añade carbonato de níquel hasta que se ha alcanzado un valor-pH predeterminado, en el que el valor-pH predeterminado está con preferencia en el intervalo de 1,6 a 2,3.
- 30 12.- Utilización de un baño electrolítico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la separación galvánica de una capa que contiene níquel sobre una pieza de trabajo.