

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 319**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)

C25D 3/10 (2006.01)

C25D 17/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2011 E 11779627 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2635724**

54 Título: **Procedimiento para la segregación de cromo duro a partir de electrolitos exentos de Cr(VI)**

30 Prioridad:

04.11.2010 AT 18172010

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2015

73 Titular/es:

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN (50.0%)

Karlsplatz 13

1040 Wien, AT y

CEST KOMPETENZZENTRUM FÜR

ELEKTROCHEMISCHE

OBERFLÄCHENTECHNOLOGIE GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

KRONBERGER, HERMANN y

WOLF, GÜNTER

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 531 319 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 segregación de cromo duro a partir de electrolitos exentos de Cr(VI)

La invención se refiere a un procedimiento para la segregación galvánica de cromo duro sobre un sustrato a partir de una solución electrolítica que contiene Cr(II) o mezclas de Cr(II) y Cr(III), así como halogenuros.

5 Según el estado actual de la técnica el cromo duro se prepara en elevados espesores de capa como protección al desgaste y a la corrosión casi exclusivamente a partir de electrolitos de ácido crómico. Según las condiciones de la segregación, se alcanzan en este caso durezas entre 800 y 1150 HV_{0,1}. Un mayor incremento de la dureza en el cromo duro convencional solo se puede alcanzar por un tratamiento posterior. A causa del potencial carcinogénico de los compuestos de Cr(VI) y las limitaciones que de ello se derivan tales como, por ejemplo de la ordenanza (EG) 10 n° 1907/2006 (ordenanza REACH), se están realizando incrementados esfuerzos para conseguir no solo productos, sino también procesos de producción exentos de Cr(VI). Afectadas por ello se encuentran especialmente las industrias del tráfico aéreo y del automóvil, incluidas sus industrias suministradoras.

15 A pesar de los considerables esfuerzos de investigación, la segregación de cromo duro a partir de electrolitos de Cr(III) en espesores de capa > 50 µm no se ha solucionado hasta el momento de manera satisfactoria. Entre otras cosas, a causa de los intentos de evitar reacciones anódicas no deseadas, para la utilización de electrodos con dimensiones estables (desarrolladores de gas) se propusieron en la bibliografía segregaciones a partir predominantemente de electrolitos de sulfato, frecuentemente con utilización de aditivos.

20 Los documentos GB 1 488 381 y GB 1 144 913 prevén la utilización de dimetilformamida (DMF), el EE.UU. 4,107,004, la utilización de hipofosfito. La segregación de capas finas de Cr para fines decorativos tiene lugar frecuentemente a partir de electrolitos en base de formiato, oxalato, respectivamente maleato de Cr(III), con glicina como aditivo.

En el documento EE.UU. 4,804,446 se da a conocer un electrolito en base de CrCl₃ con aditivos de ácido bórico (como tampón), KBr (como sal conductora), así como diferentes ácidos orgánicos (ácido fórmico, ácido glicólico y ácido cítrico), respectivamente sus sales de Na ó K.

25 El documento WO 2007/115030 A1 describe la segregación de cromo a partir de electrolitos de sulfato de cromo trivalente/cloruro. La solicitud de patente publicada de EE.UU. 2008/0169199 A1 describe la utilización de un electrolito de cromo trivalente en base de sulfato y/o cloruro con diferentes bromuros como aditivos.

30 Las principales desventajas de los procedimientos descritos hasta ahora en comparación con la segregación de cromo duro a partir se electrolitos hexavalentes convencionales radican generalmente en la obtención de un espesor de capa máximo de (generalmente d < 15µm), así como en la deficiente calidad de la capa o en la capacidad de adherencia, etc. Los electrolitos en base de sulfato presentan frecuentemente la desventaja de una formación de Cr(VI) - no deseada para electrolitos de Cr(III) - como reacción secundaria en el ánodo, y la desventaja de electrolitos en base de halogenuros en el caso de la utilización de electrodos de dimensiones estables es la reacción anódica de los electrolitos con desarrollo de halógenos.

35 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es poner a disposición un procedimiento de la clase indicada al principio, en el cual se eviten estas desventajas. Especialmente, se debe poner a disposición un procedimiento, en el cual se segregue una capa de cromo sobre un sustrato, la cual presente una buena adherencia y una dureza muy elevada, y sin límite superior para los grosores de capa que se puedan conseguir. Al mismo tiempo, la capa de cromo debe presentar un elevado brillo. Pero, sobre todo, se deben evitar las desventajas del estado de la técnica 40 referentes a la toxicidad y carcinogenicidad de los compuestos de Cr(VI).

Este problema se soluciona con un procedimiento para la segregación galvánica de cromo duro sobre un sustrato a partir de una solución electrolítica que contiene Cr(II) o mezclas de Cr(II) y Cr(III), así como halogenuros, evitando la formación de halógeno elemental por utilización de un ánodo soluble o complejando el halógeno elemental que se forma durante la segregación mediante un formador de complejos, el cual es un compuesto de amonio cuaternario.

45 Halogenuros preferidos son los yoduros y bromuros, teniendo preferencia sin embargo los bromuros o las soluciones mixtas de yoduro/bromuro.

En una variante de ejecución se puede prever que la preparación de las soluciones electrolíticas tenga lugar por disolución de Cr metálico en soluciones ácidas de halogenuros.

50 Alternativamente a esto se puede prever que la preparación de las soluciones electrolíticas tenga lugar por mezcladura de una solución de halogenuro de Cr(III) y una solución que contiene Cr(II). En esta variante de ejecución se puede prever, por una parte que la preparación de la solución que contiene Cr(II) por disolución de Cr metálico y la adición a la solución electrolítica tengan lugar de forma discontinua. Pero, por otra parte también se puede prever que la preparación de la solución que contiene Cr(II) por disolución de Cr metálico y la adición a la solución electrolítica tengan lugar de forma continua mediante "bypass".

En una variante de ejecución se puede prever que la preparación de las soluciones electrolíticas por disolución de halogenuros de Cr(III) y la reducción "in situ" de Cr(III) a Cr(II) tengan lugar directamente en el sustrato o mediante al menos un electrodo auxiliar.

5 Pero, alternativamente a esto también se puede prever, que la preparación de las soluciones electrolíticas por disolución de halogenuros de Cr(III) y la reducción "ex situ" de Cr(III) a Cr(II) tengan lugar al menos mediante un electrodo auxiliar.

10 La segregación de cromo metálico transcurre evidentemente a través de iones Cr(II) como etapa intermedia. Éstos, en el caso de utilizar Cr(VI) convencional o también electrolito de Cr(III) comercial, se forman "in situ", o sea en el recipiente de reacción como etapa intermedia y, además, directamente en la superficie del cátodo, o sea en la pieza de trabajo.

15 Conforme a la experiencia, una cierta concentración mínima de estos iones (muy inestables) es efectivamente ineludible para la segregación, sin embargo en esta situación provoca una perturbación creciente de la segregación (por la denominada oleación de los hidratos de Cr(III)), las cuales probablemente sean el origen del limitado grosor de capa de los procesos comerciales de Cr(III). Esta oleación, que interfiere la subsiguiente segregación de cromo, es favorecida por un simultáneo encuentro de (1.) elevadas concentraciones de Cr(II) y (2.) elevados valores del pH - una consecuencia del desarrollo de hidrógeno igualmente inmanente -.

En el procedimiento conforme a la invención se crea un elevado contenido de Cr(II) al mismo tiempo que un bajo valor del pH, lo cual evidentemente impide esta oleación. Esto se garantiza o bien por:

20 1. disolución directa de cromo metálico a Cr(II), el cual inmediatamente sigue reaccionando parcialmente por el ácido o el oxígeno a Cr(III). El resultado es (en relación a la oleación) una solución de Cr(II)/Cr(III) suficientemente ácida con elevado contenido de Cr(II).

25 2. por la formación electroquímica de Cr(II) en los electrodos auxiliares dentro (in situ) o fuera (ex situ) del recipiente de reacción con potenciales relativamente positivos (-450 mV). La alcalinización (local) en tales electrodos auxiliares es menor que en la pieza de trabajo en el caso de la segregación de Cr metálico (aproximadamente a -1100 mV) y, además, no es relevante, puesto que se compensa a mayor distancia por el electrodo auxiliar por efecto del ácido en exceso.

3. en electrolitos de Cr(VI) convencionales se interfiere en gran medida una concentración local demasiado elevada de iones Cr(II) en el cátodo por el elevado poder oxidante de los iones Cr(VI) presentes en elevado exceso.

30 Cuando se emplea un electrodo auxiliar, éste presenta en el intervalo de densidades de corriente técnicas preferentemente una sobretensión de hidrógeno (negativa) de al menos 450 mV - según la cuantía -. Para este fin de una sobrepresión suficientemente elevada de hidrógeno, con el empleo de un electrodo auxiliar se puede prever que el electrodo auxiliar presente una superficie de Pb, Hg, amalgama o preferentemente de diamantes conductores (por ejemplo dopados con boro).

35 Especialmente en las variantes de ejecución, en las cuales no se han previsto ánodos disueltos, se ha previsto que las soluciones electrolíticas presenten formadores de complejos para halógeno elemental, para interferir la liberación de halógenos tóxicos.

El formador de complejos es un compuesto de amonio cuaternario, respectivamente una mezcla de tales compuestos. Ejemplos de compuestos de amonio adecuados son bromuro de N-metil-etil-pirolidina, así como bromuro de N-metil-etil-morfolina.

40 También se ha previsto preferentemente, que el complejo que se forma a partir de una reacción del formador del complejo con el halógeno, preferentemente bromo o yodo, durante la segregación de metal, se puede regenerar por una reacción de reducción nuevamente a formador del complejo y halogenuro, preferentemente bromuro o yoduro, y pueda ser reciclado de esta manera. Esta regeneración puede tener lugar, por ejemplo, por recombinación con el hidrógeno formado catódicamente o por disolución de cromo metálico. Los ejemplos citados anteriormente son
45 adecuados formadores de complejos.

En el caso de variantes de ejecución con ánodo soluble se ha previsto preferentemente que el ánodo soluble esté constituido por cromo metálico o comprenda aleaciones de cromo.

50 Tal como aún mostrarán en detalle los ejemplos de ejecución, se ha comprobado sorprendentemente como favorable que la segregación galvánica tenga lugar a temperaturas inferiores a 40°C, preferentemente entre 20°C y 37°C. Con estas condiciones de proceso se pudieron conseguir capas particularmente de alto valor cualitativo.

Tal como indican igualmente los ejemplos de ejecución individuales, según este procedimiento, especialmente al utilizar formadores de complejos, se consiguieron durezas de hasta 1650 HV, las cuales sobrepasan así significativamente el intervalo de durezas del cromo a partir de baños convencionales de Cr(VI) (hasta aproximadamente 1150 HV).

Igualmente, el procedimiento conforme a la invención, en contraposición a procedimientos comerciales basados en Cr(III) en los que se alcanza frecuentemente un espesor de capa máximo de solo 15 μm , presenta la ventaja de espesores de capa prácticamente ilimitables, de forma parecida a los procedimientos basados en Cr(VI).

5 Por consiguiente, conforme a la invención se puede prever que la dureza del cromo segregado sea superior a 1150 HV y/o que el espesor de capa del cromo segregado sea superior a 15 μm .

A continuación se mencionarán todavía más detalles y ventajas de la invención con ayuda de ejemplos de ejecución y de descripciones detalladas.

Ejemplo comparativo:

10 Un trozo de chapa de cobre con 1 cm^2 de superficie libre se pulió (granulometría 600), se desengrasó y como sustrato se recubrió en un sencillo recipiente de reacción de 2 l con un ánodo de metal expandido de titanio recubierto con Pt en 1 litro de una solución recién preparada de 52 g (1 mol) de polvo de cromo, disuelto en 2,6 mol de HBr, a 47°C durante 40 minutos, a una densidad de corriente constante de 110 $[\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}]$. Se obtuvo una capa homogénea brillante, con un espesor de capa de 8 μm , la dureza fue de 950 HV (dureza Vickers).

15 Un bajada de la temperatura del baño a 37°C, en condiciones por lo demás iguales (110 $[\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}]$, igual solución y preparación, 40 min de tiempo de segregación), condujo a un espesor de capa de 25 μm y una dureza de 1200 HV.

Ejemplo 1:

20 Chapa de acero con 1 cm^2 de superficie libre, después de un tratamiento previo mecánico y químico en orden análogo al ejemplo 1, se recubrió bajo gas protector con una solución preparada con anterioridad (2 semanas antes) de 52 g (1 mol) de polvo de cromo, disuelto en 2,6 mol de HBr y una adición respectivamente de 0,2 mol de bromuro de N-metil-etil-pirolidina, así como bromuro de N-metil-etil-morfolina, a una densidad de corriente constante de 57 $[\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}]$ durante 120 minutos a 35°C. En lugar de la formación de Br_2 se observó en el ánodo la formación de una fase compleja orgánica, semilíquida, pesada, la cual precipitó como sustancia de fondo. Se apreció el olor a bromo del gas de lavado expulsado, pero frente al experimento sin formador de complejo era claramente menor.

25 La capa de cromo obtenida presentaba un espesor de 60 μm con una calidad de capa muy buena, así como una dureza de 1400 HV.

Ejemplo 2:

30 Una solución de 1 mol de hidróxido de cromo(III) recién precipitado, disuelto en 2,6 mol de HBr con una adición de respectivamente 0,2 mol de bromuro de N-metil-etil-piridina, así como bromuro de N-metil-etil-morfolina, se sometió a una electrolisis previa durante 1 h a una densidad de corriente de 1 $[\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}]$ utilizando un cátodo auxiliar de plomo de tamaño 10 cm^2 para fijar un suficiente contenido de Cr(III).

35 A continuación, un trozo de chapa de cobre con 1 cm^2 de superficie libre, después de un tratamiento previo mecánico y químico en orden análogo al ejemplo 2, se recubrió galvánicamente como sustrato en esta solución, bajo gas protector, a 19°C y a una densidad de corriente constante de 30 $[\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}]$ durante 120 minutos. El desarrollo de bromo libre se impidió, como en el ejemplo 2, por la formación de una fase de complejo de bromo, tanto durante la electrolisis previa como también durante la segregación. Se obtuvo una capa mate con 9 μm de espesor de capa y una dureza de 1630 HV.

En el procedimiento conforme a la invención, la formación de halógeno libre se evita o bien por formación del complejo bajo la precipitación de complejos orgánicos de halógeno, de alta densidad, insolubles en agua, o por la utilización - posible en soluciones de halógenos - de ánodos solubles.

40 La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación galvánica de capas de cromo a partir de electrolitos exentos de Cr(VI) en base de soluciones ácidas de halogenuros, especialmente yoduro y bromuro.

Junto a la utilización de halógenos, preferentemente bromuros y yoduros, para la preparación de un electrolito de cromo trivalente, los siguientes aspectos son características adicionales de la invención:

45 1. La preparación de una solución electrolítica (solución de cromo) que comprende una mezcla de iones cromo divalente y trivalente con un gran contenido de Cr(II) tiene lugar por:

- a. mezcladura de soluciones o sales de cromo di- y tri-valente,
- b. disolución directa de cromo metálico,
- c. una combinación de disolución de sales de cromo trivalente y disolución de cromo metálico, o
- d. reducción electroquímica de soluciones de Cr(III) "in situ" o mediante electrodos auxiliares.

2. La evitación de la formación no deseada de Cr(VI) se consigue por:

- a. oxidación anódica del bromuro o yoduro, o
- b. utilización de ánodos solubles (oxidación metálica).

5 3. La evitación de bromo o yodo libres tiene lugar por la formación de complejos mediante aditivos, por ejemplo de compuestos de amonio cuaternarios.

Los ánodos solubles – en contraposición con el procedimiento conforme a la invención – no se pueden emplear en electrolitos ácidos de sulfato, convencionales, por la pasivación del cromo metálico.

10 La segregación de cromo a partir de soluciones de yoduro de Cr(III) fue descrita en dos patentes de los años 1930 (DE 575450, 1933, DE 579065, 1933) y se pudo reproducir en ensayos propios. Se consiguieron capas con buen aspecto sobre sustratos de Cu, sin embargo con dureza media. La principal desventaja de este procedimiento es la formación de halógeno libre en el ánodo.

La presente invención se basa, por ejemplo, en ensayos para la segregación de cromo a partir de electrolitos de CrBr_3 , así como de electrolitos basados en mezclas de Cr(II)/Cr(III). Éstos suministraron sobre sustratos de Cu y de acero muy buenos resultados en relación a calidad de la capa, así como elevados espesores de capa > a 150 μm .

15 Incluso en comparación con cromo duro convencional se alcanzan (sin tratamiento térmico) durezas extraordinarias de hasta aproximadamente 1600 HV. Los electrolitos utilizados de Cr(III) basados en halogenuro presentan, además, en comparación con electrolitos conocidos una notable capacidad de dispersión, lo cual facilita la segregación de capas homogéneas sobre piezas de construcción con geometría desfavorable.

20 Preferentemente, las soluciones utilizadas se componen predominantemente de halogenuros, preferentemente bromuros o yoduros.

Los formadores de complejos, por ejemplo compuestos de amonio cuaternarios, pueden provocar el ligamiento del halogenuro libre bajo la formación de complejos orgánicos de bromo, separables.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Procedimiento para la segregación galvánica de cromo duro sobre un sustrato a partir de una solución electrolítica que contiene Cr(II) o mezclas de Cr(II) y Cr(III), así como halogenuros, caracterizado porque la formación de halógeno elemental se impide por utilización de un ánodo soluble o porque el halógeno elemental que se origina durante la segregación forma un complejo con un formador de complejos, el cual es un compuesto de amonio cuaternario.
- 2.** Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los halogenuros son yoduros, preferentemente bromuros.
- 10 **3.** Procedimiento según la reivindicación 1 o reivindicación 2, caracterizado porque la preparación de las soluciones electrolíticas tiene lugar por disolución de Cr metálico en soluciones ácidas de halogenuros.
- 4.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la preparación de la solución que contiene Cr(II) tiene lugar por disolución de Cr metálico y la adición a la solución de electrolito tiene lugar de forma discontinua.
- 15 **5.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la preparación de la solución que contiene Cr(II) tiene lugar por disolución de Cr metálico y la adición a la solución de electrolito tiene lugar de forma continua mediante "bypass".
- 6.** Procedimiento según la reivindicación 1 o reivindicación 2, caracterizado porque la preparación de las soluciones electrolíticas tiene lugar por disolución de halogenuros de Cr(III), y la reducción "in situ" de Cr(III) a Cr(II) tiene lugar directamente en el sustrato o mediante al menos un electrodo auxiliar.
- 20 **7.** Procedimiento según la reivindicación 1 o reivindicación 2, caracterizado porque la preparación de las soluciones electrolíticas tiene lugar por disolución de halogenuros de Cr(III), y la reducción "ex situ" de Cr(III) a Cr(II) tiene lugar mediante al menos un electrodo auxiliar.
- 8.** Procedimiento según la reivindicación 6 o reivindicación 7, caracterizado porque el electrodo auxiliar, en el caso de densidades de corriente técnicas, según su valor presenta una sobretensión de hidrógeno de > 450 mV.
- 25 **9.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el electrodo auxiliar presenta una superficie de Pb, Hg, amalgama o preferentemente de diamantes conductores.
- 10.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el formador de complejos se puede regenerar a partir del complejo de halógeno formado, preferentemente bromo complejoado, por una reacción de reducción.
- 30 **11.** Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la regeneración tiene lugar por recombinación con el hidrógeno catódico formado o por disolución de Cr metálico.
- 12.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el ánodo soluble se compone de cromo metálico o comprende aleaciones de cromo.
- 35 **13.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la segregación galvánica tiene lugar a temperaturas inferiores a 40°C, preferentemente entre 20°C y 37°C.