

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 463**

51 Int. Cl.:

C25D 5/18 (2006.01)

C25D 7/10 (2006.01)

F16C 33/14 (2006.01)

C25D 3/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2002 PCT/GB2002/01044**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.02.2017 WO2002072923**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2002 E 02713030 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 1430166**

54 Título: **Método para depositar aleaciones de estaño**

30 Prioridad:

13.03.2001 GB 0106131

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.06.2017

73 Titular/es:

**MACDERMID LIMITED (100.0%)
Palmer Street, Bordesley
Birmingham B9 4EU, GB**

72 Inventor/es:

**HERDMAN, RODERICK DENNIS y
PEARSON, TREVOR**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 615 463 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

Método para depositar aleaciones de estaño

5 La presente invención se refiere al depósito de aleaciones de estaño, especialmente aleaciones de estaño y cobalto, aleaciones de estaño-níquel y aleaciones de estaño-níquel-cobalto y a medios electrolíticos para su uso en el depósito de tales aleaciones. La invención se refiere especialmente al uso de tales aleaciones como revestimientos de cojinetes.

10 Las regulaciones de vehículos para el "final de su vida" en Europa para el año 2003 están dirigidas a aumentar la "capacidad de reciclaje" de los vehículos mediante la eliminación de materiales tóxicos como el cromo hexavalente y plomo. Un uso común del plomo en aplicaciones de automoción es el uso de aleaciones de plomo en revestimientos de cojinetes. Los revestimientos son generalmente aleaciones blandas depositadas sobre aleaciones para cojinetes más duras para producir una superficie que tiene compatibilidad y capacidad de conformación con un eje co-
 15 operativo y también para proporcionar un medio de incorporación de partículas de desechos para evitar daños en el eje. En la actualidad se galvanizan cada año más de 300.000.000 casquillos de cojinetes. El material de revestimiento de cojinetes más comúnmente aplicado es una aleación de plomo-estaño-cobre que contiene al menos 90% de plomo. En los motores de mayor rendimiento, se aplica comúnmente plomo-indio (donde el indio es galvanizado en la parte superior del cojinete y se difunde al plomo subyacente). Resulta evidente que, con el fin de
 20 cumplir con las regulaciones de 2003, se debe encontrar una sustitución para el plomo.

Una aleación de reemplazo adecuada debe ser lo suficientemente blanda como para permitir que el rodamiento "asiente" correctamente y el punto de fusión de la aleación debe ser superior a 250°C, ya que las temperaturas de funcionamiento del motor pueden acercarse a este nivel. Las aleaciones a base de estaño son una opción obvia, ya que tienen buenas propiedades de lubricación y son lo suficientemente blandas. La baja toxicidad del estaño es también una ventaja. El estaño no se puede utilizar solo, debido a que el punto de fusión del estaño es demasiado bajo. La aleación de estaño más fácil de producir sería una aleación de estaño y cobre. Una aleación de estaño y cobre que contenga aproximadamente 5% de cobre tendría el punto de fusión requerido. Sin embargo, los ensayos han demostrado que las aleaciones de estaño-cobre no tienen la resistencia a la fatiga necesaria. Las aleaciones de
 25 estaño y zinc pueden ser producidas fácilmente pero estas aleaciones fallan los ensayos de corrosión debido a la aparición de productos de corrosión de color blanco de la corrosión de sacrificio del zinc en la aleación.

Otras aleaciones a base de estaño incluyen aleaciones de estaño-níquel, estaño-cobalto o ternarias que comprenden estos tres metales. Ya se ha sugerido el uso de estas aleaciones para revestimientos de cojinetes. En particular, se ha encontrado que es ventajosa estaño-cobalto. El documento US 4.795.682 describe el uso de aleaciones de estaño-cobalto que contienen preferiblemente entre 2 - 8% de cobalto. Se reivindica que estas aleaciones tienen resistencia a la fatiga superior en comparación con los revestimientos de cojinetes de plomo-estaño-cobre convencionales (90 - 100 MPa en comparación con 60 - 70 MPa cuando se someten a ensayo en una máquina de ensayo "Sapphire"). Sin embargo, en lo que el solicitante tiene conocimiento, estas aleaciones no se han explotado comercialmente debido a la dificultad de producir una aleación de estaño y cobalto de la composición y espesor requeridos. De acuerdo con el documento US 4.795.682, Los revestimientos de aleaciones de estaño y cobalto fueron producidos mediante la técnica conocida como "Revestimiento con Brocha" donde el recubrimiento se aplica manualmente cepillando el cojinete con un ánodo recubierto con un material absorbente empapado en un electrolito que contiene sales de estaño y cobalto y un complejante de gluconato. Esta técnica no es fácilmente aplicable a las técnicas de producción en masa y por lo tanto el uso de aleaciones de estaño-cobalto para revestimientos de cojinetes no ha sido posible en la práctica comercial a pesar de sus ventajas de rendimiento.
 35
 40
 45

La producción de aleaciones de estaño y cobalto también se describe en otros documentos de la técnica anterior. Un uso comercial de aleaciones de estaño-cobalto se encuentra en la producción de los revestimientos delgados para componentes galvanizados en níquel una sustitución para el cromo. Sin embargo, no es posible producir recubrimientos gruesos a partir de estos electrolitos puesto que el contenido de estaño es sólo 2-4 g/l. Estos electrolitos también producen recubrimientos de una composición que se aproxima a la composición de la aleación intermetálica (20 - 25% de cobalto), mientras que la composición óptima deseada es de aproximadamente 2-8% de cobalto para aleaciones de cojinetes puesto que la composición intermetálica es demasiado dura.
 50
 55

Se han propuesto diversas composiciones en la bibliografía de patentes que se reivindica que son adecuadas para la producción de depósitos más gruesos de aleaciones de estaño-cobalto.

Los documentos US 3.951.760 y US 4.021.316 sugieren un baño alcalino basado en pirofosfato y la utilización de un compuesto de azufre orgánico como agente abrillantador y peptonas como agentes de refinamiento del grano. Los baños basados en pirofosfato tienen la desventaja de que los iones de estaño estannoso no son estables en medios alcalinos y se oxidan rápidamente a estaño estánnico haciendo inútil el baño. Asimismo, tienen que ser utilizados en estos baños ánodos insolubles puesto que el estaño no se disuelve eficazmente en estos baños de pirofosfato. Por tanto, estos baños serían inadecuados para la producción de alto volumen de cojinetes galvanizados.
 60

Se han concedido varias patentes para baños a base de cloruro estannoso y cloruro de cobalto que también contienen fluoruro con el fin de complejar los iones de estaño y facilitar el depósito simultáneo de cobalto (documentos US 3.966.564 y US 4.029.556). Estos electrolitos son muy corrosivos y tóxicos y debido a que contienen grandes cantidades de iones amonio, es difícil de tratar el efluente. Además, estos electrolitos producen una aleación intermetálica a lo largo de un amplio intervalo de densidades de corriente y por lo tanto no son adecuados para la producción de aleaciones de la composición requerida.

El documento US 4.168.223 describe un baño a base de citrato a partir del cual se reivindica que se podrían depositar aleaciones de estaño-cobalto. Sin embargo, los intentos del solicitante de la presente invención para reproducir los ejemplos citados en el documento US 4.168.223 dieron como resultado únicamente depósitos de estaño puro sin depósito simultáneo de cobalto (cuando se examinaron mediante Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X).

Una patente más reciente (documento US 4.828.657) describe baños basados en estaño estánnico, ya sea en medio alcalino o ácido. El mantenimiento de la concentración de estaño en estos baños es muy difícil, ya que no es posible disolver directamente ánodos de estaño en baños estánnicos debido a que la acumulación de iones estannito en el baño conduce a un depósito esponjoso. Además, si los baños ácidos se formulan sobre la base del estaño estánnico, el estaño tiende a precipitar con el tiempo en forma de ácido alfa o metaestánnico.

El documento EP-A-1.004.683 describe material de cojinetes. El documento US 3.616.291 describe soluciones estannosas que contienen iones de ácido hidroxil carboxílico, su preparación y su uso en el galvanizado de estaño sobre las superficies conductoras, en particular sobre aluminio. El documento WO99/31302 describe un procedimiento de fabricación de circuitos impresos mediante galvanizado de estaño-níquel. Abd el Rehim, S. S. et al., Journal of Applied Electrochemistry 26 (1996), 413-418 describe la posición del electrodo de aleaciones de Sn-Co de baños de gluconato. La Base de Datos WPI Sección Ch. Week 198027 Thomson Scientific, London GB; Clase MII AN y 1980-47445C y JP 35 069289 A describen el galvanizado de una aleación de Sn-Ni a la superficie interna de un artículo de Cu. El documento US 4.347.107 describe la galvanización de estaño y aleaciones de estaño, y baños para la misma. El documento GB-A-2.105.370 describe el depósito electrolítico de aleaciones de estaño/plomo. El documento US 4.381.228 describe un procedimiento y una composición para el depósito electrolítico de estaño y aleaciones de estaño.

La presente invención busca proporcionar un método para depositar recubrimientos de aleaciones lisos, funcionales de estaño y un metal de aleación que comprende níquel y/o cobalto, teniendo el recubrimiento un espesor de hasta y en exceso de 50 μm y una composición de 2 a 15% y especialmente de aproximadamente 2 a 8% del metal de aleación y para proporcionar medios electrolíticos y baños de galvanización y medios de baños adecuados para su uso en el método.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de galvanización de un sustrato con una aleación de estaño, cuya aleación comprende de 2% en peso a 15% en peso de metal de aleación, de acuerdo con la reivindicación 1.

Las características preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

Preferiblemente, la sal de estaño se selecciona del grupo que comprende sulfato estannoso, cloruro estannoso, metanosulfonato estannoso, fluoborato estannoso, fenolsulfonato estannoso y toluenosulfonato estannoso.

Preferiblemente, la sal del metal de aleación se selecciona del grupo que comprende sulfato de cobalto, sulfato de níquel, cloruro de cobalto, cloruro de níquel, metanosulfonato de cobalto, metanosulfonato de níquel, fluoborato de cobalto, fluoborato de níquel, fenolsulfonato de cobalto, fenolsulfonato de níquel, toluenosulfonato de cobalto y toluenosulfonato de níquel.

Preferiblemente, el agente complejante se selecciona del grupo que comprende ácidos carboxílicos mono-, di- o polihidroxilados o sales de metales alcalinos de los mismos.

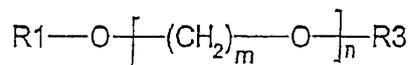
Preferiblemente, el baño galvánico comprende adicionalmente ácido bórico.

La sal de estaño está presente preferiblemente en un intervalo de concentración de 2 a 80 g/l. Se pueden utilizar la sal de cobalto o de la sal de níquel o una combinación de ambas. Un intervalo de concentración de 10 a 250 g/l en total de la sal o sales del grupo (b) estarán presentes preferiblemente en el baño galvánico. El agente complejante (complejante) del baño preferiblemente estará presente en el baño en una concentración de 20 a 200 g/l. Aunque los ácidos policarboxílicos son actualmente preferidos como complejantes de baños, los ácidos mono- y di-carboxílicos proporcionan respectivamente buenos resultados y también se ven favorecidos en la presente invención. Los ejemplos preferidos de complejantes de baño adecuados incluyen ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, ácido gluconico, ácido glucoheptónico, ácido ascórbico, ácido glicólico, y ácido cítrico o sales de metales alcalinos de los

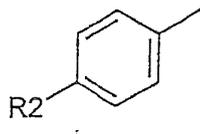
mismos. El ácido bórico está presente preferiblemente en el baño en un intervalo de concentración de 10 a 150 g/l.

Preferiblemente, el medio de baño galvanico comprende adicionalmente un agente de refinamiento del grano que comprende un compuesto fenolico sustituido soluble en el baño de fórmula:

5

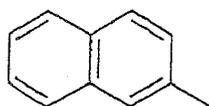


donde n es un número entero de 1 a 100, m es 2 o 3 y R1 es un grupo fenolico de la fórmula:



10

donde R2 es un grupo alquilo (C1 a C14) o, un grupo alfa o beta naftaleno de la fórmula:



15

y, R3 es H, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH₂OH, CH₂CH(OH)CH₂SO₃H o CH₂CH₂CH₂SO₃H.

Estos compuestos están presentes preferiblemente en el baño a concentraciones de entre 10 ppm y 10 g/l.

20

Además de estos ingredientes, el medio de baño puede contener opcionalmente agentes humectantes aniónicos para reducir la tensión superficial y ayudar a la disolución de los compuestos fenolicos de refinamiento del grano (e) en el medio de baño. Se pueden añadir sales tales como sulfato de sodio y/o cloruro de amonio para aumentar la conductividad del medio de baño.

25

Los medios de baño formulados de acuerdo con la invención son estables en su funcionamiento, contienen componentes no altamente tóxicos o corrosivos y el efluente puede ser tratado fácilmente. El pH de funcionamiento del medio de baño en un baño galvanico es preferiblemente de entre 2 y 3 (aunque el baño puede ser utilizado entre pH 1,5 a 6). A este pH, se pueden utilizar ánodos de estaño por lo que el procedimiento de galvanización se puede hacer funcionar en una base continua. Sin desear estar limitado por la teoría, los solicitantes creen que el ácido bórico reacciona con los grupos hidroxilo sobre la especie complejante para formar complejos de borohidroxicarboxilato. Típicamente, los baños se hacen funcionar a temperaturas de 20 a 70°C y a densidades de corriente (sujetas a las técnicas actuales de impulsos comentadas a continuación) entre 2 y 5 A/dm².

30

35

Los depósitos producidos a partir de los baños de la presente invención son lisos y de grano fino. Mediante el uso de corriente continua con el medio electrolítico de la invención para paneles de celdas de Hull galvanicas, y analizando la composición del depósito en diferentes posiciones a lo largo del panel, los autores de la presente invención han sido capaces de determinar una relación entre la densidad de corriente y composición de la aleación. Los inventores han encontrado que por debajo de una densidad de corriente umbral determinada (típicamente entre 2 y 3 A/dm²), típicamente se deposita un depósito que consiste esencialmente en 100% de estaño (analizado por medio de análisis de rayos X de dispersión de energía). Por encima de esta densidad de corriente, se deposita una aleación de composición dependiente de la formulación de baño, la temperatura y el pH.

40

45

Por lo tanto, los autores de la presente invención han apreciado que los recubrimientos de aleación producidos a partir del medio electrolítico de la invención muestran una dependencia composicional concreta en la densidad de corriente aplicada. Sin desear estar limitados por la teoría, los autores de la presente invención postulan que a bajas densidades de corriente el procedimiento de depósito está bajo control de la activación y aparece un depósito que consiste esencialmente en estaño puro. A densidades de corriente más altas, el depósito de estaño está bajo control de la difusión y esta limitación del transporte de masa del depósito del estaño permite el depósito simultáneo de cobalto o níquel. Una diferencia muy grande en la composición del recubrimiento de aleación obtenido aparece a medida que el galvanizado se mueve (con el aumento de la densidad de corriente) del control de activación al control de difusión. Este cambio relativamente repentino convencionalmente hace difícil de lograr el control fino de la composición de la aleación depositada.

50

55

Sin embargo, los autores de la presente invención han apreciado que esta dificultad puede convertirse en una

ventaja significativa. De acuerdo con la presente invención, se utiliza corriente pulsada, con el fin de controlar, en cualquier período de tiempo dado, si el sistema de galvanizado está actuando bajo control de difusión o el control de activación del depósito de estaño. De esta manera, es alcanzable el control fino de la composición de la aleación depositada, o se pueden depositar capas de aleación moduladas composicionalmente. Los mecanismos de corriente pulsada per se son conocidos en la técnica.

La composición de la aleación depositada se puede controlar mediante el uso de una corriente pulsada. Se emplea un régimen de corriente, incluyendo los intervalos de tiempo de corriente continua y de corriente pulsada. En el intervalo de tiempo de corriente continua, el depósito continúa bajo control de difusión. Al cambiar de una corriente continua a corriente pulsada directa, se restablece el control de la activación del depósito de estaño en el ciclo de corriente pulsada debido a que el tiempo en "desconexión" entre los impulsos de corriente da tiempo para que el estaño se difunda a la superficie del cátodo. Se pueden utilizar el ajuste a las duraciones relativas de los intervalos de tiempo de corriente continua y de corriente pulsada y el ajuste también (o alternativamente) del ciclo de trabajo (como se define más adelante) de la corriente pulsada para compensar la variación de la composición, la variación de temperatura o variación hidrodinámica en un baño galvánico, asegurando de ese modo resultados de galvanización uniformes.

De forma ilustrativa, el intervalo de tiempo I representa un período de corriente continua y el intervalo de tiempo II representa un periodo de corriente pulsada. En cada intervalo de tiempo I, la densidad de corriente es tal que se consigue un control de difusión del depósito de estaño. En el intervalo de tiempo II, la corriente pulsada cambia entre un período de pulso de "conexión" en el que la densidad de corriente es la misma que en el intervalo de tiempo I, y un período de pulso de "desconexión" en el que la densidad de corriente es sustancialmente cero. En variaciones de la invención, en el intervalo de tiempo II la densidad de corriente en el periodo de pulso de "conexión" no tiene que ser la misma que la densidad de corriente en el intervalo de tiempo I, siempre que la densidad de corriente sea suficiente para permitir que se establezca el control de la difusión del depósito de estaño. Además, en el período de pulso de "conexión" del intervalo de tiempo II, no se necesita que la densidad de corriente sea cero, siempre que sea lo suficientemente baja como para permitir el control de activación del depósito de estaño, dando tiempo para que los iones de estaño se difundan a la superficie del cátodo. El ciclo de trabajo, mencionado anteriormente, se define como el porcentaje del período de tiempo de corriente pulsada (intervalo de tiempo II) en el que la corriente está en un período de pulso de "conexión". La invención se describirá ahora con referencia a los ejemplos de trabajo, de los cuales los Ejemplos 1 a 6b y el Ejemplo 8 no están de acuerdo con la presente invención (pero se incluyen con el fin de ilustrar ciertas características que pueden estar presentes en realizaciones de la presente invención):

Ejemplo 1 (de acuerdo con la presente invención)

Se preparó un medio de baño con la siguiente formulación:

Gluconato de Sodio	150 g/l
Ácido Bórico	100 g/l
Sulfato Estannoso Anhidro	30 g/l
Sulfato de Cobalto Hexahidratado	100 g/l
Lugalvan BNO 24 *	1 g/l
Tensioactivo aniónico Empicol ESB3 **	1 g/l

El baño se calentó a 50°C y se realizó un ensayo de celdas de Hull a 1 amp durante 10 minutos utilizando agitación mediante un agitador mecánico. El depósito resultante era liso y uniforme. En una posición en el panel correspondiente a una densidad de corriente principal de 4A/dm², Se obtuvo una aleación de estaño y cobalto que tenía una composición de aproximadamente 16% de cobalto, siendo el resto estaño. Este ejemplo ilustra que se consigue una disminución significativa en la cantidad de cobalto (en comparación con la composición intermetálica) utilizando el medio electrolítico de la invención. Sin embargo, es deseable una reducción adicional de la cantidad de cobalto.

* Lugalvan BNO 24 es un beta-naftol etoxilado de acuerdo con un compuesto de la clase e). Está fabricado por BASF.

** Empicol ESB3 es un tensioactivo aniónico fabricado por Albright & Wilson PLC.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la presente invención)

Se preparó un medio de baño con la siguiente formulación:

Gluconato de Sodio	150 g/l
Ácido Bórico	100 g/l
Sulfato Estannoso Anhidro	30 g/l
Sulfato de Níquel Hexahidratado	75 g/l
Sulfato de cobalto Hexahidratado	7 g/l
Lugalvan BNO 24	1 g/l
Empicol ESB3	1 g/l

5 Se llevó a cabo un ensayo de celdas de Hull como en el Ejemplo 1 a una temperatura de 20°C. El depósito obtenido era liso y uniforme. En una posición en el panel correspondiente a una densidad de corriente principal de 4A/dm², se obtuvo una aleación de estaño, níquel y cobalto que tenía una composición de 8 a 10% de níquel y 1 a 2% de cobalto, siendo el resto estaño. Este ejemplo ilustra que se puede producir una aleación ternaria de estaño-cobalto-níquel utilizando el medio electrolítico, lo que da como resultado una aleación que tiene cantidades útiles de níquel y cobalto.

10 Ejemplo 3 (no de acuerdo con la presente invención)

15 Un llevó a cabo ensayo de celdas de Hull en un baño de composición como en el Ejemplo 1, pero sustituyendo el sulfato de níquel hexahidratado por sulfato de cobalto hexahidratado, y utilizando las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Se obtuvo una aleación de estaño-níquel que tenía una composición de aproximadamente 14% de níquel, siendo el resto estaño.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la presente invención)

20 Un llevó a cabo ensayo de celdas de Hull en un baño de composición como en el Ejemplo 1 a una temperatura de 60°C. Se obtuvo una aleación de estaño y cobalto a 4 A/dm² que tenía una composición de 21% de cobalto, siendo el resto estaño.

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la presente invención)

25 Un llevó a cabo ensayo de celdas de Hull en un baño de composición como en el Ejemplo 2 a una temperatura de 60°C. Se obtuvo una aleación de estaño, níquel y cobalto a 4 A/dm² que tenía una composición de 15% de níquel, 3% de cobalto y siendo el resto estaño.

30 Ejemplo 6a (no de acuerdo con la presente invención)

Se colocaron dos litros del medio de baño del Ejemplo 1 en una celda galvánica equipada con agitación mecánica y un ánodo de estaño. Se galvanizó una pequeña pieza de ensayo con una densidad de corriente media de 4 A/dm² a una temperatura de baño de 60°C. El depósito resultante se analizó y se encontró que consistía en 22% de cobalto.

35 Ejemplo 6b (no de acuerdo con la presente invención)

A continuación se galvanizó una pieza de ensayo a 2 A/dm² de una manera similar. El depósito resultante tenía una composición de 100% de estaño.

40 Ejemplo 6c

0038] Se produjo una tercera muestra utilizando corriente pulsada. Se utilizó una unidad de galvanización por pulsos programable (JCT Controls Ltd) con los siguientes parámetros:

45 Canal 1

20 Segundos de corriente continua

Canal 2

100 Hz de Corriente pulsada, 60 segundos de ciclo de trabajo de 30%

50 La tensión de galvanizado se ajustó de manera que durante el ciclo de CC (Canal 1), la densidad de corriente en la pieza de ensayo fuera de 4 A/dm². La muestra se galvanizó durante 15 minutos (se observó que la densidad de corriente media caía aproximadamente 1,3 A/dm² durante el ciclo de corriente pulsada). El depósito resultante se analizó y se encontró tenía 5,5% de cobalto, siendo el resto estaño. Esta es la composición ideal para soportar los

revestimientos.

Ejemplo 7

5 Una muestra se sembró utilizando el mismo método que la muestra de corriente pulsada del Ejemplo 6c, pero utilizando los siguientes parámetros:

Canal 1

30 Segundos de corriente continua

10 Canal 2

100 Hz de Corriente pulsada, 30 segundos de ciclo de trabajo de 30%

15 Se determinó que La composición de la aleación de una pieza galvanizada con estos parámetros era 10,2% de cobalto. Este ejemplo sirve para ilustrar la facilidad de control de la composición de depósito mediante el ajuste de los parámetros del pulso.

Ejemplo 8 (no de acuerdo con la presente invención)

20 El medio de baño del Ejemplo 1 se utilizó en la célula de recubrimiento del Ejemplo 5 para producir una pieza de ensayo. Se utilizó una temperatura de 60°C. Una pieza de ensayo se sembró utilizando densidades de corriente alterna de 4 y 2 A/dm² (30 segundos cada una) para producir un revestimiento en capas. La composición de depósito se analizó y se encontró que tenía 10,5% de cobalto. Este ejemplo ilustra un método alternativo de control de la composición de la aleación.

25 Ejemplo 9

Se preparó un medio de baño con la siguiente formulación;

Sulfato Estannoso Anhidro	30 g/l
Sulfato de Cobalto Hexahidratado	100 g/l
Ácido Bórico	100 g/l
Tartrato de sodio y potasio tetrahidratado	150 g/l
Ralufon NAPE 14-90 ***	2 g/l

30 El baño se ajustó a pH 3,0 con solución de hidróxido de sodio o de ácido sulfúrico según las necesidades, se calentó a 50°C y se realizó un ensayo de células del Hull bajo el siguiente régimen de galvanizado por pulsos:

Canal 1

20 Segundos de corriente continua de

35 Canal 2

100 Hz de Corriente pulsada, ciclo de trabajo de 30%, 60 segundos.

La corriente utilizada fue de 1 amp durante el ciclo de c.c., la cifra se redujo a aproximadamente 0,3 amperios (promedio) durante el ciclo de pulsos. El tiempo de galvanizado fue de 20 minutos.

40 El panel se analizó y se encontró que contenía 3,5% de cobalto en un punto correspondiente a una densidad de corriente de 4 A/dm² durante el ciclo de c.c.

Este ejemplo ilustra el uso de un ácido di-hidroxi carboxílico.

*** Ralufon NAPE 14 a 90 es un producto etoxilado de 2-naftol sulfopropilado disponible de Raschig GmbH.

45

Ejemplo 10

Se preparó un medio de baño con la siguiente formulación;

Sulfato de estaño anhidro	30 g/l
Sulfato de cobalto hexahidratado	100 g/l
Ácido Bórico	100 g/l
Tartrato de sodio y potasio tetrahidratado	50 g/l

ES 2 615 463 T3

Gluconato de sodio	100 g/l
Ralufon NAPE 14-90 ***	2 g/l

El baño se ajustó a pH 3,0, se calentó a 50°C y se realizó un ensayo de celdas de Hull en las mismas condiciones que en el Ejemplo 9.

- 5 El panel se analizó y se encontró que contenía 7,3% de cobalto en un punto correspondiente a una densidad de corriente de 4 A/dm² durante el ciclo de c.c., y 3,2% de cobalto en un punto correspondiente a 3 A/dm².

Ejemplo 11

- 10 Se preparó un medio de baño con la siguiente formulación;

Sulfato estannoso anhidro	30 g/l
Sulfato de cobalto hexahidratado	100 g/l
Ácido Bórico	100 g/l
Tartrato de sodio y potasio tetrahidratado	100 g/l
Gluconato de sodio	50 g/l
Lugalvan BNO24	1 g/l
Empicol ESB3	1 g/l

El baño se ajustó a pH 3,8, se calentó a 50°C y se realizó un ensayo de celdas de Hull en las mismas condiciones que en el Ejemplo 9.

- 15 El panel se analizó y se encontró que contenía 5,3% de cobalto en un punto correspondiente a una densidad de corriente de 3 A/dm² durante el ciclo de c.c..

Ejemplo 12

- 20 Se preparó un medio de baño con la siguiente formulación;

Sulfato estannoso anhidro	30 g/l
Sulfato de cobalto hexahidratado	100 g/l
Ácido Bórico	100 g/l
Ácido málico	100 g/l
Lugalvan BNO24	1 g/l
Empicol ESB3	1 g/l

El baño se ajustó a pH 3,8, se calentó a 50°C y se realizó un ensayo de celdas de Hull en las mismas condiciones que en el Ejemplo 9.

- 25 El panel se analizó y se encontró que contenía 3,4% de cobalto en un punto correspondiente a una densidad de corriente de 4 A/dm² durante el ciclo de c.c..

- 30 Este ejemplo ilustra el uso de un ácido mono-hidroxi carboxílico.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la galvanización de un sustrato con una aleación de estaño, cuya aleación comprende de 2% en peso a 15% en peso de metal de aleación, comprendiendo dicho procedimiento:

- 5 a) poner en contacto el sustrato con un medio de baño galvánico que comprende:
- 1. una sal soluble de estaño estannoso;
 - 2. una sal soluble del metal de aleación; y
 - 3. un agente complejante;
- 10 b) aplicar un régimen de corriente que incluye una primera condición en la que la densidad de corriente media es tal que el metal de aleación se deposita y una segunda condición en la que la densidad de corriente media es menor que en la primera condición de manera que sustancialmente sólo se deposita estaño, en donde el régimen de corriente comprende la aplicación de una corriente continua durante al menos un primer intervalo de tiempo y la aplicación de una corriente pulsada durante al menos un segundo intervalo de tiempo, en donde el primer y segundo intervalos de tiempo son consecutivos, y en donde en un periodo de pulsos de "desconexión" de la corriente pulsada, la densidad de corriente es sustancialmente cero.
- 15

20 2. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1 en donde el metal de aleación se selecciona del grupo que consiste en cobalto, níquel y combinaciones de los anteriores.

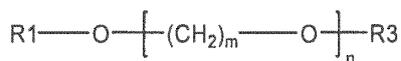
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el baño galvánico comprende adicionalmente ácido bórico.

25 4. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la sal de estaño se selecciona del grupo que comprende sulfato estannoso, cloruro estannoso, metanosulfonato estannoso, fluoborato estannoso, fenolsulfonato estannoso y toluenosulfonato estannoso.

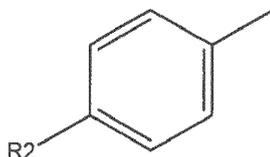
30 5. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la sal de metal de aleación se selecciona del grupo que comprende sulfato de cobalto, sulfato de níquel, cloruro de cobalto, cloruro de níquel, metanosulfonato de cobalto, metanosulfonato de níquel, fluoborato de cobalto, fluoborato de níquel, fenolsulfonato de cobalto, fenolsulfonato de níquel, toluenosulfonato de cobalto y toluenosulfonato de níquel.

35 6. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el agente complejante se selecciona entre el grupo que comprende ácidos mono-, di- o poli-hidroxi carboxílicos o sales de metales alcalinos de los mismos.

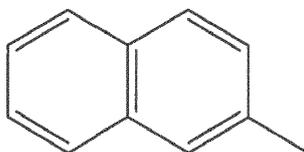
40 7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el medio de baño galvánico comprende adicionalmente un agente de refinamiento del grano que comprende un compuesto fenólico sustituido soluble en el baño de la fórmula:



45 donde n es un número entero de 1 a 100, m es 2 o 3 y R1 es o un grupo fenólico de fórmula:



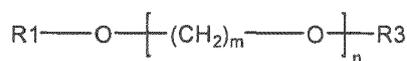
50 donde R2 es un grupo alquilo (C1-C14), o, un grupo alfa o beta naftaleno de fórmula:



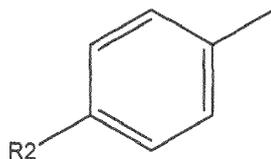
y,

R3 es H, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH₂OH, CH₂CH(OH)CH₂SO₃H o CH₂CH₂CH₂SO₃H.

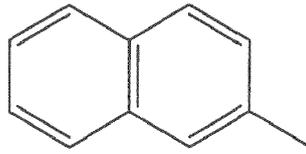
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el procedimiento produce un recubrimiento galvanizado de aleación de estaño que tiene un espesor en el intervalo de 5 a 50 µm.
9. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el primer intervalo de tiempo es de 10 segundos a 100 segundos y segundo intervalo de tiempo es de 20 segundos a 200 segundos.
10. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la corriente pulsada tiene una frecuencia de 10 Hz a 500 Hz.
11. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el ciclo de trabajo de la corriente pulsada es de 20% a 50%.
12. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el sustrato es un cojinete y el revestimiento de aleación de estaño galvanizado constituye un revestimiento del cojinete.
13. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, en donde
- (i) la sal de estaño es al menos una sal de estaño seleccionada del grupo que comprende sulfato estannoso, cloruro estannoso, metanosulfonato estannoso, fluoborato estannoso, fenolsulfonato estannoso y toluenosulfonato estannoso;
 - (ii) la sal del metal de aleación es al menos una sal de metal de aleación seleccionada del grupo que comprende sulfato de cobalto, sulfato de níquel, cloruro de cobalto, cloruro de níquel, metanosulfonato de cobalto, metanosulfonato de níquel, fluoborato de cobalto, fluoborato de níquel, fenolsulfonato de cobalto, fenolsulfonato de níquel, toluenosulfonato de cobalto y toluenosulfonato de níquel;
 - (iii) el agente complejante es uno o más agentes complejantes seleccionados del grupo que comprende ácidos mono-, di- o poli-hidroxi carboxílicos o sales de metales alcalinos de los mismos; y
 - (iv) la composición comprende adicionalmente ácido bórico.
14. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 13, en donde la sal de estaño está presente en una cantidad de 2 g/l a 80 g/l.
15. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 13 o 14, en donde la sal de cobalto y/o la sal de níquel están presentes en una cantidad total de 10 g/l a 250 g/l.
16. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 13, 14 o 15, en donde el agente complejante se encuentra presente en una cantidad de 20 g/l a 200 g/l.
17. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en donde el ácido bórico está presente en una cantidad de 10 g/l a 150 g/l.
18. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, en donde el medio de baño galvánico comprende adicionalmente un agente de refinamiento del grano que comprende un compuesto fenólico sustituido soluble en el baño de fórmula:



donde n es un número entero de 1 a 100, m es 2 o 3 y R1 es o un grupo fenólico de fórmula:



donde R2 es un grupo alquilo (C1-C14), o, un grupo alfa o beta naftaleno de fórmula:



- y,
R3 se selecciona del grupo que comprende H, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH₂OH, CH₂CH(OH)CH₂SO₃H o CH₂CH₂CH₂SO₃H.
- 5
19. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 18, en donde el agente de refinamiento del grano está presente en una cantidad de 10 ppm a 10 g/l.
- 10
20. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 18 o 19, en donde la sal de estaño es sulfato estannoso y la sal de metal de aleación es uno o ambos de sulfato de níquel y sulfato de cobalto.
21. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 18, 19 o 20, en donde el agente complejante del baño es un ácido poli-hidroxicarboxílico o sal de metal alcalino del mismo.
- 15
22. Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en donde la temperatura de funcionamiento del medio es de entre 20°C y 70°C.
- 20
23. Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 13, en donde el baño galvánico incluye al menos un ánodo de estaño y el medio está contenido en un recipiente.
24. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23, en donde el sustrato se sumerge en el baño galvánico.

25