(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 569 991**

(51) Int. Cl.:
C25D 5/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2011 E 11804965 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2655702**

(54) Título: **Sustrato con un revestimiento resistente a la corrosión y método de producción del mismo**

(30) Prioridad:

23.12.2010 DE 102010055968

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2016

(73) Titular/es:

COVENTYA S.P.A. (100.0%)
Via 1 Maggio, snc
22060 Carugo (CO), IT

(72) Inventor/es:

SCHIAVON, GIANLUIGI y
DAL ZILIO, DIEGO

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 569 991 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

Sustrato con un revestimiento resistente a la corrosión y método de producción del mismo

La invención se refiere a un sustrato con un revestimiento resistente a la corrosión que comprende al menos una capa de níquel y, como acabado, al menos una capa de cromo. Entre estas capas se deposita una capa de aleación de estaño-níquel para la supresión de las reacciones de corrosión. La invención se refiere también a un método para producir tales sustratos con revestimiento resistente a la corrosión.

Mediante la presente invención, la resistencia a la corrosión de artículos que tienen un acabado de metal a base de cromo aumenta considerablemente.

En el estado de la técnica, se conocen diferentes métodos que conducen a un aumento de la resistencia a la corrosión de los artículos que tienen un revestimiento de cromo como acabado decorativo. Tales artículos pueden ser piezas de plástico, artículos de latón, aleaciones de aluminio y piezas de zinc fundido a presión o también cuerpos de acero. Estas piezas que tienen un revestimiento de cromo se aplican en muchas áreas, en particular en instalaciones sanitarias, automoción y aeronáutica.

Generalmente se eligen depósitos electrolíticos de cromo y níquel para obtener una alta resistencia a la corrosión. En este aspecto la capa de níquel se divide en tres tipos diferentes. El primer tipo se conoce como capa de níquel semi-brillante o capa libre de azufre, porque es una capa semi-brillante que tiene un contenido de azufre < 0,005% en peso. Estas capas tienen un potencial electroquímico más alto que las capas de níquel brillante.

Encima de la capa de níquel semi-brillante se electrodeposita normalmente una capa de níquel brillante. Esto conduce a un aspecto brillante de los artículos revestidos. Estas capas tienen un contenido de azufre superior a 0,03% en peso.

La última capa de níquel es una capa que tiene pequeñas interrupciones en una microescala. Esta capa puede comprender micropartículas o aditivos orgánicos y puede ser revestida con una capa de cromo que tiene una capa microporosa o una capa con micro-grietas. Estas capas son normalmente más nobles que las capas de níquel brillante, es decir, su potencial es mayor que el de las capas de níquel brillante. Tales revestimientos se conocen de los documentos US 3.268.424 y US 3.563.864. En estas aplicaciones el objetivo principal es reducir la corrosión galvánica entre el cromo y el níquel. La capa de cromo se electrodeposita de este modo como acabado con un electrolito que comprende cromo hexavalente.

Se conoce otro procedimiento que aumenta la protección contra la corrosión de las citadas piezas descritas anteriormente que están galvanizadas. En este aspecto, el documento EP 1 343 924 B1 describe una capa de plata o aleación de plata que se encuentra entre la capa de cromo y níquel. Es un problema que se usen en el procedimiento sales de cianuro muy tóxicas que representan una seria amenaza para la salud y seguridad, y por tanto ya no son aceptables en cuanto a aspectos ambientales. Además, la plata como metal noble demuestra dos desventajas importantes, que son el alto costo así como la diferencia significativa del potencial electroquímico en comparación con una capa de níquel brillante.

A lo largo de los años se han desarrollado diferentes electrolitos basados en cromo trivalente para el depósito de capas de cromo trivalente para evitar el uso de cromo hexavalente ambientalmente inseguro. Tales procedimientos se describen en los documentos EP 0 058 044 y GB 1 455 580. Se han usado durante años electrolitos de cromo trivalente como revestimientos decorativos, pero presentan la desventaja de que no muestran suficiente resistencia a la corrosión porque no es una capa de cromo puro, sino una aleación especial que comprende componentes de cromo, carbono, hierro, azufre, oxígeno y nitrógeno y por tanto tienen características estructurales diferentes al cromo puro. Normalmente se aplica el procedimiento estándar UNI EN ISO 9227 CASS (la llamada prueba CASS) para la investigación de la resistencia a la corrosión de piezas revestidas. En esta prueba, la resistencia a la corrosión (en horas) se mide en una habitación llena de niebla de sal a 50ºC, en donde la sal consiste en una disolución de cloruro sódico que comprende iones de cobre con ácido acético (pH 3).

En los últimos años se ha introducido un nuevo procedimiento de prueba en la industria de automoción para resolver el problema de que el cloruro cálcico se utiliza como anticongelante en las calles heladas de los países nórdicos. Resultaba que el cloruro cálcico reacciona muy activamente con las piezas revestidas de cromo. Esta es la razón por la que se introdujeron pruebas idénticas por, por ejemplo, Volkswagen (VW PV1067) y Nissan (NES M4063) (la llamada “prueba del Russian Mud” (prueba del barro ruso)), en donde la resistencia de las piezas con cromo depositado se puede determinar usando cloruro cálcico en la prueba de corrosión.

Partiendo de aquí, fue objetivo de la presente invención proporcionar un método en el que la protección contra la corrosión de los artículos con un acabado de cromo se puede mejorar en comparación con sistemas conocidos de la técnica anterior. Al mismo tiempo, el método debe ser fácilmente aplicable.

El problema se resuelve mediante el sustrato con revestimiento resistente a la corrosión con las características de la reivindicación 1 y el método para la producción de dichos sustratos con las características de la reivindicación 7. Las reivindicaciones dependientes adicionales revelan realizaciones ventajosas de los mismos.

Según la invención, se proporciona un sustrato con un revestimiento resistente a la corrosión que comprende al menos una capa de níquel y al menos una capa de cromo como acabado. Entre una capa de níquel y una capa de cromo próxima se deposita al menos una capa de aleación de estaño-níquel para la supresión de las reacciones de corrosión.

En el contexto de la presente invención, una supresión de las reacciones de corrosión significa también una reducción esencial o significativa de las reacciones de corrosión.

La idea de la invención para aumentar la resistencia a la corrosión se basa en sustituir la capa de níquel de la técnica anterior, que tiene interrupciones en microescala, por una capa de aleación de estaño-níquel. Esta capa de aleación de estaño-níquel permite el uso de una variedad de electrolitos que contienen cromo para el depósito galvánico de un acabado de cromo. Las aleaciones de estaño-níquel con una mayor cantidad de estaño tienen buena resistencia a la corrosión y se usan frecuentemente como revestimiento para la prevención del empañamiento de la superficie.

Según la invención está previsto que se puede reducir la velocidad de corrosión entre las capas de níquel y de cromo durante la prueba de corrosión UNI EN ISO 9227 NSS o UNI EN ISO 9227 CASS (denominada prueba CASS). La presente invención permite que la corrosión, que surge debido al uso de anticongelante y afecta en particular a los componentes de automoción que están expuestos a la intemperie durante el invierno, se puede reducir radicalmente. Por tanto, se pudieron lograr resultados significativamente mejores en las pruebas estándar mencionadas de VW (VW PV1067) y Nissan (NES M4063) en comparación con los métodos para la protección contra la corrosión conocidos en la técnica anterior.

Según la invención la capa de aleación de estaño-níquel comprende preferiblemente 55 a 75% en peso, más preferiblemente 60 a 70% en peso y lo más preferiblemente 64 a 68% en peso de estaño y preferiblemente 45 a 25% en peso, más preferiblemente 40 a 30% en peso y lo más preferiblemente 36 a 32% en peso de níquel. Una capa de esta aleación tiene un color gris-rosáceo, como se sabe de la norma ISO 2179:1986.

La capa de aleación de estaño-níquel tiene preferiblemente un espesor en el intervalo de 0,1 μm a 10 μm, más preferiblemente 0,2 μm a 6 μm y lo más preferiblemente 0,5 μm a 5 μm.

La al menos una capa de níquel tiene preferiblemente un espesor de 1 a 50 μm. La al menos una capa de cromo tiene preferiblemente un espesor de 0,05 a 2 μm.

Además se prefiere que el revestimiento consista en una capa de níquel brillante que se deposita sobre el sustrato o una capa metálica adicional así como la capa de aleación de estaño-níquel y la capa de cromo. La adicional capa metálica conforme a la presente invención está constituida preferiblemente por cobre o comprende esencialmente cobre. Además, se prefiere que una capa adicional de níquel semi-brillante esté dispuesta entre la capa de níquel brillante y el sustrato o la capa metálica adicional.

El revestimiento de la invención se puede combinar con casi cualquier número de materiales de sustrato. Entre éstos se encuentran en particular sustratos de un metal o una aleación metálica, en particular acero, latón o una aleación de aluminio. Del mismo modo, se pueden proporcionar elementos de zinc fundido a presión con el revestimiento de la invención. Otros materiales se seleccionan del grupo que consiste en plásticos, en particular acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-butadieno-estireno/policarbonato (ABS-PC), poli(propileno) (PP) o poliamida (PA).

Según la invención, se proporciona también un método para la producción de un revestimiento resistente a la corrosión para un sustrato, en donde las siguientes capas se electrodepositan consecutivamente sobre el sustrato:

a) al menos una capa de níquel;

b) al menos una capa de una aleación de estaño-níquel;

c) al menos una capa de cromo.

Se prefiere que c) es una capa de cromo que es un acabado electrodepositado, es decir, la última capa electrodepositada del revestimiento resistente a la corrosión. Esto no excluye que al menos una capa no metálica adicional se deposite sobre el acabado de cromo, por ejemplo una pasivación orgánica o inorgánica o un sellado.

Hay variantes arbitrarias para realizar el método que conducen al resultado deseado.

Una primera variante preferida prevé que la al menos una capa de aleación de estaño-níquel se electrodeposita a partir de un electrolito acuoso ácido con un pH en el intervalo de 2 a 6. El electrolito comprende al menos una sal de estaño y al menos una sal de níquel. Además, el electrolito puede comprender fluoruros y cloruros que actúan como activadores de la capa de níquel para una mejor adherencia de la capa de aleación de estaño-níquel sobre la capa de níquel. Además, se pueden incluir fluoroboratos, metanosulfonatos y sulfatos.

Otra variante preferida prevé que la al menos una capa de aleación de estaño-níquel se electrodeposita a partir de un electrolito acuoso alcalino, en donde el electrolito comprende al menos una sal de estaño y al menos una sal de níquel y las sales se seleccionan en particular del grupo que consiste en sulfatos, sulfamatos, fosfatos, pirofosfato, glicina, y sus mezclas.

Otra realización preferida prevé que la al menos una capa de aleación de estaño-níquel se electrodeposita a partir de un electrolito acuoso neutro, en donde el electrolito comprende al menos una sal de estaño y al menos una sal de níquel y las sales se seleccionan en particular del grupo que consiste en sulfatos, sulfamatos, fosfatos, pirofosfato, glicina, y sus mezclas.

Una realización adicional preferida prevé que la al menos una capa de aleación de estaño-níquel se electrodeposita a partir de un electrolito acuoso que contiene cianuro, en donde el electrolito comprende al menos una sal de estaño y al menos una sal de níquel que se seleccionan en particular del grupo que consiste en sulfatos, sulfamatos, fosfatos, pirofosfato, glicina, y sus mezclas.

El electrolito que contiene cianuro puede comprender los siguientes aditivos adicionales:

- estannato sódico, estannato potásico, cianuro sódico, cianuro potásico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico, carbonato potásico;
- tartrato sódico, tartrato potásico, gluconato sódico, y
- tensioactivos anfóteros, aniónicos o no iónicos.

Los electrolitos acuosos mencionados anteriormente para estaño-níquel pueden comprender los siguientes aditivos adicionales:

- metanosulfonato de estaño, pirofosfato de estaño, sulfato de estaño, estannato sódico;
- sales conductoras, como metanosulfonato sódico, pirofosfato sódico, pirofosfato potásico, sulfato sódico, sulfato potásico, carbonato sódico, carbonato potásico, fosfato sódico, fosfato potásico;
- agentes complejantes, preferiblemente aminas, poliaminas, seleccionadas preferiblemente del grupo que consiste en etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, aminoetiletanolamina, trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, así como sus combinaciones con ácidos orgánicos, seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y ácido láctico;
- agentes humectantes, como tensioactivos anfóteros, aniónicos, catiónicos o no iónicos;
- antioxidantes, como hidroquinona o benzocatequina;
- ácido metanosulfónico, ácido bórico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácidos fosfónicos, ácidos aminofosfónicos, y sus sales sódicas o potásicas.

Las sales de estaño usadas según la invención se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en cloruros, fluoruros, fluoroboratos, sulfatos, metanosulfonatos, y sus mezclas, y la sal de níquel se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en cloruros, fluoruros, fluoroboratos, sulfatos, sulfamatos, pirofosfatos, metanosulfonatos, y sus mezclas.

En cuanto al depósito del acabado de cromo, se realiza preferiblemente un electrodepósito a partir de un electrolito acuoso ácido, en donde el electrolito comprende sales de cromo(VI), en particular ácido crómico. Una variante adicional prevé que el electrodepósito se realiza a partir de un electrolito acuoso ácido, en donde el electrolito comprende sales de cromo(III), en particular sulfato de cromo(III) o cloruro de cromo(III), que se prefieren debido a aspectos ambientales.

En cuanto a los componentes elementales, el depósito de cromo puede comprender 1 a 25% en peso de carbono, 1 a 30% en peso de oxígeno, 0 a 10% en peso de azufre, 0 a 10% en peso de nitrógeno y 0 a 30% en peso de hierro.

Con referencia a las siguientes figuras y ejemplos subsiguientes, se pretende que el tema de estudio según la invención se explique con más detalle sin restringir dicho tema a las realizaciones especiales mostradas en esta memoria.

La Fig. 1 muestra diferentes combinaciones del revestimiento del sustrato de la invención.

La Fig. 2 muestra una ampliación, de 100 veces, de una imagen microscópica de la superficie producida según el ejemplo C (tal como se conoce de la técnica anterior) antes de realizar la prueba CASS. En ella son reconocibles los microporos que se atribuyen a la capa de níquel que tiene interrupciones en microescala.

La Fig. 3 muestra una ampliación, de 100 veces, de una imagen microscópica de una superficie de la invención producida según el ejemplo D antes de realizar la prueba CASS.

La Fig. 4 muestra una ampliación, de 100 veces, de una imagen microscópica de una superficie de la invención producida según el ejemplo C después de 96 horas en la prueba CASS. La superficie según el ejemplo C ha cambiado considerablemente su aspecto en comparación con la superficie mostrada en la Fig. 2, lo que indica un aumento de la corrosión.

La Fig. 5 muestra una ampliación, de 100 veces, de una imagen microscópica de una superficie de la invención producida según el ejemplo D después de 96 horas en la prueba CASS. La superficie según el ejemplo D ha cambiado su aspecto solamente marginal en contraste con la superficie producida según el ejemplo C que ilustra la resistencia a la corrosión muy mejorada de los revestimientos de la invención en comparación con los revestimientos conocidos de la técnica anterior.

Ejemplos

Las piezas formadas de acrilonitrilo-butadienoestireno (ABS) con un tamaño de 5 a 7 cm se sometieron inicialmente a un tratamiento preliminar para hacer a la superficie conductora para depósito galvánico.

Posteriormente, una capa de níquel que tenía interrupciones en microescala se depositó según la técnica anterior (tal como se conoce del documento US 3.268.424) con la siguiente composición y los siguientes parámetros:

$NiSO_4*6H_2O$	200-300 g/l
$NiCl_2*6H_2O$	20-80 g/l
H_3BO_3	30-80 g/l
caolín (polvo fino)	0,1-1,5 g/l
pH	3-5
temperatura	40-60°C

Estas piezas revestidas de níquel se usaron como comparación para los revestimientos según la invención.

Los revestimientos según la invención se depositaron a partir de un electrolito con la siguiente composición y parámetros:

$NiCl_2*6H_2O$	200-300 g/l
NH_4HF_2	30-80 g/l
$SnCl_2*2H_2O$	20-60 g/l
pH	2-5
temperatura	40-60°C

En una realización adicional de la invención, el revestimiento se depositó a partir de un electrolito con la siguiente composición y parámetros:

$NiCl_2*6H_2O$	200-300 g/l
NH_4HF_2	30-80 g/l
$SnCl_2*2H_2O$	20-60 g/l
Dietilentriamina	20-100 g/l
pH	3,8-5,5
temperatura	40-60°C

Posteriormente se depositó el acabado de cromo.

Se usó un electrolito con la siguiente composición y parámetros para el depósito de una capa de cromo(VI):

CrO_3	200-300 g/l
H_2SO_4	0,5-2 g/l

F^-	1-2 g/l
temperatura	30-40°C

Se usaron cuatro electrolitos diferentes para el depósito de una capa de cromo(III). Estos electrolitos se distribuyen bajo los nombres de TRISTAR 300, TRISTAR 300 AF, TRISTAR 700 y TRISTAR 720 por la compañía Coventya.

El procedimiento de TRISTAR 300 es un procedimiento a base de cloruro y proporciona una capa de cromo blanco en donde el electrolito tiene la siguiente composición y parámetros:

Cr^{3+}	15-25 g/l
ácido orgánico	25-250 g/l
Sales conductoras	150-300 g/l
pH	2-6
temperatura	25-35°C

El procedimiento de TRISTAR 700 es comparable con el procedimiento descrito anteriormente en donde se obtiene como resultado una capa de cromo con una coloración más oscura. El electrolito usado aquí tiene la siguiente composición y parámetros:

Cr^{3+}	15-25 g/l
ácido orgánico	25-50 g/l
sales conductoras	150-300 g/l
agente de ennegrecimiento	1-10 g/l
pH	2-3
temperatura	25-35°C

El procedimiento de TRISTAR 300 AF es un procedimiento a base de sulfato y da por resultado una capa de cromo con color blanco. El electrolito comprende la siguiente composición y parámetros:

Cr^{3+}	5-15 g/l
ácido orgánico	5-20 g/l
sales conductoras	150-300 g/l
pH	3-4
temperatura	45-65°C

El procedimiento de TRISTAR 720 es comparable al procedimiento de TRISTAR 300 AF, pero da por resultado una capa de cromo con coloración más oscura. El electrolito comprende la siguiente composición y parámetros:

Cr^{3+}	5-15 g/l
ácido orgánico	5-20 g/l
sales conductoras	150-300 g/l
agente de ennegrecimiento	2-10 g/l
pH	3-4
temperatura	45-65°C

Se realizó una primera prueba de corrosión según la norma UNI EN ISO 9227 CASS con tales muestras producidas. La duración de la prueba fue 24, 48, 72, 96 y 120 horas.

Como una segunda prueba de corrosión se aplicó el procedimiento estándar VW PV1067 de Volkswagen AG y NES M4063 de Nissan, respectivamente. Se produjo un acelerador de corrosión barrosa que incluía una mezcla de una disolución de 3 g de caolín y 5 ml de una disolución acuosa saturada con cloruro cálcico. Posteriormente se distribuyó uniformemente una cierta cantidad de barro sobre la superficie de las muestras individuales. Las muestras

de prueba se almacenaron en una cámara a temperatura y humedad constantes (60°C y 23% de humedad relativa del aire). La duración de la prueba fue 48 horas.

La evaluación de las pruebas de corrosión descritas anteriormente se realizó con un método de evaluación que es similar al método de evaluación de la norma ISO 10289 y realiza una evaluación basada en el tamaño de las áreas defectuosas. Esto se ilustra en la Tabla 1.

Tabla 1

Areas defectuosas A (%)	**Valoración**
Sin defectos	10
$0 < A \leq 0,1$	9
$0,1 < A \leq 0,25$	8
$0,25 < A \leq 0,5$	7
$0,5 < A \leq 1,0$	6
$1,0 < A \leq 2,5$	5
$2,5 < A \leq 5$	4
$5 < A \leq 10$	3
$10 < A \leq 25$	2
$25 < A \leq 50$	1
$50 < A$	0

En las primeras pruebas de corrosión (prueba CASS), las muestras respectivas se investigaron después de 24 horas de fase de prueba. Estas se limpiaron y secaron durante cada inspección sin dañar la superficie para asegurar una evaluación correcta. De este modo se pudo controlar cualquier cambio en el aspecto de la superficie durante la prueba, como por ejemplo manchas, matidez, formación de escamas, óxido, o picaduras.

Las muestras se evaluaron durante la segunda prueba de corrosión con cloruro cálcico al final de la prueba (después de 48 horas). Las muestras se limpiaron y secaron sin dañar la superficie. Cualquier cambio de la superficie se pudo controlar también con exactitud.

En la Tabla 2 se ilustran las muestras individuales junto con los resultados de las pruebas. Las muestras A, C, E, G e I son las que representan la técnica anterior. Estas muestras comprenden una capa de níquel con interrupciones en microescala como capa intermedia entre la capa de níquel brillante y el acabado de cromo.

Los ejemplos B, D y D’, F, F’, H, L y L’ son revestimientos según la invención y comprenden una capa de aleación de estaño-níquel entre la capa de níquel brillante y el acabado de cromo.

Como se puede ver en la tabla 2, la muestra B presenta una mejor resistencia a la corrosión en comparación con la muestra A tanto en la prueba CASS como en la prueba de $CaCl_2$. Las muestras D y D’ presentan una mejor resistencia a la corrosión en comparación con la muestra C tanto en la prueba CASS como en la prueba de $CaCl_2$. Las muestras F y F’ presentan una mejor resistencia a la corrosión en comparación con la muestra E tanto en la prueba CASS como en la prueba de $CaCl_2$. La muestra H presenta una mejor resistencia a la corrosión en comparación con la muestra G tanto en la prueba CASS como en la prueba de $CaCl_2$. Las muestras L y L’ presentan una mejor resistencia a la corrosión en comparación con la muestra I tanto en la prueba CASS como en la prueba de $CaCl_2$.

En particular, las muestras D, D’, F y F’ presentan resultados excelentes y pasan tanto la prueba CASS de 96 horas como la prueba estándar VW PV1067 de 48 horas. Más concretamente, las muestras D’, F’ presentaron la mejor resistencia a la corrosión para la prueba CASS, pasando ambas las 120 h.

Tabla 2

Muestras	Níquel noble microdiscontinuo	Estaño-Níquel	Cromo	24 h	48 h	72h	96 h	120 h	PRUEBA de $CaCl_2$
A	2-5 µm	-	Cromo Hexavalente	10	10	8	7	4	5
B	-	0,1-1,0 µm 65 Sn - 35 Ni	Cromo Hexavalente	10	10	9	8	7	6
C	2-5 µm	-	TRISTAR 300	4	3	3	2	2	9
D		0,1-1,0 µm 65 Sn - 35 Ni	TRISTAR 300	10	10	10	10	8	10
D’		2,0-5,0 µm 65 Sn - 35 Ni	TRISTAR 300	10	10	10	10	10	10
E	2-5 µm	-	TRISTAR 700	9	9	8	7	6	9
F	-	0,1-1,0 µm 65 Sn - 35 Ni	TRISTAR 700	10	10	9	8	8	10
F’		2,0-5,0 µm 65 Sn - 35 Ni	TRISTAR 700	10	10	10	10	9	10
G	2-5 µm	-	TRISTAR 300 AF	10	9	8	8	6	5
H	-	0,1-1,0 µm 65 Sn - 35 Ni	TRISTAR 300 AF	10	10	10	9	8	6
I	2-5 µm	-	TRISTAR 720	9	9	8	7	5	5
L	-	0,1-1,0 µm 65 Sn - 35 Ni	TRISTAR 720	10	10	9	8	8	6
L’	-	2,0-5,0 µm 65 Sn - 35 Ni	TRISTAR 720	10	10	10	10	8	6

REIVINDICACIONES

1. Sustrato con revestimiento resistente a la corrosión, en donde el revestimiento comprende al menos

una capa de níquel brillante y al menos

una capa de cromo como acabado,

caracterizado por que entre la capa de níquel brillante, que se deposita sobre el sustrato o una capa metálica adicional, y la capa de cromo se deposita al menos una capa de aleación de estaño-níquel para la supresión de las reacciones de corrosión y las capas se electrodepositan.

2. Sustrato según la reivindicación 1, caracterizado por que la aleación de estaño-níquel consiste en 55 a 75% en peso, preferiblemente 60 a 70% en peso, más preferiblemente 64 a 68% en peso de estaño y 45 a 25% en peso, preferiblemente 40 a 30% en peso, más preferiblemente 36 a 32% en peso de níquel.

3. Sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa de la al menos una aleación de estaño-níquel tiene un espesor de 0,1 a 10 μm, preferiblemente 0,2 a 6 μm, más preferiblemente 0,5 a 5 μm y/o la capa de níquel tiene un espesor de 1 a 50 μm y/o la capa de cromo tiene un espesor de 0,05 a 2 μm.

4. Sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa metálica adicional está constituida por cobre o lo comprende esencialmente.

5. Sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que una capa de níquel semi-brillante se dispone entre la capa de níquel brillante y el sustrato o la capa metálica adicional.

6. Sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato consiste en un metal o una aleación metálica, en particular acero, latón, aleación de aluminio, o zinc fundido a presión, o plásticos, en particular acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-butadieno-estireno/policarbonato (ABS-PC), poli(propileno) (PP) o poliamida (PA).

7. Método para la producción de un revestimiento resistente a la corrosión para un sustrato, en donde las siguientes capas se electrodepositan consecutivamente:

a) al menos una capa de níquel brillante,

b) al menos una capa de aleación de estaño-níquel, y

c) al menos una capa de cromo como acabado,

en donde las reacciones de corrosión son suprimidas por la capa de aleación de estaño-níquel.

8. Método según la reivindicación 7, caracterizado por que la al menos una capa de aleación de estaño se electrodeposita a partir de un electrolito acuoso ácido con un pH en el intervalo de 2 a 6, en donde el electrolito comprende aditivos, en particular cloruros, fluoruros, fluoroboratos aparte de al menos una sal de estaño y al menos una sal de níquel, o a partir de un electrolito acuoso alcalino, en donde el electrolito comprende al menos una sal de estaño y al menos una sal de níquel, en donde las sales se seleccionan en particular del grupo que consiste en sulfatos, sulfamatos, fosfatos, pirofosfatos, glicina, y sus mezclas, o a partir de un electrolito acuoso que contiene cianuro, en donde el electrolito comprende al menos una sal de estaño y al menos una sal de níquel, en donde las sales adicionales se seleccionan en particular del grupo que consiste en sulfatos, sulfamatos, fosfatos, pirofosfatos, glicina, o sus mezclas, o a partir de un electrolito acuoso neutro o débilmente alcalino con un pH en el intervalo de 6 a 10, en donde el electrolito comprende al menos una sal de estaño y al menos una sal de níquel, en donde las sales se seleccionan en particular del grupo que consiste en sulfatos, sulfamatos, fosfatos, pirofosfatos, glicina, y sus mezclas.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por que el electrolito comprende aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en

- agentes complejantes, preferiblemente aminas, poliaminas, seleccionadas preferiblemente del grupo que consiste en etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, aminoetiletanolamina, trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, así como sus combinaciones con ácidos orgánicos, seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y ácido láctico;

- agentes humectantes, en particular tensioactivos anfóteros, aniónicos, catiónicos o no iónicos,

- sus mezclas.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que la sal de estaño se selecciona del grupo que consiste en cloruros, fluoruros, fluoroboratos, sulfatos, metanosulfonatos y sus mezclas, y la sal de níquel

se selecciona del grupo que consiste en cloruros, fluoruros, fluoroboratos, sulfatos, sulfamatos, pirofosfatos, metanosulfonatos, y sus mezclas.

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que al menos una capa de cromo se electrodeposita a partir de un electrolito acuoso ácido, en donde el electrolito comprende al menos una sal de cromo(VI), en particular ácido crómico (CrO_3).

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que al menos una capa de cromo se electrodeposita a partir de un electrolito acuoso ácido con un pH en el intervalo de 2 a 6, en donde el electrolito comprende al menos una sal de cromo(III), en particular sulfato de cromo o cloruro de cromo.

13. Método según la reivindicación 12, caracterizado por que el electrolito comprende aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en:

- ácidos orgánicos, en particular ácido fórmico, ácido acético, ácido aminoacético, ácido oxálico, ácido málico, ácido aspártico, y sus sales;

- ácidos inorgánicos, en particular ácido bórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, y sus sales;

- sales conductoras, en particular cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro amónico, sulfato sódico, sulfato potásico, sulfato amónico, bromuro sódico, bromuro potásico, bromuro amónico, sulfato de hierro, cloruro de hierro o hipofosfito sódico;

- aditivos que incluyen agentes de ennegrecimiento, en particular tiourea y otros compuestos orgánicos de azufre, urea, tiocianato sódico, tiocianato potásico, tiocianato amónico, sacarina sal sódica, vinilsulfonato sódico, polímeros catiónicos;

- agentes humectantes, en particular tensioactivos anfóteros, aniónicos, catiónicos o no iónicos.

Fig. 1

capa de cromo (capa de cromo(III) o de cromo(VI))
estaño-níquel
níquel brillante
níquel semi-brillante
cobre
metalización
plásticos (ABS, ABS-PC, PP, PA)

capa de cromo (capa de cromo(III) o de cromo(VI))
estaño-níquel
níquel brillante
Cobre
Metalización
plásticos (ABS, ABS-PC, PP, PA)

capa de cromo (capa de cromo(III) o de cromo(VI))
estaño-níquel
níquel brillante
níquel semi-brillante (posible)
cobre (posible)
latón

capa de cromo (capa de cromo(III) o de cromo(VI))
estaño-níquel
níquel brillante
níquel semi-brillante (posible)
cobre (posible)
aleación de aluminio
capa de cromo (capa de cromo(III) o de cromo(VI))
estaño-níquel
níquel brillante
níquel semi-brillante
Cobre
Acero
capa de cromo (capa de cromo(III) o de cromo(VI))
estaño-níquel
níquel brillante
níquel semi-brillante (posible)
Cobre
zinc fundido a presión

Fig. 2

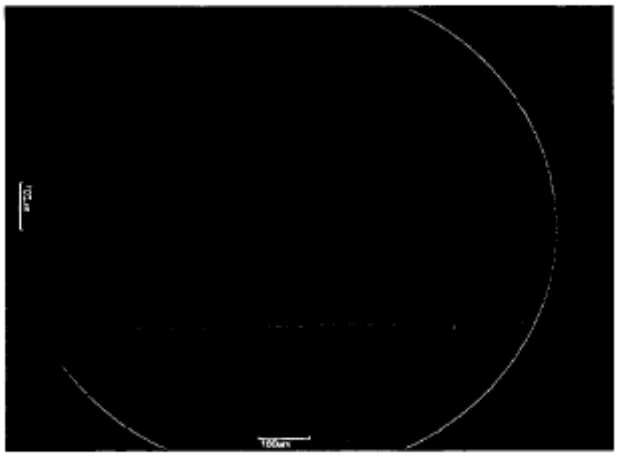

Fig. 3

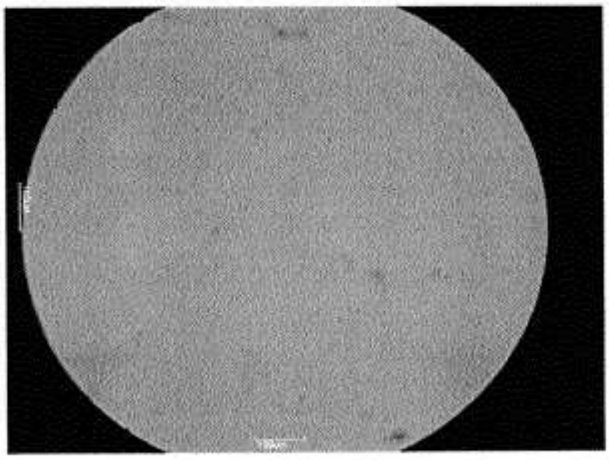

Fig. 4

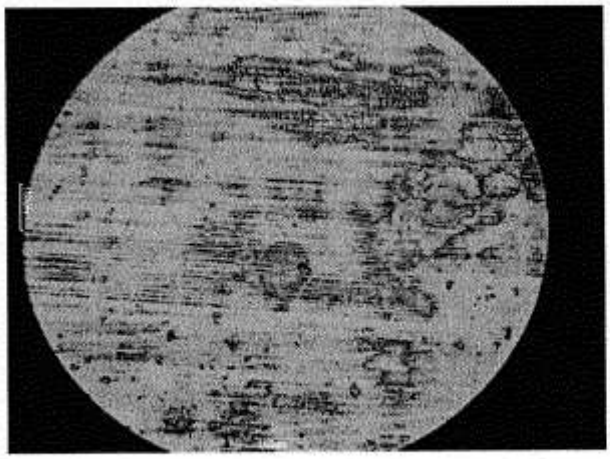
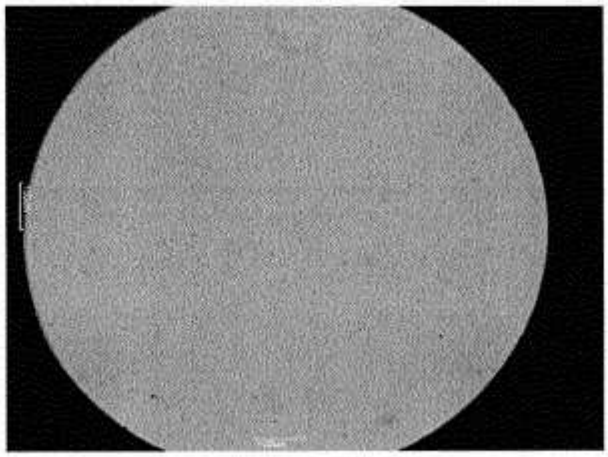
Fig. 5