

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 335**

51 Int. Cl.:

C25D 5/10	(2006.01)
C25D 5/34	(2006.01)
C25D 5/36	(2006.01)
C25D 3/66	(2006.01)
C25F 3/02	(2006.01)
C25F 3/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2013 PCT/EP2013/061663**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO2013182631**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2013 E 13727175 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2859138**

54 Título: **Procedimiento para producir un revestimiento metálico**

30 Prioridad:

08.06.2012 EP 12171315

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

26.06.2017

73 Titular/es:

**ONDERZOEKSCENTRUM VOOR AANWENDING
VAN STAAL N.V. (100.0%)
Pres. J.F. Kennedylaan 3
9060 Zelzate, BE**

72 Inventor/es:

**DE STRYCKER, JOOST REMI MARGUERITTE;
VERPOORT, PHILIPPE JOSE GASTON HUBERT;
DIAZ GONZALES, EVA;
VAN DEN BERGH, KRISTA GODELIEVE OSCAR y
VAN DE COEVERING, ROBBIE**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 619 335 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 producir un revestimiento metálico

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con la electrodeposición de metales sobre un sustrato, en la que se utiliza un líquido iónico como electrolito.

Estado de la técnica

10 Se conoce en la técnica la electrodeposición de capas metálicas partiendo de líquidos iónicos. El documento EP1322591 describe, por ejemplo, la deposición de cromo sobre acero a partir de una composición electrolítica de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y cloruro de colina (2:1). La adhesión de la capa de Cr puede ser insatisfactoria, según se menciona en el documento EP132259.

Se conoce en la técnica el tratamiento previo de un sustrato antes de aplicar un revestimiento metálico por medio de la electrodeposición. Se puede realizar un tratamiento previo, por ejemplo, mediante ataque químico en un ácido, por ejemplo, un ácido sulfúrico diluido, o mediante ataque electroquímico en un líquido iónico.

15 El documento US2011/0000793 da a conocer la limpieza de la superficie del sustrato por medio de ataque electroquímico antes del procedimiento de deposición. La limpieza se lleva a cabo para retirar protuberancias microscópicas, contaminación y/o capas de óxido de la superficie del sustrato. Según el documento US2011/0000793, el ataque electroquímico se puede llevar a cabo en el mismo líquido iónico que se utiliza para el revestimiento. Se puede llevar a cabo este tratamiento previo en un baño separado o en el mismo baño en el que se lleva a cabo la deposición de la capa metálica. Sin embargo, según el documento US2011/0000793, se debe evitar la contaminación del baño en el que se lleva a cabo la deposición, por sustancias retiradas del sustrato.

Sumario de invención

La invención está relacionada con un procedimiento según se divulga en las reivindicaciones adjuntas, que proporciona capas electrodepositadas partiendo de líquidos iónicos y con un sustrato metálico dotado de un revestimiento metálico, producido mediante el procedimiento según al menos una de las reivindicaciones.

25 La invención está relacionada, en particular, con un procedimiento para una deposición electroquímica de un revestimiento metálico sobre un sustrato metálico, utilizando un líquido iónico como electrolito, que comprende las etapas de:

- 30 - El tratamiento previo de la superficie del sustrato sometiendo el sustrato a un ataque químico en un baño (1) de un líquido adecuado de ataque químico,
- Depositar dicho revestimiento mediante deposición electroquímica en un baño de dicho líquido iónico.

La invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento para producir un revestimiento metálico.

35 Cuando se utiliza el procedimiento según la reivindicación 1, generalmente se obtiene una buena adhesión del revestimiento al sustrato. Es probable que la buena adhesión del revestimiento al sustrato se logre mediante el procedimiento según la invención, debido a la presencia de la capa de transición que se forma entre el sustrato y el revestimiento metálico. Esta capa de transición es una capa depositada conjuntamente. La capa de transición comprende elementos químicos que se originan del material del sustrato (en particular el primer elemento metálico, Fe) al igual que elementos del material de revestimiento (en particular el segundo elemento metálico, G). Se cree que la formación de la capa de transición se debe fundamentalmente a iones metálicos del primer elemento metálico del sustrato que son liberados en el líquido iónico en el que se llevó a cabo el tratamiento previo mediante ataque químico durante este tratamiento previo mediante ataque químico, una mezcla que consiste en o comprende cloruro de colina y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Según la invención, los iones metálicos del primer elemento metálico permanecen en este líquido iónico, preferiblemente en las inmediaciones del sustrato, después de la etapa del tratamiento previo mediante ataque químico. A continuación, se inicia la deposición de la capa de transición (por ejemplo, al invertir la corriente eléctrica), siendo incorporados los iones metálicos del primer elemento metálico en la capa de transición, junto con iones metálicos del segundo elemento que se originan en el líquido iónico.

45 Por lo tanto, a diferencia de lo que se enseña mediante la técnica anterior, en el procedimiento según la invención los iones metálicos del primer elemento metálico que son retirados del sustrato durante el tratamiento previo mediante ataque químico no contaminan el líquido iónico en el que se llevó a cabo el tratamiento previo mediante ataque químico, sino que forman una parte útil del mismo cuando este líquido iónico se utiliza para la deposición de una capa de transición.

En procedimientos conocidos, a menudo se adoptan medidas para alejar del sustrato iones metálicos que son retirados del sustrato durante el tratamiento previo antes de que se inicie la electrodeposición de cualquier capa.

Tales medidas son, por ejemplo: realizar la electrodeposición de una capa tal en un baño de líquido iónico diferente del del tratamiento previo, enjuagar el sustrato después del tratamiento previo mediante ataque químico, generar un flujo fuerte en el líquido iónico sobre la superficie del sustrato después del tratamiento previo mediante ataque químico y/o crear turbulencia en el líquido iónico después del tratamiento previo mediante ataque químico. Sin embargo, en el procedimiento según la invención, los iones metálicos del primer elemento metálico que son retirados del sustrato durante el tratamiento previo mediante ataque químico permanecen en el líquido iónico que se utiliza para el tratamiento previo mediante ataque químico y para la deposición subsiguiente de la capa de transición, preferiblemente en las inmediaciones del sustrato, para que estos iones metálicos del primer elemento metálico se incorporen a la capa de transición que es depositada antes de que se deposite el revestimiento propiamente dicho que se crea del material de revestimiento.

Por lo tanto, en el procedimiento según la invención, hay presente una etapa del procedimiento entre el tratamiento previo, en el que se retiran los iones metálicos del primer elemento metálico de la superficie del sustrato mediante ataque químico, y la electrodeposición del revestimiento propiamente dicho, revestimiento que está compuesto principalmente del material de revestimiento que comprende el segundo elemento metálico. Esta etapa es la deposición de la capa de transición que contiene tanto el primer elemento metálico como el segundo.

Opcionalmente, el segundo elemento metálico es un componente principal del material de revestimiento, lo cual significa que el segundo elemento metálico constituye al menos un 40% en peso del material de revestimiento.

Según la invención, el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición se llevan a cabo en el mismo líquido iónico, así que, en el líquido iónico que recibe los iones metálicos del primer elemento metálico que son retirados del sustrato durante el tratamiento previo mediante ataque químico y del cual se utilizan estos iones metálicos del primer elemento metálico en la deposición de la capa de transición. Es ventajoso que permanezcan al menos algunos de estos iones metálicos del primer elemento en las inmediaciones del sustrato después de haber sido retirados del sustrato durante el tratamiento previo mediante ataque químico, dado que esto hace que la capa de transición (que contiene al menos tanto el primer elemento metálico como el segundo) se forme de una manera fiable y que tenga una buena calidad.

Probablemente la manera más fácil de asegurar que los iones metálicos del primer elemento metálico permanezcan en las inmediaciones del sustrato sea acomodar el líquido iónico en un baño y llevar a cabo tanto el tratamiento previo mediante ataque químico como la deposición de la capa de transición en este baño de líquido iónico. Preferiblemente, no se retira el líquido iónico del baño entre el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición. Preferiblemente, se mantiene el sustrato en este baño de líquido iónico entre el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición. Alternativamente, si se retira el sustrato del baño de líquido iónico entre el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición, preferiblemente, no se enjuaga el sustrato entre el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición.

Opcionalmente, se mantiene el sustrato en la misma posición dentro del baño de líquido iónico entre el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición.

Hay un pequeño flujo de líquido iónico sobre la superficie del sustrato durante la deposición de la capa de transición y durante la deposición del revestimiento. Se elige tal caudal del líquido iónico que sea lo suficientemente pequeño sobre la superficie del sustrato para impedir enjuagar los iones del primer elemento metálico de la superficie del sustrato, asegurando así que permanece presente una cantidad suficiente de iones del primer elemento metálico en las inmediaciones de la superficie del sustrato para su incorporación a la capa de transición. Sin embargo, el caudal es lo suficientemente grande para evitar un nivel no deseado de calentamiento del sustrato y lo suficientemente grande para asegurar que se proporciona una cantidad suficiente de iones del segundo elemento metálico a la superficie del sustrato para ser incorporados a la capa de transición o al revestimiento. Esto significa que el caudal, en general, se seleccionará de la parte más baja del intervalo de los caudales que se utilizan normalmente en la electrodeposición a partir de líquidos iónicos, o incluso que se escogerán valores que estén por debajo de la parte más baja del intervalo de los caudales que se utilizan normalmente en la electrodeposición a partir de líquidos iónicos. La velocidad del flujo con relación a la superficie del sustrato será inferior a 1 m/s.

El tratamiento previo mediante ataque químico se lleva a cabo por medio de un ataque electroquímico, en el que hay presente una diferencia de tensión entre el sustrato y un contraelectrodo. En una realización que no forma parte de la invención, el tratamiento previo mediante ataque químico se lleva a cabo mediante decapado químico. En ese caso, por ejemplo, el propio líquido iónico funciona como un reactivo químico, o se han añadido aditivos al líquido iónico que causan el decapado químico.

Opcionalmente, se desengrasa y/o limpia el sustrato antes del tratamiento previo mediante ataque químico.

Después de la deposición de la capa de transición, el revestimiento es depositado sobre la capa de transición mediante deposición electroquímica. La deposición del revestimiento se lleva a cabo en un baño de líquido iónico, conteniendo el líquido iónico iones metálicos del segundo elemento metálico.

La deposición de la capa de revestimiento puede llevarse a cabo en el mismo baño de líquido iónico que el tratamiento previo y la deposición de la capa de transición, consistiendo o comprendiendo una mezcla de cloruro de colina y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o en un baño distinto.

5 Preferentemente, cuando se lleva a cabo la deposición del revestimiento en un baño distinto de líquido iónico, se utiliza el mismo tipo de líquido iónico para la deposición del revestimiento que para el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición. Se puede incluso concebir que se transfiera el líquido iónico utilizado en el tratamiento previo mediante ataque químico y en la deposición de la capa de transición al baño en el que se lleva a cabo la deposición del revestimiento. Es probable que esta transferencia introduzca algo de flujo y/o turbulencia en el líquido iónico, haciendo que cualquier ion distinto de los del material de revestimiento se distribuya más uniformemente en el líquido iónico, reduciendo su concentración cerca del sustrato y, con eso, minimizando el efecto de tales iones en la composición del revestimiento.

10 Cuando se lleva a cabo la deposición del revestimiento en el mismo baño en el que se ha llevado a cabo el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición, se puede retirar del baño el líquido iónico que ha sido utilizado para el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición y reemplazarlo con líquido iónico nuevo antes de la deposición del revestimiento. El líquido iónico nuevo puede ser del mismo tipo de líquido iónico utilizado en el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición o de un tipo diferente. Sin embargo, en caso de que se utilice un tipo diferente de líquido iónico, se hace notar que tanto el líquido iónico que se utiliza para el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición como el líquido iónico que se utiliza para depositar el revestimiento contienen iones metálicos del segundo elemento metálico.

15 Cuando se lleva a cabo la deposición en el mismo baño en el que se ha llevado a cabo el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición, también se puede utilizar el líquido iónico que ha sido utilizado para el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición para la deposición del revestimiento. Opcionalmente, se aumenta el caudal del líquido iónico sobre la superficie del sustrato después de la deposición de la capa de transición, haciendo que, durante la deposición del revestimiento, cualquier ion distinto de los del material de revestimiento se distribuya más uniformemente en el líquido iónico, lo cual reduce su concentración cerca del sustrato. Esto minimiza el efecto de tales iones en la composición del revestimiento.

20 Los experimentos han demostrado que el procedimiento según la invención es adecuado para proporcionar un sustrato de acero, siendo Fe el primer elemento metálico, con un revestimiento de cromo y/o una aleación de cromo y/o cromo en combinación con un elemento adicional (por ejemplo, sílice o grafito), por ejemplo en forma de partículas, como el material de revestimiento, en el que el material de revestimiento tiene cromo (Cr) como el segundo elemento metálico. Opcionalmente, se deposita el revestimiento a partir de un líquido iónico que contiene iones de cromo (III). Opcionalmente, el revestimiento comprende al menos un 40% en peso de cromo (Cr).

25 Opcionalmente, el líquido iónico a partir del cual se deposita el revestimiento no solo contiene iones metálicos del segundo elemento metálico, sino también uno o más elementos adicionales. Puede estar presente un elemento adicional, por ejemplo en forma de partículas o en forma de iones. Ejemplos de elementos adicionales son sílice, por ejemplo, sílice amorfa, grafito o, por ejemplo, un tercer elemento metálico. Un tercer elemento metálico de ese tipo es opcionalmente un elemento diferente del primer elemento metálico. Opcionalmente, se incorporan uno o más elementos adicionales al revestimiento. Por ejemplo, el tercer elemento metálico es parte de la composición de una aleación que es el material de revestimiento. O, en otro ejemplo, se incorporan partículas del elemento adicional en el revestimiento (por ejemplo, partículas de sílice en un revestimiento de cromo o partículas de grafito en un revestimiento de cromo).

30 Es más prominente el efecto de adhesión mejorada del revestimiento cuando la capa de transición tiene cierto grosor. Por ejemplo, en la situación en la que el sustrato esté fabricado de acero y el material de revestimiento sea o comprenda cromo o una aleación de cromo o cromo con un elemento adicional, el grosor de la capa de transición es preferiblemente al menos aproximadamente $0,15 \mu\text{m}$. Generalmente, y de manera preferible, el grosor de la capa de transición se encuentra entre aproximadamente $0,15 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$, y, más preferentemente, el grosor de la capa de transición está entre aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$ y aproximadamente $2,5 \mu\text{m}$. También son posibles capas de transición más gruesas. Las capas de transición de tales grosores han demostrado buenos resultados con respecto a la adherencia del revestimiento al sustrato.

35 Mediante el procedimiento según la invención, se puede obtener una capa de transición que tiene una composición que cambia, preferiblemente cambia progresivamente, en su grosor. En ese caso, cerca del sustrato, el porcentaje del primer elemento metálico en la composición de la capa de transición puede ser bastante alto, mientras que el porcentaje del segundo elemento metálico en la composición de la capa de transición es bastante bajo. Por ejemplo, cerca del sustrato, el primer elemento podría ser aproximadamente un 80% y el segundo elemento podría ser aproximadamente un 20% de la composición. En la parte exterior de la capa de transición, cerca de donde el revestimiento propiamente dicho estará presente después de su deposición, puede ser al contrario: el porcentaje del primer elemento metálico en la composición de la capa de transición podría ser bastante bajo, mientras que el porcentaje del segundo elemento metálico en la composición de la capa de transición es bastante alto. Por ejemplo,

el primer elemento metálico podría ser aproximadamente un 20% y el segundo elemento podría ser aproximadamente un 80% de la composición. Preferentemente, la relación entre el porcentaje del primer elemento metálico y del segundo elemento metálico cambia de manera progresiva en el grosor de la capa de transición.

5 Se ha descubierto que el ataque electroquímico, en el cual hay presente una diferencia de tensión entre el sustrato y un contraelectrodo, al menos dos parámetros de proceso del tratamiento previo tienen una influencia sobre el grosor de la capa de transición. Estos dos parámetros son el tiempo del ataque químico y la densidad de la corriente que se aplica durante este tipo de tratamiento previo mediante ataque electroquímico. Además de esos dos, el tiempo de deposición para la capa de transición y/o de la capa de transición y de la capa de revestimiento conjuntamente pueden influir en los resultados que se obtienen en el procedimiento según la invención. El tiempo del ataque
10 químico es la duración del tratamiento previo mediante ataque químico. El tiempo de deposición para la capa de transición es la duración de la etapa de la deposición electroquímica de la capa de transición. El tiempo de deposición para la capa de transición y de la capa de revestimiento conjuntamente es la duración de las etapas del procedimiento de deposición electroquímica de la capa de transición y de la deposición electroquímica del revestimiento conjuntamente.

15 En general, se ha descubierto que el grosor de la capa de transición aumenta cuando aumenta el tiempo del ataque químico. Cuanto más largo es el tiempo del ataque químico, más iones metálicos del primer elemento metálico se liberan del sustrato, haciendo que estén disponibles más de esos iones para la incorporación a la capa de transición.

Los experimentos han mostrado que tiempos de ataque químico de 5 a 240 segundos tienen como resultado una capa de transición que proporciona una buena adherencia para el revestimiento.

20 En general, inicialmente aumenta el grosor de la capa de transición cuando aumenta el nivel de la densidad de corriente que se aplica durante el tratamiento previo mediante ataque electroquímico. Sin embargo, tras superar un cierto valor de la densidad de corriente de ataque químico, parece que el grosor de la capa de transición vuelve a disminuir.

25 En general, el grosor de la capa de transición también aumenta con el tiempo de deposición, aunque en la práctica habrá un máximo, por ejemplo, dependiendo de la cantidad de iones metálicos del primer elemento metálico que haya disponible para la incorporación a la capa de transición.

En general, el grosor combinado de la capa de transición y del revestimiento aumenta cuando aumenta el tiempo de deposición para la capa de transición y de la capa de revestimiento conjuntamente. Se puede aumentar el grosor del revestimiento aumentando el tiempo de deposición para el revestimiento.

30 Los parámetros de proceso del tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición pueden influir en la calidad del revestimiento obtenido. Los parámetros de proceso del tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición pueden, por ejemplo, influir en el grado de corrosión por picadura (en tamaño y en el número de corrosiones por picadura en la superficie del revestimiento) del revestimiento.

35 Los experimentos han indicado que parece haber un valor óptimo para los parámetros de proceso del tratamiento previo electroquímico, en el cual hay presente una diferencia de tensión entre el sustrato y un contraelectrodo, en el que se llevan a cabo el ataque químico y la deposición de la capa de transición, en particular para los parámetros de proceso tiempo de ataque químico y densidad de corriente de ataque químico. El tiempo de ataque químico y la densidad de corriente deberían ser lo suficientemente altos para asegurar que se liberan suficientes iones metálicos
40 del primer elemento metálico de la superficie del sustrato al líquido iónico para obtener una capa de transición con suficiente grosor, y para asegurar que se retira cualquier película de óxido metálico en la superficie del sustrato hasta una extensión suficiente (que quede demasiado óxido metálico en la superficie del sustrato, en toda la superficie o localmente, puede evitar una buena adhesión del revestimiento). Por otro lado, el tiempo de ataque químico y la densidad de corriente de ataque químico no deberían ser tan altos como para que se produzca
45 corrosión por picaduras del revestimiento por encima de un nivel aceptable; por ejemplo, debido a un ataque químico aumentado localmente en la superficie del sustrato.

Por ejemplo, se ha observado que cuando los tiempos de ataque químico de 5 a 240 segundos generalmente resultan en una buena adherencia de la capa de revestimiento, ya empieza a producirse una corrosión por picaduras de la superficie del revestimiento cuando se utilizan tiempos de ataque químico de 60 segundos o más en el
50 tratamiento previo del sustrato mediante ataque electroquímico. En un tiempo de ataque químico de 60 segundos hasta aproximadamente 90 segundos, la corrosión por picaduras seguía encontrándose, sin embargo, a un nivel aceptable.

55 El tiempo de ataque químico y la densidad de corriente durante el tratamiento previo mediante ataque electroquímico, en el cual hay presente una diferencia de tensión entre el sustrato y un contraelectrodo, influyen conjuntamente en la intensidad del ataque químico. Cuanto más largo sea el tiempo de ataque químico, más intenso será el proceso del ataque químico. Además, cuanto más alta sea la densidad de corriente durante el tratamiento previo mediante ataque electroquímico, más intenso será el proceso de ataque químico. Los experimentos han

demostrado que puede producirse una corrosión por picaduras del revestimiento cuando el tratamiento previo mediante ataque electroquímico ha sido demasiado intenso. Por lo tanto, para evitar una corrosión por picaduras del revestimiento, se tiene que limitar bien el tiempo de ataque químico o bien la densidad de corriente durante el tratamiento previo mediante ataque químico.

- 5 La siguiente tabla indica una relación entre el tiempo de ataque químico y un intervalo adecuado para la densidad de corriente en una realización de la invención según se halló durante los experimentos:

Tiempo de ataque químico	Intervalo de densidad de corriente
5 a 20 segundos	7 a 40 A/dm ²
40 segundos	7 a 30 A/dm ²
45 segundos	5 a 27 A/dm ²
60 segundos	5 a 22 A/dm ²
75 segundos	5 a 15 A/dm ²

10 En una posible realización de la invención, la densidad de corriente de ataque químico del tratamiento previo mediante ataque electroquímico se encuentra entre 5 A/dm² y 22 A/dm², el tiempo de ataque químico del tratamiento previo mediante ataque electroquímico se encuentra entre 20 segundos y 80 segundos, preferiblemente entre 40-60 segundos. En un experimento, se llevó a cabo la presente realización con un tiempo de deposición para la deposición electroquímica de la capa de transición y del revestimiento conjuntamente de entre 8 y 12 minutos, opcionalmente 10 minutos. Sin embargo, este tiempo de deposición depende del grosor que se desee del revestimiento.

15 Según la invención, la etapa del tratamiento previo es un ataque electroquímico, en el cual hay presente una diferencia de tensión entre el sustrato y un contraelectrodo, y el líquido de ataque químico es un líquido iónico, una mezcla que consiste en o comprende cloruro de colina y CrCl₃·6H₂O.

20 En una realización de la invención, el líquido iónico que se utiliza para el tratamiento previo mediante ataque químico puede ser del mismo tipo que el líquido iónico utilizado para la deposición del revestimiento. En este caso, puede realizarse dicho tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición del revestimiento en el mismo baño de dicho líquido iónico sin retirar el sustrato de dicho baño entre el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición del revestimiento. El tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición se llevan a cabo en el mismo líquido iónico.

Según otra realización, se realiza el tratamiento previo mediante ataque químico en otro baño de líquido iónico distinto del de la deposición del revestimiento.

25 En una realización de la invención, la densidad de corriente de ataque químico aplicada durante el tratamiento previo mediante ataque electroquímico se encuentra entre 5 A/dm² y 150 A/dm² y el tiempo de ataque químico se encuentra entre 5 segundos y 500 segundos en caso de que el ataque electroquímico sea del tipo en el que hay presente una diferencia de tensión entre el sustrato y un contraelectrodo.

30 Según una realización más específica, la densidad de corriente de ataque químico se encuentra entre 5 A/dm² y 100 A/dm² y/o el tiempo de ataque químico se encuentra entre 5 segundos y 400 segundos. Según una realización adicional, la densidad de corriente de ataque químico se encuentra entre 5 A/dm² y 50 A/dm² y/o el tiempo de ataque químico se encuentra entre 5 segundos y 250 segundos. Según una realización adicional, la densidad de corriente de ataque químico se encuentra entre 5 A/dm² y 40 A/dm², opcionalmente entre 5 A/dm² y 35 A/dm².

35 Según una realización, al menos en una porción del intervalo para el tiempo de ataque químico, la densidad de corriente de ataque químico se encuentra entre 5 A/dm² y un valor que disminuye, opcionalmente disminuye de manera lineal, como una función de los tiempos de ataque químico crecientes.

Según una realización, no se enjuaga el sustrato entre la etapa de ataque químico y la etapa de deposición.

40 Según la invención, el revestimiento metálico aplicado en el procedimiento de la invención es un revestimiento de cromo o un revestimiento de aleación de cromo o un revestimiento que comprende cromo y al menos un elemento adicional. En particular, el material del revestimiento puede depositarse a partir de un líquido iónico que contiene iones de cromo (III). En una realización, el referido líquido iónico que se utiliza es una mezcla que consiste en o comprende cloruro de colina y CrCl₃·6H₂O, líquido iónico que puede ser utilizado para un ataque químico y para la deposición del revestimiento. Opcionalmente, tal líquido iónico contiene aditivos adicionales.

45 Alternativamente, se puede utilizar un líquido iónico según se describe en el documento WO2007/093574 o en el documento WO2009/016189 en realizaciones de la invención; por ejemplo, un líquido iónico en forma de una mezcla de cloruro de colina y sacarinato de colina.

En el procedimiento de la invención, el sustrato sobre el cual se aplica el revestimiento es un sustrato de acero.

También se describe un sustrato metálico dotado de un revestimiento metálico, producido mediante el procedimiento según la invención, comprendiendo el sustrato un primer elemento metálico que es el componente principal de dicho sustrato, y comprendiendo el revestimiento un segundo elemento metálico, siendo preferiblemente dicho segundo elemento metálico el componente principal del revestimiento, en el que hay presente una capa de transición entre el sustrato y el revestimiento, teniendo dicha capa de transición un grosor, y en el que la concentración del primer elemento metálico cambia de un valor alto a un valor bajo, preferiblemente según un perfil que disminuye progresivamente, desde el sustrato hacia el revestimiento, y en el que la concentración del segundo elemento metálico cambia de un valor alto a un valor bajo, preferiblemente según un perfil que disminuye progresivamente, desde el revestimiento hacia el sustrato.

10 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una representación esquemática de las herramientas requeridas en el procedimiento de la invención.

La Figura 2 es una fotografía de SEM (microscopio electrónico de barrido) que muestra la combinación de la capa de transición formada, junto con el perfil de EDX (espectroscopia de rayos X de energía dispersiva), que muestra el análisis cuantitativo de varios elementos (como Fe, Cr, O, etc.), en el procedimiento de la invención aplicado para depositar un revestimiento de cromo.

La Figura 3 es un gráfico que representa el grosor de la capa de transición como una función del tiempo de ataque químico, para diversas densidades de corriente de ataque químico, en el procedimiento de la invención aplicado para depositar un revestimiento de cromo.

La Figura 4 es un gráfico que representa el grosor de la capa de transición como una función de la densidad de corriente de ataque químico para diversos valores del tiempo de ataque químico, en el procedimiento de la invención aplicado para depositar un revestimiento de cromo.

La Figura 5 muestra una combinación adecuada de parámetros en términos del tiempo de ataque químico y de la densidad de corriente de ataque químico, en la cual se combina una buena adhesión con una buena calidad de superficie de un revestimiento de Cr obtenido mediante el procedimiento de la invención.

Descripción detallada de la invención

Según la invención, se realiza la etapa de ataque químico como un tratamiento previo sobre un sustrato de acero que ha de ser revestido, antes de la deposición de un revestimiento metálico sobre dicho sustrato. Se ejecuta al menos la etapa de deposición al sumergir el sustrato en un baño de un líquido iónico, siendo dicho líquido iónico la fuente o al menos una de las fuentes del metal que forma el revestimiento. La etapa de ataque químico se realiza al sumergir el sustrato en un líquido iónico, una mezcla que consiste en o comprende cloruro de colina y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para disolver de ese modo una porción de al menos un elemento metálico, Fe, contenido en el sustrato. El líquido es un líquido electrolítico, y el ataque químico es un ataque electroquímico.

El ataque electroquímico se lleva a cabo al aplicar una diferencia de tensión entre el sustrato y un contraelectrodo, que es sumergido junto con el sustrato en un baño del electrolito.

Para la deposición electroquímica

El sustrato se sumerge junto con un contraelectrodo en dicho líquido iónico y se aplica una tensión externa entre el sustrato y el contraelectrodo, lo que tiene como resultado la electrodeposición de un revestimiento metálico, originándose el elemento constituyente principal y/u otro elemento de dicho revestimiento a partir de los iones metálicos presentes en el líquido iónico (o posiblemente, de manera alternativa o adicional al líquido iónico, de un contraelectrodo soluble).

Según una realización preferida, el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición, por un lado, y la deposición del revestimiento por el otro lado se llevan a cabo en el mismo tipo de líquido iónico. Esto significa, por ejemplo, una de las siguientes opciones:

- se realizan el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición, además de la deposición del revestimiento, en el mismo baño de líquido iónico, sin retirar el sustrato del baño entre el ataque químico y la deposición de la capa de transición, y tampoco entre la deposición de la capa de transición y la deposición del revestimiento,

- se realizan el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición en un baño diferente de un líquido iónico que el de la deposición del revestimiento, siendo el mismo líquido iónico en los baños primero y segundo,

- se realizan el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición en un baño diferente de un líquido iónico que el de la deposición del revestimiento, siendo idénticos los componentes

fundamentales (es decir, componentes presentes por encima del nivel de impureza) del líquido iónico en los baños primero y segundo, pero siendo diferente la concentración de dichos componentes fundamentales.

El líquido iónico consiste en o comprende una mezcla de cloruro de colina y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y el sustrato de acero puede ser una chapa o tira de acero, o cualquier otro sustrato, tal como una bobina de acero. El objetivo es entonces formar un revestimiento de cromo sobre el sustrato de acero, mediante electrodeposición, a partir de un baño de dicha mezcla. En la presente descripción, se debe entender la expresión "revestimiento de cromo" como un revestimiento que comprende Cr, opcionalmente como un componente principal, que incluye revestimientos de Cr puro, así como revestimientos de aleaciones de Cr y revestimientos que comprenden Cr en combinación con un elemento adicional, por ejemplo, que comprende Cr y sílice y/o Cr y grafito.

La Figura 1 muestra una vista esquemática de los elementos requeridos para realizar un ataque electroquímico y la deposición según la invención. Se proporciona un baño 1 lleno del líquido iónico 2. Se inserta en el baño líquido el sustrato 3 que ha de ser revestido, y se inserta de igual manera un contraelectrodo 4 en el baño. En el caso de una deposición de Cr sobre acero, el contraelectrodo puede ser un electrodo de cromo o de aleación de cromo o un ánodo inerte, tal como lo que se denomina ánodo dimensionalmente estable (DSA), como se conoce en la técnica o una combinación de ambos. Se conecta una fuente 5 de alimentación al sustrato y al contraelectrodo, y se configura para poder aplicar una diferencia de tensión positiva o negativa entre los dos. Para depositar el revestimiento sobre un sustrato metálico, el sustrato se conecta al terminal negativo de la fuente de alimentación y el contraelectrodo se conecta al terminal positivo. Para el ataque químico del acero, es decir, retirar Fe y/u óxidos de la superficie del sustrato de acero, se invierten las conexiones. Las reacciones electroquímicas que están en la base de este fenómeno son conocidas para cualquier persona experta en la técnica, y no serán descritas aquí en detalle. Las etapas tanto de ataque químico como de deposición se llevan a cabo preferiblemente en el mismo tipo de líquido iónico, opcionalmente en el mismo baño, y preferiblemente sin retirar el sustrato del baño entre las etapas del procedimiento. Cuando se retira el sustrato entre las etapas, no se enjuaga preferiblemente entre dichas etapas. Se descubrió que, con este procedimiento según la invención, es posible obtener una buena adhesión del revestimiento.

La densidad de corriente y el tiempo de ataque químico son parámetros relevantes en el tratamiento previo mediante ataque electroquímico del tipo en el cual hay presente una diferencia de tensión entre el sustrato y el contraelectrodo. La densidad de corriente de ataque químico se encuentra preferiblemente entre 5 y 150 A/dm^2 . Según otra realización, la densidad de corriente se encuentra entre 5 y 100 A/dm^2 . Según realizaciones adicionales, la densidad de corriente se encuentra entre 5 y 50 A/dm^2 , entre 5 y 40 A/dm^2 , opcionalmente entre 5 y 35 A/dm^2 . El tiempo de ataque químico se encuentra preferiblemente entre 5 segundos y 500 segundos, o según realizaciones adicionales: entre 5 segundos y 400 segundos o entre 5 segundos y 250 segundos.

Mediante el procedimiento de la invención, se obtienen generalmente revestimientos metálicos con buena adhesión, como se puede demostrar mediante los ensayos en los que el revestimiento permanece adherido al sustrato o no cuando se somete un sustrato con forma de tira a un ensayo de flexión (descrito con más detalle más adelante en la presente descripción). Es evidente para la persona experta que los intervalos descritos anteriormente para la densidad de corriente también pueden ser expresados de una manera equivalente como intervalos para la diferencia de tensión entre el sustrato y el contraelectrodo. También es evidente que se pueden aplicar las condiciones preferidas en términos de la densidad de corriente mediante una configuración potencioestática (diferencia de tensión constante), así como mediante una configuración galvanostática (corriente constante). En el primer caso, se mantiene un potencial constante para que la densidad de corriente pueda cambiar durante el ataque químico o la deposición. Sin embargo, se puede verificar con facilidad si permanece o no la densidad de corriente, aunque no permanezca constante entre los límites dados anteriormente.

Es probable que la adhesión mejorada sea debida a la presencia de una capa de transición, que es una capa depositada conjuntamente que se forma entre el sustrato y el revestimiento metálico. La capa de transición comprende elementos químicos que se originan en el material del sustrato (el primer elemento metálico), así como de elementos del material del revestimiento (el segundo elemento metálico), como se puede ver en la fotografía de SEM de la Figura 2 en el caso de un revestimiento de Cr depositado sobre un sustrato de acero; la señal de Fe disminuye lentamente del sustrato a la capa de Cr, mientras aumenta la señal de Cr. En la Fig. 2, la capa de Cr es el revestimiento que se deposita después de la deposición de la capa de transición. Como ensayaron los inventores en el caso de la deposición de Cr sobre un sustrato de acero electrodepositado a partir de una mezcla que comprende cloruro de colina y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cuando se retira el sustrato del baño y se enjuaga concienzudamente después del tratamiento previo y antes de realizar la deposición en otro baño de líquido iónico, no se forma ninguna capa de transición. Cuando el sustrato no se enjuaga después del ataque químico y la deposición se realiza de nuevo en otro líquido, sí se forma una capa de transición. Se cree que la formación de la capa de transición se debe fundamentalmente a los iones metálicos del sustrato que permanecen en el líquido iónico en el cual se llevó a cabo el tratamiento previo mediante ataque químico, en particular en las inmediaciones del sustrato después del tratamiento previo mediante ataque químico. Por lo tanto, es preferible no enjuagar el sustrato entre las etapas de ataque químico y de deposición, cuando se retira el sustrato del baño de ataque químico y se reintroduce en el mismo u otro baño para la etapa de deposición.

Se descubrió que el grosor de la capa de transición depende del tiempo de ataque químico y de la densidad de corriente de ataque químico del tratamiento previo mediante ataque electroquímico. Como una función de la densidad de corriente de ataque químico y para un tiempo de ataque químico fijo, el grosor de la capa de transición alcanza un valor máximo por encima del cual puede deteriorarse la calidad del revestimiento metálico mediante la formación de picaduras en la superficie. Por lo tanto, en los límites generales para el tiempo de ataque químico y la densidad de corriente definidos anteriormente, puede haber intervalos preferentes para estos parámetros que garantizan buena adhesión, así como una buena calidad superficial del revestimiento.

Se ilustran a continuación los hallazgos anteriores para el caso de un revestimiento de cromo depositado sobre un sustrato de acero partiendo de una mezcla que comprende cloruro de colina y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (con una relación molar de 2:1). El tiempo de deposición de la capa de transición y del revestimiento conjuntamente fue de 10 minutos o 5 minutos. La temperatura durante el tratamiento previo fue de 40°C (en general es preferible que dicha temperatura se encuentre entre 30 y 60°C). El contraelectrodo era un electrodo cromado. En un primer experimento, se varió el tiempo de ataque químico, por varios valores fijos de la densidad de corriente durante el ataque químico. Entre la etapa de ataque químico y la de deposición, el sustrato permaneció en el baño de líquido iónico. La adhesión de la capa resultante fue sometida a ensayo doblando una muestra revestida hasta 180° , según el conocido ensayo de flexión OT (según la norma NBN EN 13523-7). Después de la flexión, se inspeccionó la superficie de la parte superior de la flexión para ver si el revestimiento seguía presente y bien adherido. También se evaluó el aspecto de la superficie del revestimiento.

Según se puede ver en la Figura 3, el grosor de la capa de transición aumenta como función del tiempo de ataque químico. Sin el tratamiento previo, no se superó con éxito el ensayo de flexión, porque se separa el revestimiento del sustrato en la parte doblada, ni siquiera con un ángulo de flexión de 90° . Así, el revestimiento no está adherido. Para tiempos de ataque químico entre aproximadamente 5 segundos y aproximadamente 240 segundos, el revestimiento se adhiere bien al sustrato; sin embargo, por encima de 60 segundos, la calidad del revestimiento empieza a deteriorarse, formándose picaduras en la superficie del revestimiento. El tamaño y/o la cantidad de picaduras aumentan con el tiempo de ataque químico. Las picaduras no se forman durante la flexión de la muestra, sino que ya están presentes en la superficie revestida terminada después del proceso de revestimiento. Por encima de los 60 segundos de tiempo de ataque químico, la adhesión del revestimiento permanece en buen estado en el tratamiento previo mediante ataque químico.

Se realizó un experimento adicional, en el que se varió la densidad de corriente de ataque químico en el tratamiento previo mediante ataque electroquímico, durante varios tiempos de ataque químico constantes. En la Figura 4 se resumen los resultados.

En este experimento, el grosor de la capa de transición alcanzó un máximo con un valor de densidad de corriente que depende del tiempo de ataque químico y del tiempo de la deposición: para un tiempo de ataque químico de 60 segundos y un tiempo de deposición de 10 minutos para la capa de transición y del revestimiento conjuntamente, la densidad máxima de corriente es de aproximadamente 22 A/dm^2 , y este máximo cambia a valores de densidad de corriente mayores para tiempos de ataque químico menores y para tiempos de deposición menores (como puede verse en la curva correspondiente a 5 minutos de tiempo de deposición, para la capa de transición y el revestimiento conjuntamente). Se elegirá el tiempo de deposición para el revestimiento cuando se use el procedimiento según la invención; sin embargo, en la práctica, depende del grosor de la capa de revestimiento que se desee. El grosor deseado de revestimiento dependerá del tipo de pieza que haya de proporcionarse con el revestimiento y del uso previsto de esa pieza. Para algunas piezas, será suficiente un grosor de revestimiento de unos micrómetros, mientras que, para otras piezas, por ejemplo, se deseará un grosor de revestimiento de aproximadamente $30 \mu\text{m}$ o de aproximadamente $50 \mu\text{m}$. Generalmente, cuanto mayor sea el tiempo de deposición para el revestimiento, más grueso será el revestimiento.

La Figura 5 es un gráfico que resume los datos de calidad del revestimiento para las muestras revestidas de Cr de los experimentos mencionados anteriormente, en el que el tiempo de deposición fue de 10 minutos para la capa de transición y del revestimiento conjuntamente. Se evaluó la calidad del revestimiento mediante inspección visual y microscópica. Se contó el número de picaduras observadas y se midió el tamaño medio de las mismas. El producto de estos dos factores se representa como el tamaño de burbuja en la Figura 5; es decir, cuanto mayor sea la burbuja, peor será la calidad. Las muestras en las que no se observaron picaduras ni grietas también recibieron un valor pequeño en este gráfico, dado que, si no, serían invisibles. Se marcan estos valores como círculos grises enteros (con la leyenda "Revestimiento correcto"). En este gráfico se muestra la calidad del revestimiento flexionado como una función del tiempo de ataque químico y la densidad de corriente de ataque químico aplicados.

Se puede ver en la Figura 5 que para estos experimentos existe una ventana de proceso en el que se alcanza una calidad aceptable. Según esta ventana, el tiempo de ataque químico debe ser inferior a aproximadamente 80 a 90 segundos, disminuyendo el tiempo máximo de ataque químico para densidades de corriente crecientes. Si el tiempo de ataque químico y la densidad de corriente de ataque químico son demasiado bajos, puede no tratarse previamente lo suficientemente bien la superficie (por ejemplo, no se eliminan todos los óxidos) y/o no se liberan suficientes iones del primer elemento metálico en el líquido iónico, lo que da lugar a ubicaciones con menos adhesión (que, por ejemplo, pueden observarse como picaduras o pequeñas grietas) y/o que la capa de transición

sea demasiado delgada. Con tiempos de ataque químico y/o densidades de corriente de ataque químico mayores (es decir, fuera de la zona permisible), se ataca químicamente al sustrato de manera local, lo cual da lugar a la formación de picaduras, mientras la adhesión sigue siendo aún aceptable.

5 Numéricamente, la zona permisible puede ser descrita como sigue: cada tiempo de ataque químico tiene un mínimo y un máximo de densidad de corriente. Para los tiempos de ataque químico entre 5 segundos y 20 segundos, la densidad mínima de corriente es 7 A/dm² y la densidad máxima de corriente es 40 A/dm². Para 40 segundos, la densidad mínima de corriente es 7 A/dm² y la densidad máxima de corriente es 30 A/dm². Para tiempos de ataque químico entre 20 segundos y 40 segundos, la densidad máxima de corriente disminuye desde 40 hasta 30 A/dm².
 10 Para tiempos de ataque químico por encima de 40 segundos hasta aproximadamente 90 segundos, la densidad mínima de corriente se hace aproximadamente 5 A/dm². Para un tiempo de ataque químico de 45 segundos, la densidad máxima de corriente es de aproximadamente 27 A/dm²; para un tiempo de ataque químico de 60 segundos la densidad máxima de corriente es de aproximadamente 22 A/dm² y para 75 segundos, la densidad máxima de corriente es de aproximadamente 15 A/dm². Para tiempos de ataque químico entre 40 segundos y aproximadamente 80 a 90 segundos, se puede estimar el valor para la densidad máxima de corriente mediante interpolación lineal
 15 entre los valores mencionados anteriormente.

Se han realizado varios experimentos para demostrar los efectos de la invención. Se describirán a continuación dos de estos experimentos y sus resultados:

Experimento 1

20 En este experimento, se ha investigado la influencia del tiempo de ataque químico durante el tratamiento previo mediante ataque electroquímico.

Se sometió a un sustrato de acero al procedimiento según la invención, por lo que el primer elemento metálico fue Fe (hierro). Se depositó un revestimiento de cromo sobre el sustrato de acero partiendo de iones de Cr (III), por lo que Cr era el segundo elemento metálico.

25 Se utilizó el mismo líquido iónico para el tratamiento previo mediante ataque electroquímico, para la deposición de la capa de transición y para la deposición del revestimiento. El líquido iónico era una mezcla que comprendía cloruro de colina y CrCl₃·6H₂O. No se retiró el sustrato del baño entre el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición, y tampoco entre la deposición de la capa de transición y la deposición del revestimiento. No se llevó a cabo ningún enjuague del sustrato entre ninguna de las etapas del procedimiento según la invención.

30 Después de la deposición del revestimiento, se sometió al sustrato a un ensayo de flexión OT (según la norma NBN EN 13523-7), en el cual el sustrato fue doblado hasta 180°. El revestimiento y su adherencia al sustrato fueron inspeccionados después de esta flexión.

En este experimento, se utilizaron los siguientes valores para los parámetros de proceso:

- 35 - Tiempo de ataque químico: varió entre 0 segundos (ningún ataque químico) y 240 segundos
- Densidad de corriente de ataque químico: 11 A/dm²
- Densidad de corriente durante la deposición de la capa de transición y del revestimiento: 20 A/dm²
- 40 - Tiempo de deposición de la capa de transición y del revestimiento conjuntamente: 5 minutos.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de ataque químico (segundos)	Grosor de la capa de transición (µm)	Grosor de la capa de transición + revestimiento (µm)	Resultados del ensayo de flexión/adhesión del revestimiento
0	0	5,5	el revestimiento se ha desprendido completamente; no queda revestimiento después de la flexión
10	0,4	5,5	revestimiento correcto, adhesión correcta
30	0,61	5,5	revestimiento correcto, adhesión correcta
60	0,82	5,5	revestimiento correcto, adhesión correcta
120	1,21	5,5	picaduras pequeñas en el revestimiento, adhesión correcta
240	2,24	5,5	picaduras mayores en el revestimiento, adhesión correcta

Experimento 2

En este experimento, se ha investigado la influencia del tiempo de ataque químico durante el tratamiento previo mediante ataque electroquímico.

5 Se sometió un sustrato de acero al procedimiento según la invención, por lo que el primer elemento metálico fue Fe (hierro). Se depositó un revestimiento de cromo sobre el sustrato de acero a partir de iones de Cr (III), por lo que Cr era el segundo elemento metálico.

10 Se utilizó el mismo líquido iónico para el tratamiento previo mediante ataque electroquímico, para la deposición de la capa de transición y para la deposición del revestimiento. El líquido iónico era una mezcla que comprendía cloruro de colina y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. No se retiró el sustrato del baño entre el tratamiento previo mediante ataque químico y la deposición de la capa de transición, y tampoco entre la deposición de la capa de transición y la deposición del revestimiento. No se llevó a cabo ningún enjuague del sustrato entre ninguna de las etapas del procedimiento según la invención.

Después de la deposición del revestimiento, se sometió al sustrato a un ensayo de flexión OT (según la norma NBN EN 13523-7), en el cual el sustrato fue doblado hasta 180° . El revestimiento y su adherencia al sustrato fueron inspeccionados después de esta flexión.

15 En este experimento, se utilizaron los siguientes valores para los parámetros de proceso:

- Tiempo de ataque químico: 60 segundos
- Densidad de corriente de ataque químico: varió entre 0 A/dm^2 (ningún ataque químico) y 33 A/dm^2
- 20 - Densidad de corriente durante la deposición de la capa de transición y del revestimiento: 20 A/dm^2
- Tiempo de deposición de la capa de transición y del revestimiento conjuntamente: 5 minutos.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Densidad de corriente de ataque químico (A/dm^2)	Grosor de la capa de transición (μm)	Grosor de la capa de transición + revestimiento (μm)	Resultados del ensayo de flexión/adhesión del revestimiento
0	0	5,5	el revestimiento se ha desprendido completamente; no queda revestimiento después de la flexión
6	0,7	6,7	revestimiento correcto, adhesión correcta
11	0,82	5,5	revestimiento correcto, adhesión correcta
17	1,5	6,5	revestimiento correcto, adhesión correcta
22	1,8	6,1	revestimiento correcto, adhesión correcta
28	2,2	7,64	picaduras pequeñas en el revestimiento, adhesión correcta
33	1,1	6,8	picaduras mayores en el revestimiento, adhesión correcta

También se describen un procedimiento y un sustrato metálico según se define mediante las siguientes cláusulas:

25 Cláusulas:

1. Un procedimiento para la deposición electroquímica de un revestimiento metálico sobre un sustrato metálico (3), utilizando un líquido iónico (2) como electrolito, que comprende las etapas de:
 - 30 - tratar previamente la superficie del sustrato sometiendo el sustrato a un ataque químico en un baño (1) de un líquido adecuado de ataque químico,
 - depositar dicho revestimiento mediante deposición electroquímica en un baño de dicho líquido iónico.
2. El procedimiento según la cláusula 1, en el que dicha etapa de ataque químico es una etapa de ataque electroquímico y en el que dicho líquido de ataque químico es un líquido iónico.
- 35 3. El procedimiento según la cláusula 2, en el que el líquido de ataque químico es un líquido iónico del mismo tipo que el líquido iónico utilizado en la etapa de deposición.
- 40 4. El procedimiento según la cláusula 3, en el que se realizan dichas etapas de ataque químico y de deposición en el mismo baño de dicho líquido iónico y en el que no se retira el sustrato de dicho baño entre la etapa de ataque químico y la etapa de deposición.

5. El procedimiento según la cláusula 2 o 3, en el que la etapa de ataque químico se realiza en otro baño de líquido iónico que el de la etapa de deposición.
- 5 6. El procedimiento según una cualquiera de las cláusulas 2 a 5, en el que la densidad de corriente de ataque químico aplicada durante dicha etapa de tratamiento previo se encuentra entre 5 A/dm^2 y 150 A/dm^2 y el tiempo de ataque químico se encuentra entre 5 s y 500 s.
- 10 7. El procedimiento según la cláusula 6, en el que la densidad de corriente de ataque químico se encuentra entre 5 A/dm^2 y 100 A/dm^2 y/o el tiempo de ataque químico se encuentra entre 5 s y 400 s.
- 15 8. El procedimiento según la cláusula 6, en el que la densidad de corriente de ataque químico se encuentra entre 5 A/dm^2 y 50 A/dm^2 y/o el tiempo de ataque químico se encuentra entre 5 s y 250 s.
- 20 9. El procedimiento según la cláusula 8, en el que la densidad de corriente de ataque químico se encuentra entre 5 A/dm^2 y 35 A/dm^2 .
- 25 10. El procedimiento según una cualquiera de las cláusulas 6 a 9, en el que al menos en una porción del intervalo del tiempo de ataque químico, la densidad de corriente se encuentra entre 5 A/dm^2 y un valor que disminuye linealmente en función del aumento de los tiempos crecientes de ataque químico.
- 30 11. El procedimiento según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que no se enjuaga el sustrato entre la etapa de ataque químico y la etapa de deposición.
- 35 12. El procedimiento según una cualquiera de las cláusulas 1 a 11, en el que dicho revestimiento metálico es un revestimiento de cromo o un revestimiento de aleación de cromo.
- 40 13. El procedimiento según la cláusula 12, en el que se utiliza el mismo líquido iónico para el ataque químico y para la deposición, siendo dicho líquido iónico una mezcla que consiste en o comprende cloruro de colina y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
14. El procedimiento según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que dicho sustrato es un sustrato de acero.
15. Un sustrato metálico dotado de un revestimiento metálico, producido mediante el procedimiento según una cualquiera de las cláusulas precedentes, comprendiendo el sustrato un primer elemento metálico que es el componente principal de dicho sustrato, y comprendiendo el revestimiento un segundo elemento metálico que es el componente principal del revestimiento, en el que hay presente una capa de transición entre el sustrato y el revestimiento, teniendo dicha capa de transición un grosor, y en el que la concentración del primer elemento metálico cambia de un valor alto a un valor bajo según un perfil que disminuye progresivamente desde el sustrato hacia el revestimiento, y en el que la concentración del segundo elemento metálico cambia de un valor alto a un valor bajo según un perfil que disminuye progresivamente desde el revestimiento hacia el sustrato.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la deposición electroquímica de un revestimiento metálico sobre un sustrato metálico (3), utilizando un líquido iónico (2) como electrolito, sustrato que comprende un primer elemento metálico que es el componente principal de dicho sustrato, y estando dicho revestimiento compuesto principalmente de un material de revestimiento, comprendiendo dicho material de revestimiento un segundo elemento metálico
- 5
- siendo dicho sustrato un sustrato de acero y siendo el primer elemento metálico hierro (Fe), y
- siendo dicho segundo elemento metálico cromo (Cr),
- 10
- procedimiento que comprende las etapas de:
- tratar previamente la superficie del sustrato al someter el sustrato a un ataque electroquímico en un líquido iónico, líquido iónico que contiene iones metálicos del segundo elemento metálico, retirando, durante dicho ataque químico, iones metálicos del primer elemento metálico del sustrato, iones metálicos del primer elemento metálico que se reciben mediante el líquido iónico, líquido iónico que es una mezcla que consiste en o comprende cloruro de colina y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en el que el ataque electroquímico se lleva a cabo mediante la aplicación de una diferencia de tensión entre el sustrato y un contraelectrodo, estando sumergidos junto con el sustrato en un baño del electrolito,
 - 15
 - depositar una capa de transición sobre el sustrato mediante deposición electroquímica de dicho líquido iónico, líquido iónico que contiene iones metálicos del primer elemento metálico que fueron retirados del sustrato durante la etapa de ataque químico e iones metálicos del segundo elemento metálico, incorporándose tanto iones metálicos del primer elemento metálico como iones metálicos del segundo elemento metálico en la capa de transición que se deposita sobre el sustrato, en el que el sustrato se sumerge junto con un contraelectrodo en dicho líquido iónico y se aplica una tensión externa entre el sustrato y el contraelectrodo, que tiene como resultado la electrodeposición de un revestimiento metálico,
 - 20
 - depositar el revestimiento sobre la capa de transición mediante deposición electroquímica de un líquido iónico que contiene iones del segundo elemento metálico, en el que el sustrato se sumerge junto con un contraelectrodo en dicho líquido iónico y se aplica una tensión externa entre el sustrato y el contraelectrodo, que tiene como resultado la electrodeposición de un revestimiento metálico
 - 25
 - 30
- en el que se proporciona un flujo de líquido iónico sobre la superficie del sustrato durante la deposición de la capa de transición y durante la deposición del revestimiento, en el que la velocidad del flujo relativo a la superficie del sustrato es de menos de 1 m/s.
2. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
- 35
- en el que el líquido iónico utilizado para el tratamiento previo y para la deposición de la capa de transición está presente en un baño (1), y en el que la etapa de tratamiento previo y la etapa de deposición de la capa de transición se llevan a cabo en dicho baño de líquido iónico.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2,
- 40
- en el que el sustrato permanece en dicho baño (1) entre el tratamiento previo y la etapa de deposición de la capa de transición.
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
- 45
- en el que no se enjuaga el sustrato entre la etapa de tratamiento previo y la etapa de deposición de la capa de transición.
5. Un procedimiento según la reivindicación 2,
- 50
- en el que la etapa de deposición del revestimiento se lleva a cabo en un baño distinto de líquido iónico que en el baño en el que se llevan a cabo el tratamiento previo y la deposición de la capa de transición.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
- en el que la etapa de deposición del revestimiento se lleva a cabo en el mismo líquido iónico en el que se llevan a cabo el tratamiento previo y la deposición de la capa de transición.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
- 55
- en el que dicho segundo elemento metálico está presente en el líquido iónico en forma de cromo (III) (Cr(III)).

8. Un procedimiento según la reivindicación 7,
en el que el líquido iónico comprende aditivos.
- 5 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
en el que la capa de transición depositada tiene un grosor entre aproximadamente 0,15 μm y aproximadamente 5 μm , preferentemente entre aproximadamente 0,3 μm y 2,5 μm .
10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
10 en el que un parámetro de proceso del tratamiento previo mediante ataque químico es el tiempo de ataque químico, tiempo de ataque químico que se encuentra entre 5 segundos y 240 segundos.
11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
15 en el que un parámetro de proceso del tratamiento previo mediante ataque electroquímico es la densidad de corriente de ataque químico, densidad de corriente de ataque químico que se encuentra entre 5 A/dm^2 y 22 A/dm^2 , y en el que otro parámetro de proceso del tratamiento previo mediante ataque electroquímico es el tiempo de ataque químico, tiempo de ataque químico que se encuentra entre 20 segundos y 80 segundos, preferiblemente entre 40 segundos y 60 segundos.
12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
20 en el que la densidad de corriente de ataque químico del tratamiento previo mediante ataque electroquímico se encuentra entre 5 A/dm^2 y 40 A/dm^2 , opcionalmente entre 5 A/dm^2 y 35 A/dm^2 .
13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
25 en el que al menos, en una porción del intervalo del tiempo de ataque químico del tratamiento previo mediante ataque electroquímico, la densidad de corriente de ataque químico se encuentra entre 5 A/dm^2 y un valor que disminuye, opcionalmente que disminuye linealmente, en función del aumento de los tiempos crecientes de ataque químico.
14. Un procedimiento según la reivindicación 1,
30 en el que la densidad de corriente de ataque químico tiene un valor en un intervalo entre una densidad mínima de corriente y una densidad máxima de corriente, y
- 35 en el que, para tiempos de ataque químico mayores de 40 segundos y hasta aproximadamente 90 segundos, la densidad mínima de corriente es de aproximadamente 5 A/dm^2 ,
- en el que para tiempos de ataque químico entre aproximadamente 5 segundos y hasta 40 segundos, la densidad mínima de corriente es de aproximadamente 7 A/dm^2 , y
- 40 en el que para tiempos de ataque químico entre aproximadamente 5 segundos y aproximadamente 20 segundos, la densidad máxima de corriente es de aproximadamente 40 A/dm^2 ,
- en el que, para un tiempo de ataque químico de aproximadamente 40 segundos, la densidad máxima de corriente es de aproximadamente 30 A/dm^2 ,
- 45 en el que, para un tiempo de ataque químico de aproximadamente 45 segundos, la densidad máxima de corriente es de aproximadamente 27 A/dm^2 ,
- 50 en el que, para un tiempo de ataque químico de aproximadamente 60 segundos, la densidad máxima de corriente es de aproximadamente 22 A/dm^2 ,
- en el que, para un tiempo de ataque químico de aproximadamente 75 segundos, la densidad máxima de corriente es de aproximadamente 15 A/dm^2 .

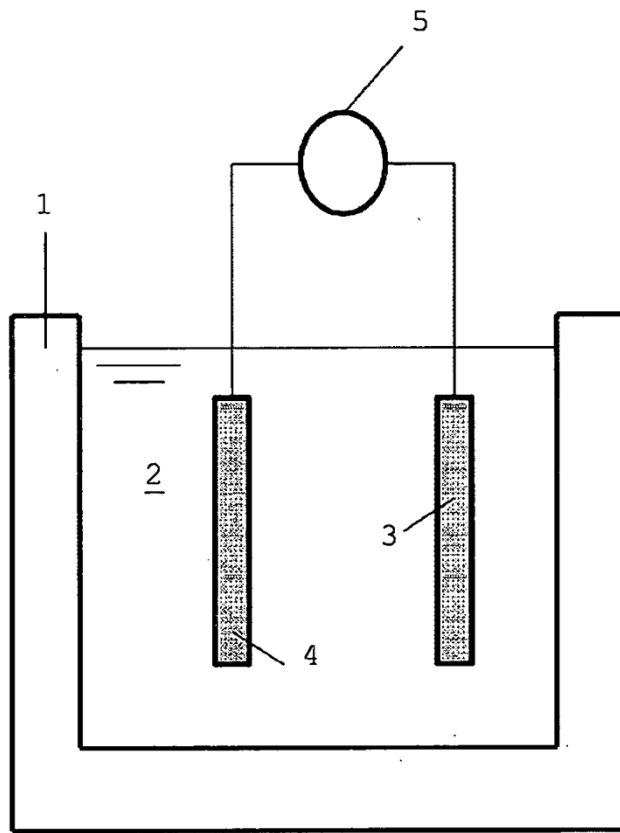


FIG. 1

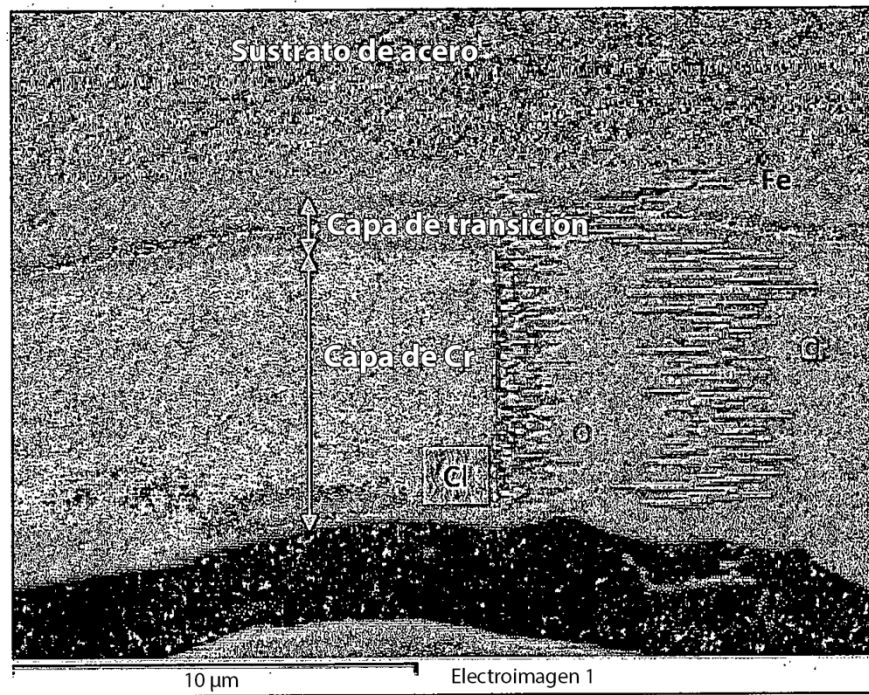


FIG. 2

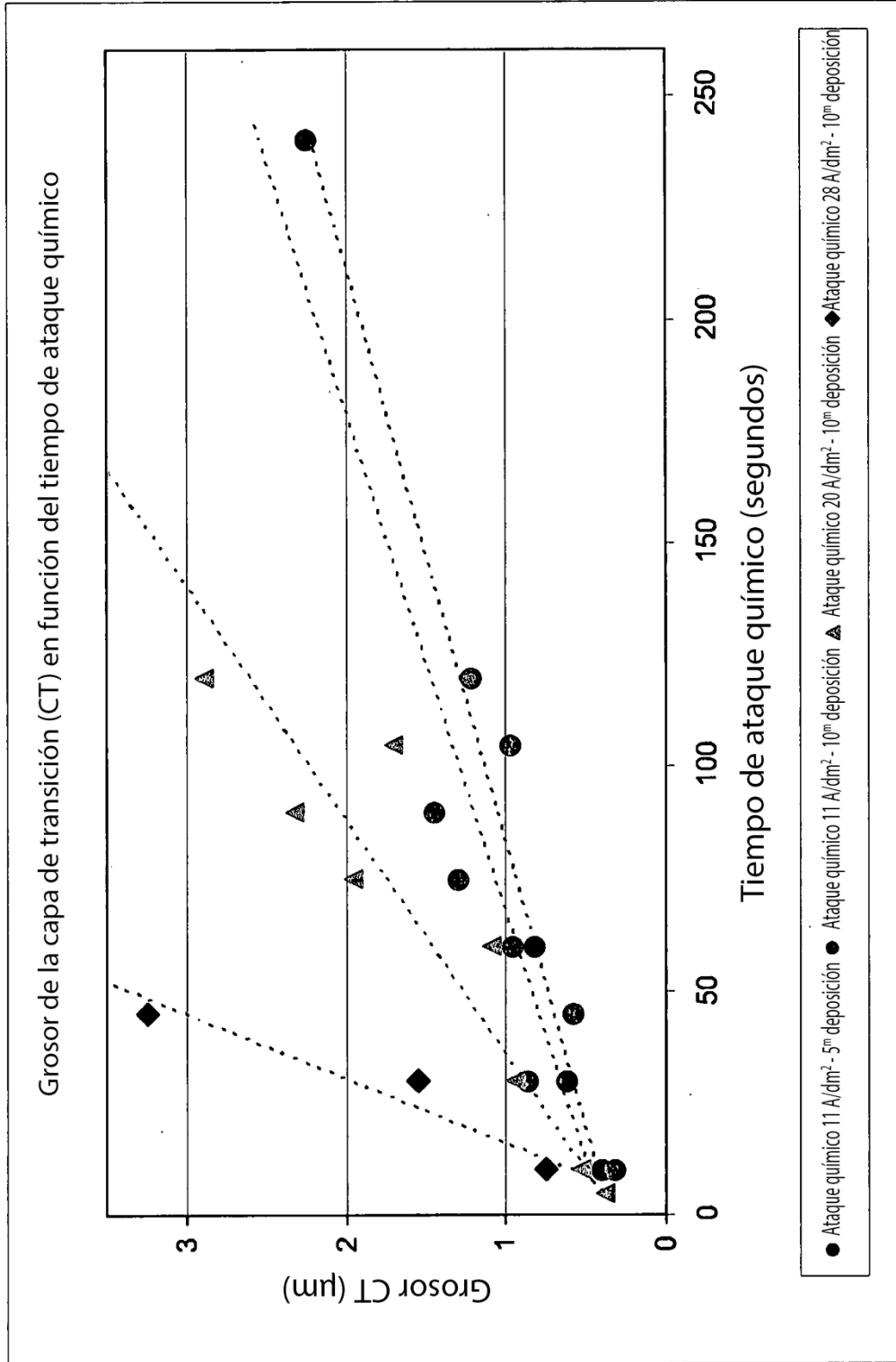


FIG. 3

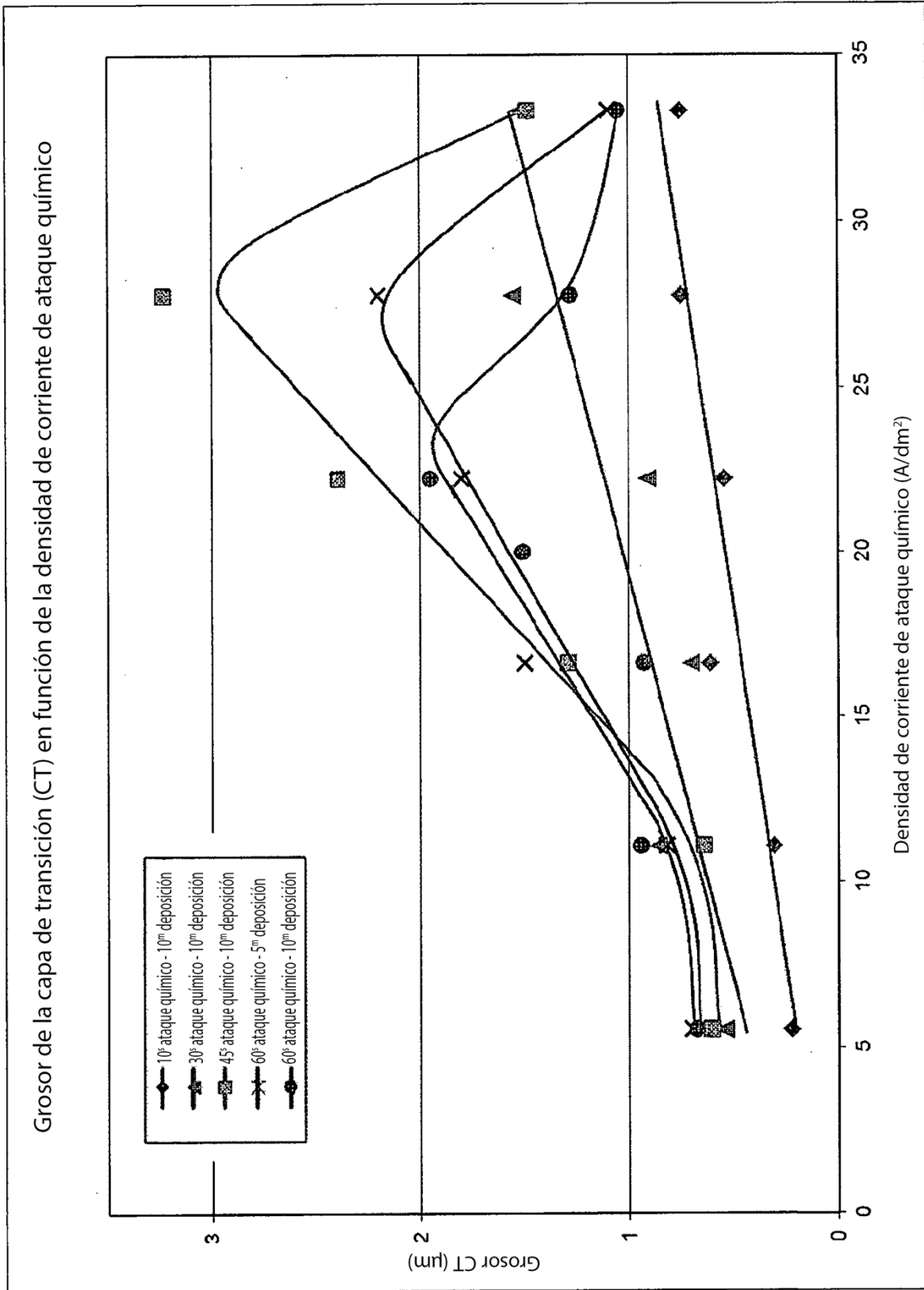


FIG. 4

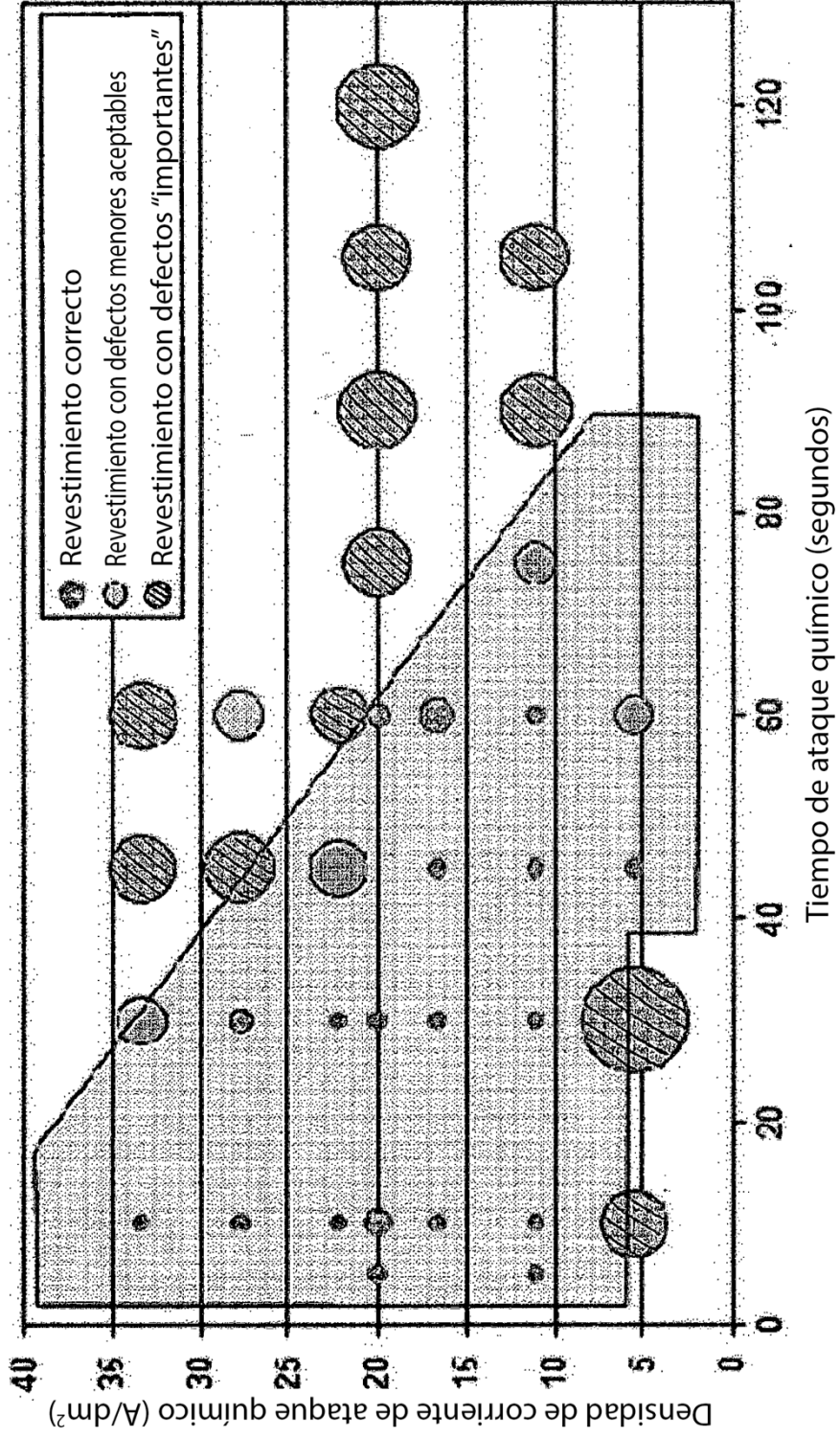


FIG. 5