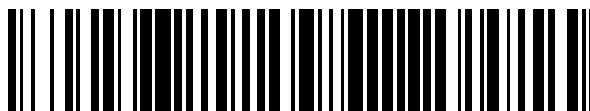


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 867**

51 Int. Cl.:

C25D 3/12 (2006.01)

C25D 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2010** **E 10742444 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013** **EP 2451997**

54 Título: **Electrolito de níquel**

30 Prioridad:

07.07.2009 EP 09164714

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2014

73 Titular/es:

HSO HERBERT SCHMIDT GMBH & CO. KG
(100.0%)
Schorberger Strasse 18
42699 Solingen, DE

72 Inventor/es:

PRINZ, ANDREAS y
VIECENZ, HEIKO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 452 867 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

Electrolito de níquel

La presente invención se refiere a un electrolito de níquel y a su uso.

- 5 Los electrolitos de níquel galvanicos se conocen por el experto en las más distintas realizaciones. Por ejemplo, para el perfeccionamiento de superficies se dotan componentes de capas de cobre que se dotan de normalmente dos o tres capas de níquel y una capa de cromo u otras aleaciones. Mientras que las capas exteriores sirven para el aspecto óptico del componente, las capas inferiores sirven esencialmente para la protección frente a la corrosión.

Las áreas de aplicación típicas son por ejemplo diafragmas, listones, rejillas protectoras de radiadores en automóviles.

- 10 Los electrolitos de níquel usados con más frecuencia se basan en el denominado electrolito de Watts que tiene normalmente la siguiente composición:

- NiSO ₄ •7H ₂ O	240 g/l a 310 g/l
- NiCl ₂ •6H ₂ O	45 g/l a 50 g/l
- H ₃ BO ₃	30 g/l a 40 g/l.

- 15 Para la protección frente a la corrosión se usan en capas de níquel esencialmente capas microagrietadas y microporosas. En caso de capas microagrietadas se generan tensiones durante la deposición del níquel mediante el uso de ácidos orgánicos. Una fotografía microscópica de una capa de este tipo se muestra en la figura 3. Las grietas en la capa de níquel continúan en el cromo depositado sobre el mismo. Los ataques de corrosión se transmiten por ello desde la capa de cromo exterior hasta la capa de níquel interior y no alteran la superficie.

- 20 Las capas microporosas han desplazado en muchos sectores a las capas microagrietadas. En caso de las capas microporosas se usan además de compuestos de azufre también sólidos, sin embargo ningún ácido orgánico.

La figura 4 muestra una fotografía de una capa microporosa.

Aunque de electrolitos de níquel se conocen numerosas variantes, existe además la necesidad de electrolitos de níquel mejorados que conduzcan a revestimientos que tengan propiedades de corrosión modificadas o mejoradas.

- 25 El documento US 3.471.271 describe un procedimiento en el que mediante adición de grandes cantidades de sólidos se generan grietas en la capa de níquel.

Era objetivo de la presente invención proporcionar electrolitos de níquel con los que pudieran obtenerse revestimientos con otras propiedades de corrosión preferentemente mejoradas.

El objetivo se consigue mediante un electrolito de níquel que contiene:

- 30 - sales de níquel
 - de 5 g/l a 150 g/l de ácido orgánico, o sus sales
 - de 0,05 g/l a 1 g/l de sólido inorgánico con un tamaño de grano (d₅₀) de 0,1 µm a 3 µm
 - < 10 g/l de ácido bórico;

no conteniendo el electrolito de níquel EDTA.

- 35 Como compuesto de níquel son adecuadas distintas sales de níquel, en particular cloruro de níquel, acetato de níquel, sulfato de níquel así como mezclas de los mismos.

La cantidad del níquel en el electrolito de níquel asciende preferentemente a de 5 g/l a 300 g/l, prefiriéndose una cantidad de 200 g/l a 280 g/l, respectivamente calculada con respecto a NiCl.

- 40 Como ácido orgánico son adecuados en particular ácidos orgánicos de bajo peso molecular tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y mezclas de los mismos. Las cantidades adecuadas del ácido ascienden a de 5 g/l a 150 g/l, preferentemente de 10 g/l a 30 g/l o de 40 g/l a 70 g/l.

- Adicionalmente, el electrolito de níquel de acuerdo con la invención contiene un sólido inorgánico, por ejemplo óxido de aluminio, dióxido de silicio, silicatos tales como por ejemplo talco, carburo de silicio o mezclas de los mismos. Los contenidos preferentes del sólido inorgánico se encuentran en el intervalo de 0,1 g/l a 0,8 g/l, prefiriéndose una
 45 cantidad de 0,1 g/l a 0,3 g/l.

Preferentemente, el electrolito de níquel contiene en sólido más de 0,1 g/l, por ejemplo 0,15 g/l o 0,2 g/l. Preferentemente, el electrolito de níquel contiene menos de 0,8 g/l o menos de 0,7 g/l, más preferentemente menos

de 0,5 g/l y más preferentemente menos de 0,4 g/l o menos de 0,3 g/l.

En formas de realización individuales, la cantidad de sólidos inorgánicos puede ser también de 0,05 g/l a 100 g/l o de 0,1 g/l a 60 g/l. Como tamaño de grano promedio del sólido inorgánico (d50) se usan preferentemente tamaños de grano de 0,1 μm a 3 μm , más preferentemente de 0,8 μm a 3 μm , aún más preferentemente de 1 μm a 2,2 μm . En otras formas de realización puede encontrarse el tamaño de grano promedio en el intervalo de 200 nm a 5 μm o de 0,8 μm a 3 μm .

De acuerdo con la invención se consigue mediante el electrolito que se depositen partículas inorgánicas en la capa. Se produce una capa microagrietada que contiene partículas inorgánicas depositadas. Las capas obtenidas correspondientes no las ha conocido el experto hasta ahora.

El electrolito de níquel puede contener otros constituyentes habituales de electrolitos, en particular agentes humectantes, sustancias tampón y/o abrillantadores.

En una forma de realización, el electrolito de níquel contiene adicionalmente amoníaco.

El contenido en ácido bórico se encuentra en < 10 g/l.

En una forma de realización de la invención, el electrolito de níquel de acuerdo con la invención no contiene ácido bórico. Se prefiere que el contenido en ácido bórico sea < 5 g/l, más preferentemente < 1 g/l.

Preferentemente, el electrolito de níquel de acuerdo con la invención no contiene ningún agente reductor tal como hipofosfito, tal como se usa para la deposición sin corriente externa. Preferentemente, el contenido en agente reductor se encuentra en < 10 g/l, más preferentemente < 5 g/l, aún más preferentemente < 1 g/l.

El agente reductor es un agente que a partir del electrolito puede reducir Ni^{2+} a Ni.

El electrolito de níquel de acuerdo con la invención se ajusta preferentemente a un valor de pH ácido entre pH 1,5 y 6,5, más preferentemente de 2 a 5, y aún más preferentemente de 3 a 4,5. Esto puede realizarse de manera habitual mediante la adición de ácidos o bases.

Es también objeto de la invención un procedimiento para la galvanización de un componente que comprende la etapa de poner en contacto el componente con el electrolito de níquel de acuerdo con la invención y aplicar una densidad de corriente de 2 A/dm^2 a 15 A/dm^2 , preferentemente 5 A/dm^2 a 10 A/dm^2 a una temperatura de 20 °C a 55 °C, preferentemente de 25 °C a 35 °C.

De acuerdo con la invención se usa un electrolito de níquel que ya sin adición de sólido conduce a una estructura microagrietada y concretamente independientemente de cómo se realice el tratamiento posterior del electrolito, por ejemplo aunque en el caso del tratamiento posterior de la capa se trate de un lavado en caliente o en frío. Un electrolito de níquel (sin adición de un sólido) se aplica en el sentido de esta solicitud como electrolito de níquel microagrietado, cuando con la aplicación de una densidad de corriente de 5 A/dm^2 y una temperatura de 25 °C con un espesor de capa de 2 μm seguida de un lavado en frío aparece una superficie agrietada.

Se ha mostrado que para una incorporación especialmente buena de un número mayor de partículas de sólido es importante que la capa de níquel generada sea más gruesa que el valor d50 de las partículas usadas. Cuanto más gruesas sean las capas, el sólido parece depositado de manera tanto más profunda y compacta. Se prefieren especialmente espesores de capa de más de 2 μm hasta 5 μm . El espesor de capa de cromo muestra poca influencia. Son adecuados espesores de capa de cromo en el intervalo de aproximadamente 0,375 μm a 2 μm .

En la realización del procedimiento se muestra una influencia del movimiento del baño. Un pequeño movimiento del baño parece necesario para mantener dispersados los sólidos inorgánicos en electrolitos de níquel. Por otro lado un movimiento demasiado grande parece ser perjudicial, dado que probablemente se arrancan partículas de las grietas antes de éstas estén unidas de manera suficientemente fija.

La galvanización con electrolitos de níquel la conoce básicamente el experto y las medidas de procedimiento habituales para la galvanización con electrolitos de níquel pueden aplicarse también para el nuevo electrolito de acuerdo con la invención.

Mediante el uso del nuevo electrolito se obtiene una estructura especial que presenta poros y grietas definidos. Sorprendentemente esto conduce a una clara modificación de las propiedades de corrosión.

Típicamente el componente que se galvaniza está compuesto de plástico o metal. En un procedimiento habitual se aplican una o varias capas de cobre que se revisten entonces por una o varias capas de níquel y finalmente por capas decorativas, por ejemplo capas de cromo. A este respecto, al menos una de las capas de níquel es una capa de níquel de acuerdo con la invención.

El electrolito de níquel de acuerdo con la invención puede aplicarse ventajosamente con aplicación habitual de la galvanoplastia, de modo que no se requieren medidas estructurales.

Es además objeto de la invención un componente que presenta una o varias capas que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la invención es el uso del electrolito de níquel de acuerdo con la invención para el revestimiento de componentes.

5 La figura 1 muestra los resultados de una prueba CASS con componentes que se revistieron de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 (detrás) o ejemplo comparativo 2 (delante).

La figura 2 muestra resultados de una prueba frente a sales de cloruro de calcio a base de pastas de caolín. Se comparó un componente con un revestimiento de acuerdo con el ejemplo 2 (arriba) con un revestimiento de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 (abajo).

10 La figura 3 muestra una fotografía de una capa microagrietada del estado de la técnica.

La figura 4 muestra una capa microporosa de acuerdo con el estado de la técnica.

La figura 5 muestra una estructura que se obtuvo con el electrolito de níquel de acuerdo con la invención.

La figura 6 muestra una fotografía de superficie que se obtuvo con el electrolito de acuerdo con la invención, sin embargo sin la adición de un sólido inorgánico.

15 La figura 7 muestra una fotografía de microscopia electrónica de barrido sin sólido de la superficie de acuerdo con la figura 6.

La figura 8 una fotografía de microscopia electrónica de barrido de las capas de acuerdo con la invención con un sólido incorporado.

20 La figura 9 muestra un revestimiento tal como se obtuvo con un electrolito del documento US 3.471.271 ejemplo 1 (sin adición de sólido).

La figura 10 muestra en condiciones idénticas la deposición de un electrolito de acuerdo con la invención de acuerdo con el ejemplo 2 (sin adición de sólido).

25 Sorprendentemente se muestra que las capas de acuerdo con la invención muestran una estabilidad frente a la corrosión mejorada y concretamente en particular en la corrosión por cloruro de calcio como sal de deshielo. El cloruro de calcio tiene un punto de rocío más bajo que otras sales y es extremadamente activa por su fuerte higroscopicidad. Los revestimientos de cromo microporosos divulgados son atacados con frecuencia ya tras un invierno de manera claramente visible.

La invención se explica en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

30	sulfato de níquel	240 g/l
	cloruro de níquel:	45 g/l
	ácido bórico:	30 g/l
	óxido de aluminio, d50 = 2,5 µm	0,3 g/l
	portador de brillo:	20 ml/l
35	agente humectante:	10 ml/l
	abrillantador:	0,5 ml/l
	Temperatura:	55 °C
	densidad de corriente	4 A/dm ²
	valor de pH:	3,8
40	tiempo de exposición:	3 min

Movimiento mediante inyección de aire

El revestimiento generado muestra una superficie microporosa dependiente de sólido con al menos 8.000 poros/cm².

Ejemplo 2

45	cloruro de níquel:	250 g/l
	acetato de amonio:	30 g/l
	cloruro de amonio:	20 g/l
	ácido acético:	15 ml/l
	abrillantador:	1 ml/l
	óxido de aluminio, d50 = 2 µm:	0,5 g/l
50	temperatura:	27 °C

densidad de corriente:	5 A/dm ²
valor de pH:	3,5
tiempo de exposición:	3 min

Movimiento mediante inyección de aire

- 5 Tras el proceso de lavado en caliente, el revestimiento muestra una combinación estructural definida, continua con superficie ampliada y microporos.

Ejemplo 3

10	cloruro de níquel:	180 g/l
	acetato de amonio:	30 g/l
	cloruro de sodio:	50 g/l
	ácido acético:	8 ml/l
	ácido propiónico:	5 ml/l
	abrillantador:	0,5 ml/l
15	talco + óxido de aluminio, d50 = 3 µm:	0,7 g/l
	temperatura:	30 °C
	densidad de corriente:	6 A/dm ²
	valor de pH:	3,2
	tiempo de exposición:	3 min

Movimiento mediante inyección de aire

- 20 Tras el proceso de lavado en caliente, el revestimiento muestra una combinación estructural definida, continua con superficie ampliada y microporos.

Ejemplo 4

25	cloruro de níquel:	210 g/l
	sulfato de níquel:	44 g/l
	acetato de amonio:	20 g/l
	formiato de amonio:	10 g/l
	ácido acético:	10 ml/l
	abrillantador:	1,0 ml/l
30	talco + dióxido de silicio, d50 = 1,5 µm	0,6 g/l
	temperatura:	29 °C
	densidad de corriente:	5,5 A/dm ²
	valor de pH:	3,5
	tiempo de exposición:	3 min

Movimiento mediante inyección de aire

- 35 Tras el proceso de lavado en caliente, el revestimiento muestra una combinación estructural definida, continua con superficie ampliada y microporos.

Ejemplo 5 - prueba CASS

- 40 La prueba CASS (*copper accelerated acidic salt spray test*, prueba de pulverización de sal ácida acelerada con cobre) está descrita en la norma DIN 50021. En una cámara se pulverizan probetas con una disolución salina con la siguiente composición:

- 50 g/l de cloruro de sodio
- 0,26 g/l de cloruro de cobre-(II) • 2 H₂O
- ácido acético para el ajuste de pH hasta de 3,1 a 3,3

- 45 Tras 24, 48 ó 96 horas se extrae la pieza de la niebla, se lava rigurosamente y se seca. La sal de cobre disuelta produce una disolución del metal innoble en el sistema de capa.

La prueba CASS muestra el modo de corrosión en el sistema de capa.

Ejemplo 6 - Resultados de las pruebas CASS

- 50 La figura 1 muestra los resultados de la prueba CASS tras 96 h. En caso del componente trasero, revestido de acuerdo con el ejemplo comparativo 1, pueden distinguirse apariciones de corrosión, mientras que el componente con un revestimiento de acuerdo con el ejemplo 2 (delante) no muestra apariciones de corrosión.

Ejemplo 7 - prueba de caolín y cloruro de calcio

Se prepara una pasta a partir de 5 ml de disolución saturada de cloruro de calcio y 3 g de caolín y un pH de 6,5 a 7,5. Se trata de una sustancia a modo de papilla. Se aplica una cantidad definida sobre una probeta en un diámetro adecuado y se almacena a 60 °C durante 48 h. Esta es una prueba acelerada para la estimación de la estabilidad frente a sal de deshielo que contiene cloruro de calcio.

Ejemplo 8 - Resultados de la prueba de caolín y cloruro de calcio

La figura 2 muestra que el componente revestido de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 (delante) muestra claras marcas de corrosión, mientras que la pieza revestida de acuerdo con la invención (detrás) no muestra marcas de corrosión.

Ejemplo 9

Un electrolito de níquel, tal como se describe en el ejemplo 1 del documento US 3.471.271, se revistió sin adición de un sólido con una densidad de corriente de 6 A/dm². La figura 9 muestra que la estructura sin adición de sólidos no presenta grietas.

En condiciones de revestimiento idénticas se revistió el electrolito de acuerdo con el ejemplo 2. La figura 10 muestra que este electrolito sin adición de sólidos da como resultado ya estructuras agrietadas.

REIVINDICACIONES

1. Electrolito de níquel que contiene:
 - sales de níquel,
 - de 5 g/l a 150 g/l de ácido orgánico o sus sales,
 - 5 - de 0,05 g/l a 1 g/l de sólido inorgánico con un tamaño de grano (d50) de 0,1 μm a 3 μm ,
 - < 10 g/l de ácido bórico,no conteniendo el electrolito de níquel EDTA.
2. Electrolito de níquel según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido en níquel asciende a de 5 g/l a 300 g/l, preferentemente de 200 g/l a 280 g/l con respecto a NiCl.
- 10 3. Electrolito de níquel según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el ácido orgánico se selecciona de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y sus sales y mezclas de los mismos y/o porque el ácido orgánico está contenido en una cantidad de 10 g/l a 30 g/l o de 40 g/l a 70 g/l.
4. Electrolito de níquel según la reivindicación 1 a 3, **caracterizado porque** el electrolito de níquel forma capas que son microagrietadas.
- 15 5. Electrolito de níquel según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el sólido inorgánico se selecciona de óxido de aluminio, dióxido de silicio, silicatos tales como talco, carburo de silicio y mezclas de los mismos.
6. Electrolito de níquel según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el contenido en sólido inorgánico asciende a de 0,1 g/l a 0,3 g/l.
- 20 7. Electrolito de níquel según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el tamaño de grano promedio del sólido inorgánico (d50) se encuentra en de 0,8 μm a 3 μm , preferentemente de 1 μm a 2,2 μm .
8. Electrolito de níquel según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** están contenidos uno o varios de los constituyentes agentes humectantes, sustancias tampón, abrillantadores, amoníaco, compuesto alcalino, compuesto alcalinotérreo, compuestos de amonio.
- 25 9. Electrolito de níquel según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el níquel se introduce en forma de cloruro de níquel, sulfato de níquel, acetato de níquel o mezclas de los mismos.
10. Electrolito de níquel según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el valor de pH asciende a de 1,5 a 6,5, preferentemente de 3 a 4,5.
- 30 11. Electrolito de níquel según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** no está contenido ningún agente reductor y/o ácido bórico.
12. Procedimiento para la galvanización de un componente que comprende la etapa de poner en contacto el componente con un electrolito de níquel de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 y aplicar una densidad de corriente de 2 A/dm² a 15 A/dm², preferentemente de 5 A/dm² a 10 A/dm² a una temperatura de 20 °C a 55 °C, preferentemente de 25 °C a 35 °C.
- 35 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** sobre el componente se aplican una o varias capas de cobre y eventualmente otras capas de níquel y finalmente una o varias capas de cubierta, capas de cromo y eventualmente se realiza un proceso de lavado en caliente a al menos 50 °C.
14. Componente que comprende una o varias capas, en el que puede obtenerse al menos una capa mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 y contiene sólidos inorgánicos.
- 40 15. Uso de un electrolito de níquel según una de las reivindicaciones 1 a 11 para el revestimiento de componentes.

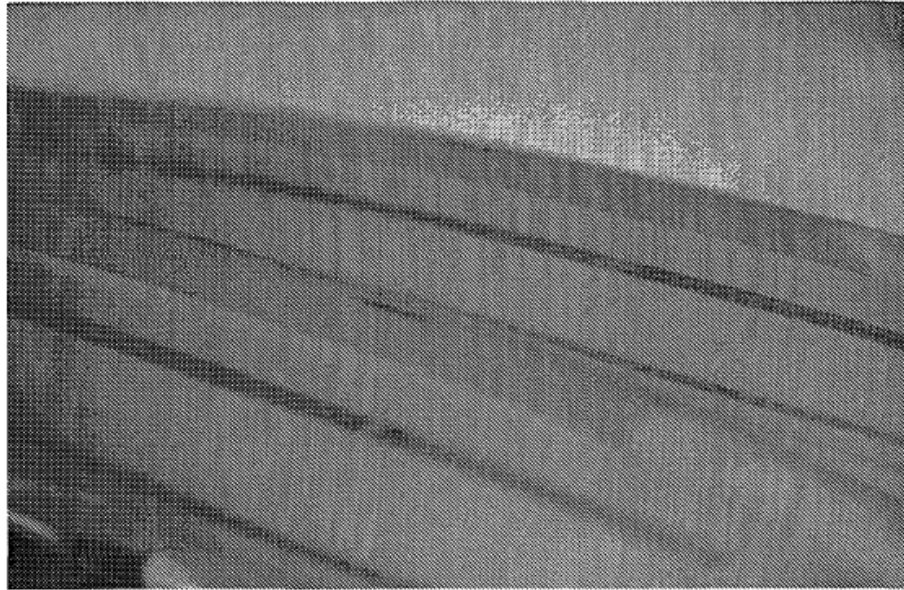


Fig.1

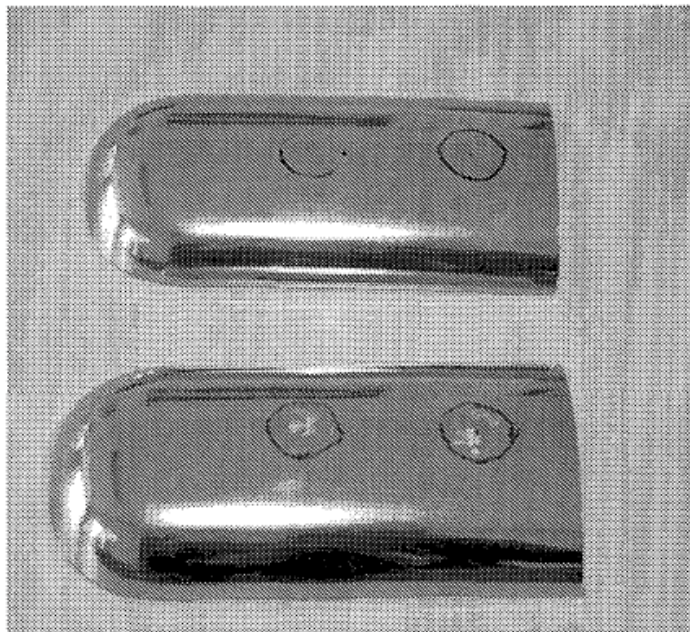


Fig.2

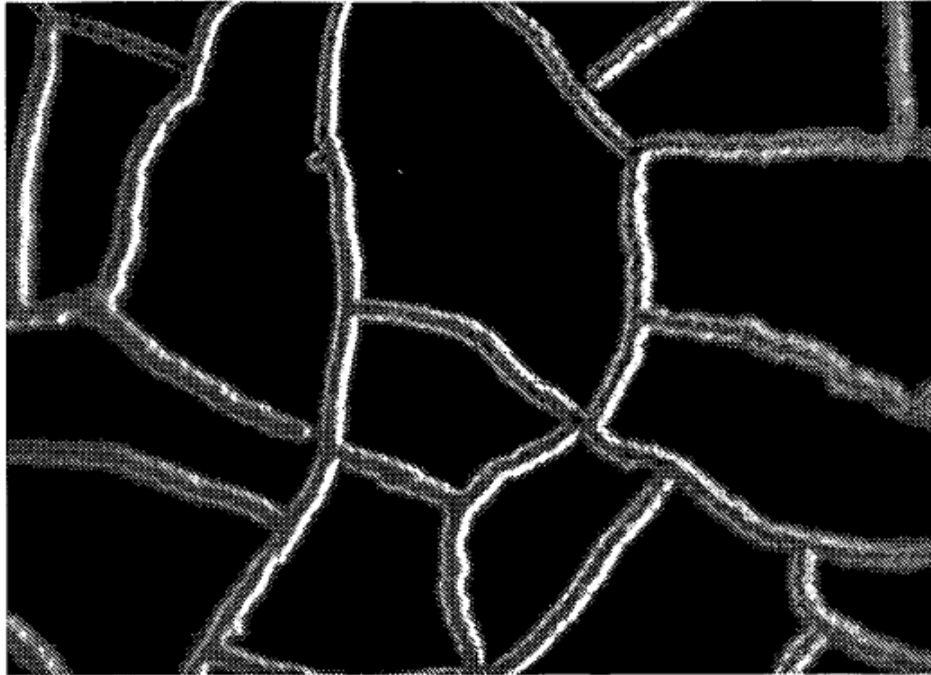


Fig.3

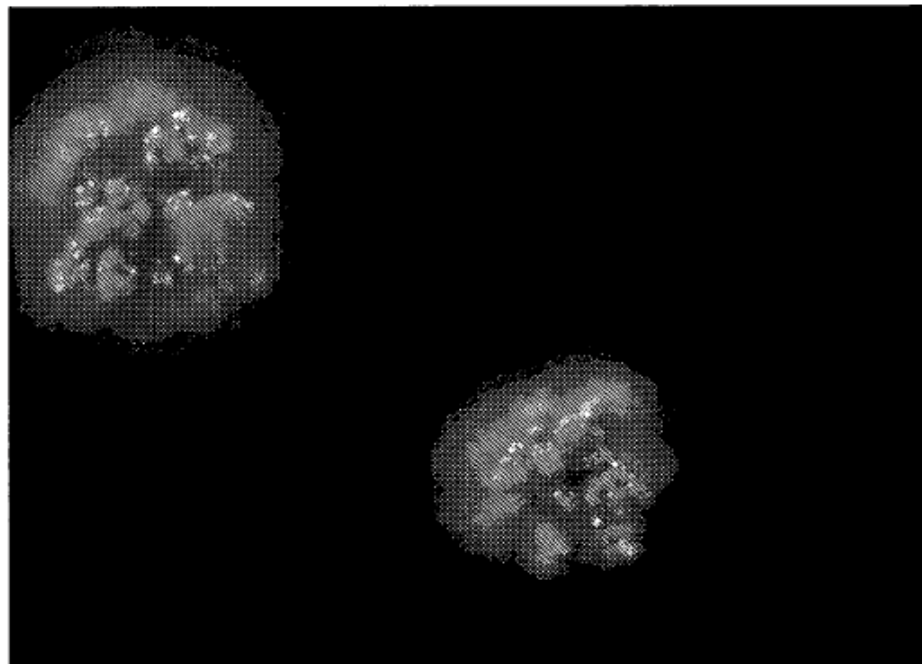


Fig.4

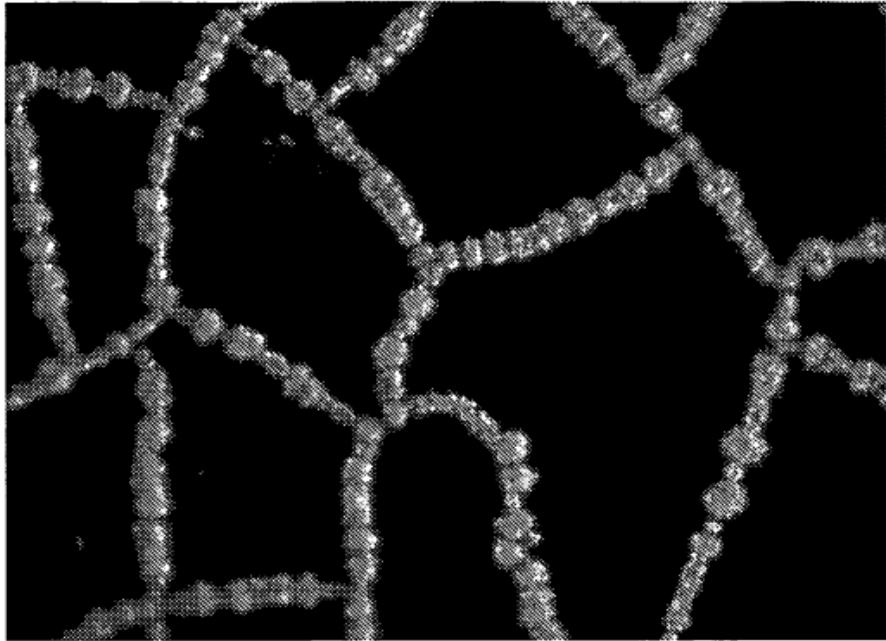


Fig.5

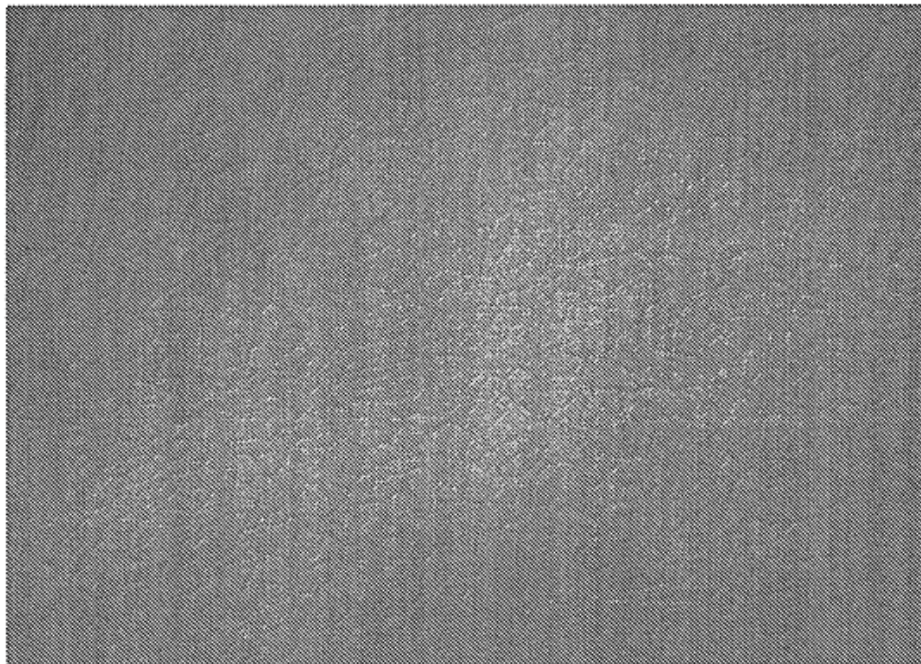


Fig.6

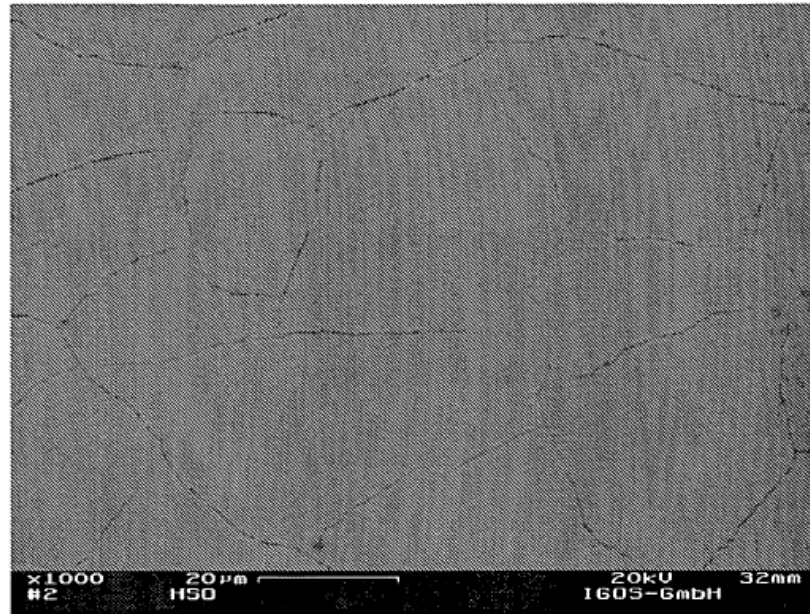


Fig.7

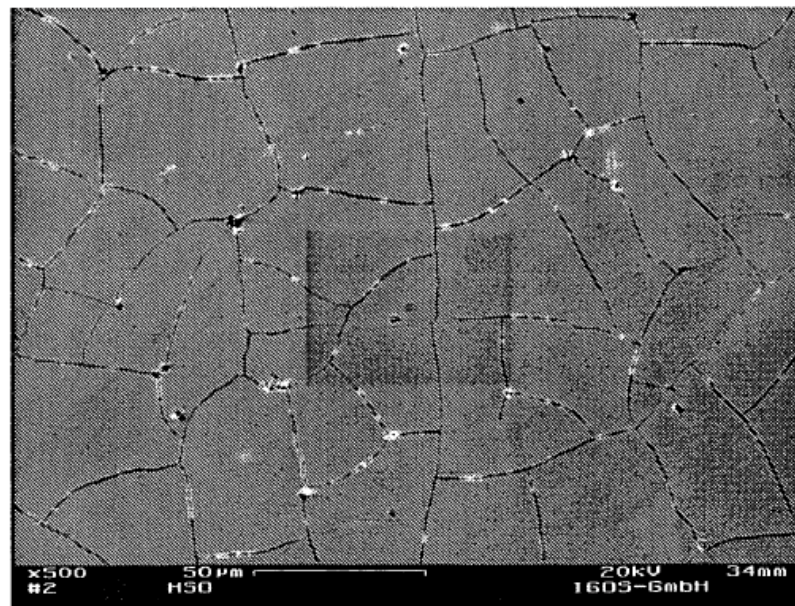


Fig.8

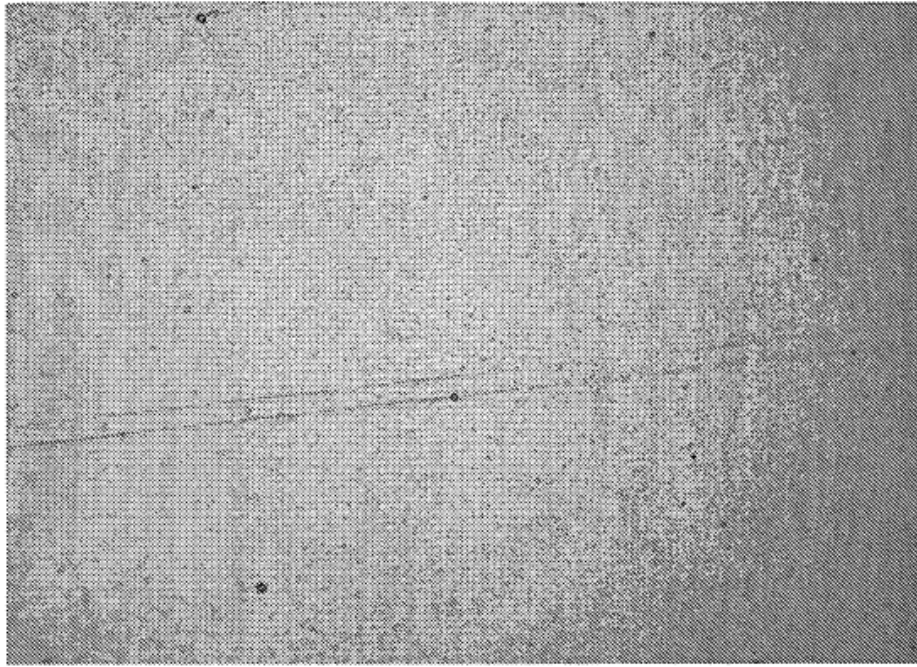


Fig.9

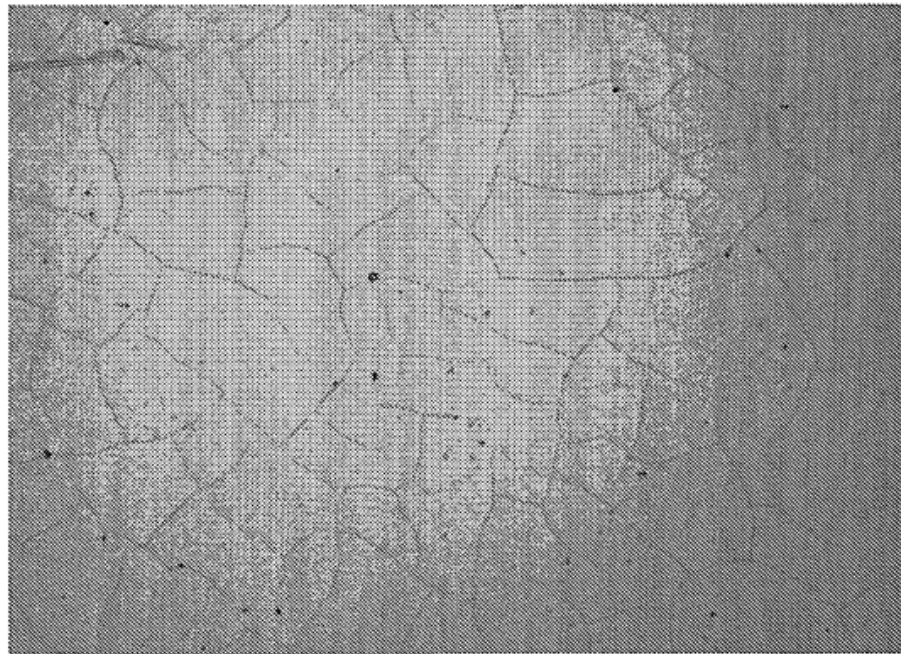


Fig.10