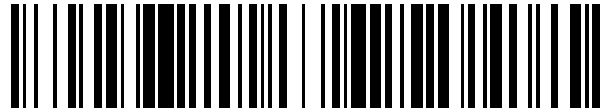


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 684**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/16** (2006.01)

**C23C 18/32** (2006.01)

**C23C 18/36** (2006.01)

**C23C 18/54** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2013 PCT/US2013/050932**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14015063**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2013 E 13820572 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2875168**

54 Título: **Recubrimientos de níquel producidos por reducción química y composiciones y métodos para formar los recubrimientos**

30 Prioridad:

**17.07.2012 US 201261672584 P**

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

**16.04.2018**

73 Titular/es:

**COVENTYA, INC. (100.0%)  
4639 Van Epps Road  
Brooklyn Heights OH 44131-1049, US**

72 Inventor/es:

**WOJCIK, MATTHEW, JOSEPH;  
SCHAFFER, AMBROSE y  
LAPLANTE, JEAN, M.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 663 684 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

Recubrimientos de níquel producidos por reducción química y composiciones y métodos para formar los recubrimientos.

Campo técnico

- 5 Esta solicitud se refiere a recubrimientos de níquel producidos por reducción química, métodos para formar el recubrimiento de níquel producido por reducción química, y baños de níquel producidos por reducción química para formar los recubrimientos de níquel producidos por reducción química.

Antecedentes

10 El revestimiento por reducción química de níquel es un proceso de revestimiento utilizado ampliamente, que proporciona un depósito continuo de un metal de níquel o recubrimiento de níquel/aleación sobre sustratos metálicos o no metálicos sin la necesidad de una corriente de revestimiento eléctrico externo. El revestimiento por reducción química se ha descrito como un proceso de reducción química autocatalítica controlado para depositar metales. El proceso implica una acumulación continua de un recubrimiento de níquel sobre un sustrato por inmersión del sustrato en un baño de revestimiento de níquel bajo condiciones de revestimiento por reducción química apropiadas.

15 Los baños de revestimiento generalmente comprenden una sal de níquel producida por reducción química y un agente reductor. Algunos baños de níquel producidos por reducción química utilizan iones de hipofosfito como agente reductor, y durante el proceso, los iones de hipofosfito se oxidan a iones de ortofosfito y los cationes de níquel en el baño de revestimiento se reducen para formar una aleación de fósforo níquel como depósito sobre la superficie del sustrato deseado. A medida que avanza la reacción, aumenta el nivel de iones ortofosfito en el baño, y

20 los iones de ortofosfito a menudo se precipitan de las soluciones de revestimiento como ortofosfitos metálicos insolubles. Normalmente, la fuente de iones de níquel en los baños de revestimiento por reducción química descritos en la técnica anterior ha incluido cloruro de níquel, sulfato de níquel, bromuro de níquel, fluoroborato de níquel, sulfonato de níquel, sulfamato de níquel y alquil sulfonatos de níquel.

25 Con el fin de tener un proceso de revestimiento por reducción química continuo y constante, se deben reponer los reactivos. La frecuencia a la cual las adiciones de los reactivos se realizan en el baño depende de hasta que punto se puede permitir que las concentraciones de las especies reactivas varían desde sus concentraciones óptimas sin afectar adversamente el proceso de revestimiento, o al mismo tiempo el depósito. La reacción de revestimiento por reducción química no solo produce un depósito de aleación de níquel; también genera subproductos, que se acumulan en solución. A medida que aumenta la concentración de los subproductos, también aumenta su influencia

30 sobre la reacción de revestimiento.

Los recubrimientos de níquel-fósforo producidos por reducción química se pueden tratar químicamente, por ejemplo, por grabado, para producir recubrimientos negros (negro de Ni-P). Estos recubrimientos de níquel producidos por reducción química negros pueden actuar como absorbentes eficientes y se pueden utilizar como recubrimientos de

35 muy baja reflectancia en instrumentos ópticos y sensores. El grabado químico de los recubrimientos de níquel-fósforo producidos por reducción química normalmente implica el grabado de ácido de aleaciones de fósforo níquel bajo (1-3% de fósforo) o medio-bajo (3-6% de fósforo). Las aleaciones con contenido de fósforo más altas no son adecuadas porque son demasiado resistentes a la corrosión para ennegrecerse como resultado del grabado con ácido.

40 La solicitud de patente japonesa JP 2007/7154223 A proporciona un líquido de revestimiento de níquel por reducción química que no contiene plomo, y un método de revestimiento que utiliza el mismo.

La solicitud de patente estadounidense US 2004/0144285 A1 divulga un electrolito para la deposición no electrolítica de capas metálicas con tensiones internas de compresión que contienen una sal de base metálica, un agente reductor, un agente formador de complejos, un acelerador y un estabilizador, en el que preferiblemente se utiliza níquel, cobre, plata u oro, especial y preferiblemente níquel como metal.

45 La solicitud de patente japonesa JP 2005/290400 A proporciona un baño de revestimiento (aleación) de níquel por reducción química capaz de lograr una formación satisfactoria de la película de revestimiento y un uso continuo satisfactorio del baño de revestimiento sin incorporar sustancialmente plomo, que son sustancias peligrosas en el mismo. El baño de revestimiento por reducción química de níquel contiene una sal de níquel soluble en agua, un agente reductor, molibdeno y bismuto, y el baño de recubrimiento (aleación) de níquel por reducción química

50 adicionalmente contiene adicionalmente una sal metálica de aleación además de la misma.

La patente estadounidense 4,511,614 divulga un proceso para producir un recubrimiento ópticamente negro que tiene altos valores de capacidad de absorción y de emisividad utilizando un proceso de revestimiento por reducción química de níquel, y un sustrato provisto de dicho recubrimiento negro.

Resumen

La presente invención se dirige a un método para formar un recubrimiento de metal producido por reducción química de múltiples capas sobre un sustrato, el método comprende:

5 i. poner en contacto el sustrato con un primer baño de revestimiento por reducción química de níquel para formar un primer recubrimiento de níquel producido por reducción química sobre el sustrato, el primer recubrimiento de níquel producido por reducción química tiene un contenido de fósforo de 7% a 13% en peso

10 ii. poner en contacto el sustrato recubierto con el primer recubrimiento por reducción química con un segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel acuoso para formar un segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química sobre el primer recubrimiento por reducción química, el segundo recubrimiento por reducción química que tiene un contenido de fósforo de 8% a 11%, el segundo baño incluye níquel, un agente reductor hipofosforoso, 40 ppm a 100 ppm de zinc, por lo menos uno de un agente formador de complejos, agente de quelación, y/o tampón de pH, y 5 ppm a 30 ppm de estabilizador de bismuto, en el que el baño está libre de un compuesto de azufre orgánico;

15 iii. grabar el segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química con un agente de grabado para proporcionar el sustrato recubierto con una superficie negra o poner en contacto el sustrato recubierto con el primer y segundo recubrimientos de níquel producidos por reducción química con un baño de revestimiento por reducción química de cobre para proporcionar una capa superior de cobre.

20 En una realización preferida del método de la presente invención, el agente reductor hipofosforoso se selecciona del grupo que consiste de hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de amonio, y combinaciones de los mismos.

25 En una realización preferida del método de la presente invención, el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel incluye por lo menos un tampón de pH, agente formador de complejos, o agente de quelación seleccionado del grupo que consiste de ácido acético, ácido fórmico, ácido succínico, ácido malónico, una sal de amonio, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico, glicina, alanina, ácido glicólico, lisina, ácido aspártico, ácido de etileno diamina tetraacético (EDTA), y combinaciones de los mismos.

En una realización preferida del método de la presente invención, el método comprende por lo menos dos de un tampón de pH, agente formador de complejos, y/o agente de quelación.

En una realización preferida del método de la presente invención, el níquel se proporciona en el segundo baño de revestimiento por reducción química en la forma de una sal de níquel soluble en agua.

30 En una realización preferida del método de la presente invención, la sal de níquel se selecciona del grupo que consiste de cloruro de níquel, bromuro de níquel, yoduro de níquel, acetato de níquel, malato de níquel, y hipofosfito de níquel.

En una realización preferida del método de la presente invención, el pH del segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel se conserva a 4.5 a 5.0 y la temperatura a 79°C a 93°C.

35 En una realización preferida del método de la presente invención, el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel comprende 2 g/l a 10 g/l de níquel, 20 g/l a 35 g/l del agente reductor hipofosforoso, 1 g/l a 75 g/l cada uno del agente formador de complejos, agente de quelación, y/o tampón de pH.

40 En una realización preferida del método de la presente invención, el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel comprende ácido láctico, ácido acético, ácido málico, ácido succínico, hipofosfito de sodio, hidróxido de amonio, níquel, zinc, y ácido de etilendiamina tetraacético.

En una realización preferida del método de la presente invención, el agente de grabado comprende un agente de ennegrecimiento de hierro y un ácido, preferiblemente, el agente de grabado comprende sulfato férrico y ácido clorhídrico.

45 En una realización preferida del método de la presente invención, el sustrato recubierto con el primer y segundo recubrimientos de níquel producidos por reducción química se pone en contacto con una solución de ácido antes de poner en contacto el sustrato con el baño de revestimiento por reducción química de cobre.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra un diagrama de flujo que muestra un proceso de revestimiento por reducción química de níquel negro de acuerdo con una realización.

La Figura 2 ilustra un diagrama de flujo que muestra un proceso por reducción química de cobre-níquel de acuerdo con otra realización.

5 La Figura 3 ilustra un gráfico que compara las tasas de depósito por recambio de metal (MTO) de recubrimientos de níquel producidos por reducción química formados utilizando un baño de revestimiento por reducción química de níquel de acuerdo con una realización de la solicitud y utilizando un baño de revestimiento por reducción química de níquel comercialmente disponible.

10 La Figura 4 ilustra un gráfico que muestra el porcentaje de contenido de fósforo por recambio de metal (MTO) de depósitos de níquel producidos por reducción química formados utilizando un baño de revestimiento por reducción química de níquel de acuerdo con una realización de la solicitud.

15 La Figura 5 ilustra una fotografía que compara los recubrimientos de níquel producidos por reducción química negros sometidos a pulverización de sal neutra formada utilizando un baño de revestimiento por reducción química de níquel de acuerdo con una realización de la solicitud y utilizando un baño de revestimiento por reducción química de níquel disponible comercialmente.

La Figura 6 ilustra una fotografía que muestra un recubrimiento de múltiples capas de cobre-níquel producido por reducción química preparado de acuerdo con una realización.

La Figura 7 ilustra una fotografía que compara diversos depósitos de níquel producidos por reducción química recubiertos con un recubrimiento de cobre producido por reducción química.

20 Descripción detallada

En la especificación y las reivindicaciones, que siguen, se hará referencia a una serie de términos, que se definirán con los siguientes significados.

Las formas singulares "un", "una" y "la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

25 "Opcional" u "opcionalmente" significa que puede o no ocurrir el evento o circunstancia descrito posteriormente, y que la descripción incluye casos en los que ocurre el evento y casos en los que no ocurre.

Como se utiliza en este documento, el término "solvente" se puede referir a un único solvente o una mezcla de solventes.

30 También se entiende que los términos tales como "arriba", "abajo", "hacia afuera", "hacia adentro" y similares son palabras de conveniencia y no se deben interpretar como términos limitantes. Adicionalmente, cuando se dice que una característica particular de la invención comprende o consiste en por lo menos uno de una serie de elementos de un grupo y combinaciones de los mismos, se entiende que la característica puede comprender o consistir en cualquiera de los elementos del grupo, ya sea individualmente o en combinación con cualquiera de los otros elementos de ese grupo.

35 El lenguaje de aproximación, como se utiliza en este documento a lo largo de la especificación y las reivindicaciones, se puede aplicar para modificar cualquier representación cuantitativa que podría variar permisiblemente sin producir un cambio en la función básica con la que se relaciona. De acuerdo con lo anterior, un valor modificado por un término o términos, como "aproximadamente", no se debe limitar al valor preciso especificado. En algunos casos, el lenguaje de aproximación puede corresponder a la precisión de un instrumento para medir el valor.

40 Las realizaciones descritas en este documento se refieren a métodos para formar recubrimientos de níquel producidos por reducción química de múltiples capas sobre un sustrato.

45 El baño de revestimiento por reducción química de níquel utilizado para formar los recubrimientos de níquel producidos por reducción química, recubrimientos de níquel producidos por reducción química de múltiples capas, y/o recubrimientos de níquel producidos por reducción química negros descritos en este documento está libre de compuestos de azufre, tales como compuestos de azufre orgánicos, y pueden formar recubrimientos de níquel producidos por reducción química libres de azufre, que se pueden grabar o ennegrecer de forma uniforme para proporcionar un recubrimiento de níquel producido por reducción química negro. El baño de revestimiento por reducción química de níquel reemplaza los compuestos de azufre, que se han empleado normalmente en soluciones

para formar recubrimientos de níquel producidos por reducción química negros, con compuestos que contienen metales, tales como zinc y bismuto. El reemplazo de los compuestos de azufre por el compuesto que contiene metal permite mejoras en la operabilidad, estabilidad y uniformidad sobre los métodos de negro corriente revestimiento por reducción química de níquel.

- 5 Los baños de revestimiento por reducción química de níquel que contienen azufre utilizados para formar recubrimientos de níquel producidos por reducción química negros requieren la adición de componentes gastados (por ejemplo, níquel) en momentos precisos (por ejemplo, adiciones hechas de 5-10 minutos de revestimiento para asegurar la codeposición de azufre) con el fin de lograr efecto colorante repetible. Si el tiempo no es preciso, el efecto resultante alterará la coloración negra hasta el punto de posiblemente no producir el color deseado. Las composiciones, baños y métodos propuestos no requieren dicha adición, además de la adición normal para reponer los componentes gastados, según la operación normal de un baño de revestimiento por reducción química de níquel.

- 15 Los baños de revestimiento por reducción química de níquel que tienen una química a base de azufre también se basan en la codeposición del azufre directamente en el depósito de níquel producido por reducción química. El resultado es a menudo una distribución desigual del azufre a través de la superficie del sustrato, dando como resultado una coloración no uniforme y con rayas. Los baños de revestimiento por reducción química de níquel descritos en este documento no se basan en la presencia de azufre para la codeposición, sino que dependen de la concentración del bismuto disponible para permitir el ennegrecimiento del depósito de revestimiento por reducción química de níquel cuando se expone a un agente de grabado. La presencia de compuestos de azufre orgánico puede provocar la descomposición del compuesto de azufre en las superficies del cátodo formando partículas muy pequeñas de sulfuro de níquel que a su vez afecta adversamente la ductilidad, tensión interna, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión del depósito. La descomposición de los compuestos de azufre orgánico puede dar como resultado subproductos que se acumulan dentro del baño de revestimiento por reducción química de níquel, lo que interfiere con la deposición del azufre. Esto limita la edad potencial del baño a 2 recambios de metal (MTO) antes de que surjan problemas. Los baños de revestimiento por reducción química de níquel que contienen azufre o que no contienen azufre no tienen dicha limitación, y se pueden revestir durante por lo menos 4 MTO. Durante este tiempo, no hay pérdida de uniformidad o profundidad de color debido a la composición del depósito de níquel producido por reducción química formado sobre un sustrato del baño de revestimiento por reducción química de níquel.

- 30 Ventajosamente, la inclusión de zinc en el baño de revestimiento por reducción química de níquel hace que se forme un depósito de níquel producido por reducción química con un aumento del contenido de fósforo. Los baños de níquel electrolítico que incluyen zinc se pueden revestir a una velocidad más lenta. El revestimiento a una velocidad más lenta hace que se forme un depósito de níquel producido por reducción química negro con un aumento de contenido de fósforo total (por ejemplo, por lo menos 5% de aumento) en comparación con depósitos de níquel producidos por reducción química formados con química de níquel producido por reducción química negro a base de azufre, que contiene en promedio 1 a 5% de fósforo. Los depósitos de níquel producido por reducción química negros con un aumento del contenido de fósforo preparados utilizando los baños de revestimiento por reducción química de níquel sin azufre descritos en este documento son más resistentes a la corrosión que los depósitos de níquel producidos por reducción química de otra química disponible a base de azufre.

- 40 En algunas realizaciones, el baño de revestimiento por reducción química de níquel utilizado para formar el recubrimiento de níquel producido por reducción química, recubrimiento de múltiples capas, o recubrimiento negro está libre de un compuesto de azufre y puede incluir una solución acuosa de níquel, un agente reductor hipofosforoso, zinc, por lo menos de uno de un agente formador de complejos, agente de quelación, y/o tampón de pH, y un estabilizador de bismuto.

- 45 Se puede proporcionar el níquel en el baño en la forma de una sal de níquel soluble en agua. Las sales de níquel solubles en agua pueden incluir aquellas que son solubles en el baño de revestimiento y que pueden producir una solución acuosa de una concentración predeterminada. La sal de níquel se puede seleccionar del grupo que consiste de cloruro de níquel, bromuro de níquel, yoduro de níquel, acetato de níquel, malato de níquel, un hipofosfito de níquel y combinaciones de los mismos. Las sales de níquel solubles en agua se pueden utilizar solas o como una mezcla.

- 50 En algunas realizaciones, la concentración de níquel en el baño de revestimiento por reducción química de níquel puede ser desde aproximadamente 1 g/L hasta 70 g/L. En otras realizaciones, la concentración de níquel en el baño de revestimiento por reducción química de níquel puede ser aproximadamente 4 g/L a aproximadamente 6 g/L. Los recubrimientos de níquel producidos por reducción química formados de baños de níquel producidos por reducción química libres de azufre que incluyen aproximadamente 4 g/l muestra reducción de ennegrecimiento; mientras que los recubrimientos de níquel producidos por reducción química formados a partir de baños de níquel producidos por reducción química libres de azufre con 8 g/l no muestran aumento en el depósito negro resultante.

El agente reductor hipofosforoso utilizado en el baño puede incluir cualquiera de una variedad de agentes reductores hipofosforosos utilizados en tipos conocidos de los baños de revestimiento por reducción química de níquel. En

algunas realizaciones, agente reductor hipofosforoso se selecciona del grupo que consiste de hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de amonio, y combinaciones de los mismos.

5 La concentración del agente reductor hipofosforoso en el revestimiento por reducción química de níquel puede diferir con los tipos respectivos de agente reductor hipofosforoso y se puede ajustar para variar la concentración del fósforo en el recubrimiento de níquel producido por reducción química que se formado utilizando el baño. En algunas realizaciones, la concentración del agente reductor hipofosforoso en el baño de revestimiento por reducción química de níquel puede ser aproximadamente 15 g/L a aproximadamente 40 g/L. En otras realizaciones, la concentración del agente reductor hipofosforoso en el baño de revestimiento por reducción química de níquel puede ser aproximadamente 20 a aproximadamente 35 g/L. Una reducción en la concentración del agente reductor hipofosforoso desde aproximadamente 30 g/l hasta aproximadamente 25 g/l puede resultar en una reducción en el fósforo en el recubrimiento de níquel producido por reducción química formado de esta manera en 2%. Esta reducción en el contenido de fósforo puede resultar en un negro más profundo que se produce luego del ennegrecimiento del recubrimiento.

15 Los iones de zinc o zinc se pueden incorporar en el baño de revestimiento por reducción química de níquel al introducir un compuesto de zinc en el baño. Ejemplos del compuesto de zinc son carbonato de zinc, óxido de zinc, cloruro de zinc, benzoato de zinc, nitrato de zinc, fosfato de zinc, estearato de zinc y salicilato de zinc.

20 La concentración de zinc en el baño de revestimiento por reducción química de níquel es aproximadamente 40 ppm a aproximadamente 100 ppm. Una concentración de zinc en el baño de revestimiento por reducción química de níquel por debajo de 40 ppm puede resultar en una pérdida de color del recubrimiento de níquel producido por reducción química formado a partir del baño. Una concentración de zinc en el baño de revestimiento por reducción química de níquel por encima de 100 ppm no afecta adversamente el color del recubrimiento de níquel producido por reducción química formado a partir del baño, pero sustancialmente reduce la velocidad de revestimiento.

25 El estabilizador de bismuto se puede incorporar en el baño de revestimiento por reducción química de níquel al introducir una sal de bismuto en el baño, tal como tricloruro de bismuto o nitrato de bismuto. La concentración del estabilizador de bismuto en el baño de revestimiento por reducción química de níquel es aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 30 ppm. A mayor concentración de estabilizador de bismuto proporcionado en el baño de revestimiento por reducción química de níquel mayor profundidad del color negro se puede producir a partir de un recubrimiento de níquel producido por reducción química formado a partir del baño. En la concentración del estabilizador de bismuto sobre aproximadamente 30 ppm, el baño se puede sobreestabilizar y se inhibe la formación de revestimiento adicional.

35 Se incluye un agente formador de complejos o una mezcla de agentes formadores de complejos en el baño de revestimiento por reducción química de níquel. Los agentes formadores de complejos que se utilizan en este documento también pueden incluir agentes de quelación. Los agentes formadores de complejos y/o agentes de quelación generalmente retardan la precipitación de iones de níquel de la solución de revestimiento como sales insolubles, como fosfitos, al formar un complejo de níquel más estable con los iones de níquel y proporcionar una velocidad moderada de la reacción de precipitación níquel.

40 Los agentes formadores de complejo y/o agentes de quelación se pueden incluir en el baño de revestimiento en cantidades suficientes para formar complejos con los iones de níquel presentes en el baño y para solubilizar adicionalmente los productos de degradación de hipofosfitos formados durante el proceso de revestimiento. Generalmente, se emplean agentes formadores de complejo y/o agentes de quelación en cantidades de hasta aproximadamente 200 g/l con cantidades de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 g/l que son más típicas. En otras realizaciones, se proporcionan agentes formadores de complejos y/o agentes de quelación en el baño de revestimiento por reducción química de níquel en cantidades desde aproximadamente 20 a aproximadamente 40 g/l.

45 Se puede utilizar una variedad de agentes formadores de complejo, utilizados en soluciones de revestimiento por reducción química de níquel conocidas. Ejemplos específicos de agentes formadores de complejo pueden incluir ácidos monocarboxílicos, tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido glucónico o ácido propiónico, ácidos dicarboxílicos, tales como ácido málico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido oxálico o ácido adípico, ácidos aminocarboxílicos, como glicina o alanina, derivados de etilendiamina, como tetraacetato de etilendiamina, versenol (ácido N-hidroxietyl etilendiamina-N,N'-triacético) o quadrol (N,N',N'-tetrahidroxietyl etilendiamina), ácidos fosfínicos, tales como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido etilen diamina tetrametilenfosfónico y sales solubles en agua de los mismos. Los agentes formadores de complejo se pueden utilizar solos o en combinación.

55 Algunos agentes formadores de complejo, tales como ácido acético o succínico, por ejemplo, también pueden actuar como un agente tampón del pH, y la concentración apropiada de dichos componentes aditivos se puede optimizar para cualquier baño de revestimiento después de considerar su funcionalidad dual.

5 En algunas realizaciones, por lo menos un tampón de pH, agente formador de complejos, o agente de quelación se puede seleccionar del grupo que consiste de un ácido acético, ácido fórmico, ácido succínico, ácido malónico, una sal de amonio, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico, glicina, alanina, ácido glicólico, lisina, ácido aspártico, ácido de etileno diamina tetraacético (EDTA), y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, se pueden utilizar mezclas de 2 o más de los tampones de pH anteriores, agentes formadores de complejos, y/o agentes de quelación en el baño de revestimiento por reducción química de níquel descrito en este documento, con cada tampón de pH, agente formador de complejos, y/o agente de quelación que se proporciona a una concentración de aproximadamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 g/l.

10 El baño de revestimiento también puede contener, además de los componentes anteriores, aditivos con diversos tipos de propósitos siempre que las propiedades del baño de revestimiento no se deterioren.

15 Los baños de revestimiento por reducción química de níquel acuosos se pueden operar o conservar a un pH de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 5.0 durante el revestimiento por reducción química de níquel del sustrato. Con este rango de pH, se permite que ocurra la reacción de reducción por el agente reductor hipofosforoso de manera eficiente para evitar la descomposición del agente reductor hipofosforoso así como para evitar que la precipitación se deteriore y para evitar que el baño de revestimiento se descomponga. Más aún, con este rango de pH, es posible evitar que el baño de revestimiento se reduzca en estabilidad como resultado del potencial de reducción excesivamente alto del agente reductor.

20 Se puede utilizar por lo menos un agente de ajuste de pH para ajustar el pH al rango anterior. Cuando el pH del baño es demasiado alto, se puede ajustar al agregar, por ejemplo, un ácido. Cuando el pH del baño es demasiado bajo, puede ajustarse agregando, por ejemplo, hidróxido de amonio.

25 La estabilidad del pH operativo del baño de revestimiento se puede controlar mediante la adición de diversos compuestos de tampón tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido bórico o similares, en cantidades de hasta aproximadamente 30 g/l con cantidades de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 g/l que es lo típico. Como se indicó anteriormente, algunos de los compuestos de tampón tales como ácido acético y ácido succínico también pueden funcionar como agentes formadores de complejo.

30 De acuerdo con los métodos descritos en este documento, se puede revestir un sustrato con el baño de revestimiento por reducción química de níquel para proporcionar un depósito de revestimiento de níquel producido por reducción química o recubrimiento sobre el sustrato. El sustrato puede ser cualquier sustrato capaz de soportar el recubrimiento de níquel producido por reducción química pero normalmente es un material para el cual el revestimiento de níquel producido por reducción química muestra una afinidad suficiente para formar un recubrimiento estable a partir de este. Los sustratos pueden ser materiales inorgánicos, tales como metales, o materiales orgánicos tales como plásticos, o materiales compuestos, por ejemplo, un polímero orgánico que comprende una carga inorgánica. En una realización, el sustrato es un sustrato de metal. Ejemplos no limitantes de sustratos metálicos incluyen hierro, cromo, níquel, cobalto, cobre, aluminio, titanio y similares. En otra realización, el sustrato comprende acero. En una realización, el sustrato comprende acero de baja aleación, por ejemplo acero al carbono de baja aleación.

40 El sustrato se puede revestir al poner en contacto el sustrato con o sumergir el sustrato en el baño de revestimiento durante un tiempo de tiempo efectivo para formar un recubrimiento de níquel producido por reducción química o depositarlo sobre una superficie deseada del sustrato. En alguna realización, el sustrato se puede limpiar o preprocesar antes del revestimiento. Durante el revestimiento, el baño se puede conservar a una temperatura de baño de aproximadamente 175°F a aproximadamente 200°F. La duración del contacto del baño de revestimiento por reducción química de níquel con el sustrato que se va a revestir determinará el grosor del recubrimiento de níquel producido por reducción química. Normalmente, un tiempo de contacto puede variar desde tan poco como aproximadamente un minuto hasta varias horas o incluso varios días.

45 Durante la deposición del depósito o recubrimiento de níquel producido por reducción química, se puede emplear una agitación suave. La agitación suave puede ser, por ejemplo, una leve agitación de aire, agitación mecánica, circulación de baño por bombeo, recambio de un barril para el revestimiento se barril, etc. El baño de revestimiento por reducción química de níquel también se puede someter a un tratamiento de filtración periódico o continuo para reducir el nivel de contaminantes en el mismo. El reabastecimiento de los constituyentes del baño también se puede realizar, en algunas realizaciones, de forma periódica o continua para mantener la concentración de constituyentes, y en particular, la concentración de iones de níquel e iones de hipofosfito, así como el nivel de pH dentro de los límites deseados.

50 El sustrato recubierto con níquel producido por reducción química formado de esta manera se puede retirar del baño de revestimiento por reducción química de níquel y enjuagar, por ejemplo, con agua desionizada.

El recubrimiento de níquel producido por reducción química formado sobre una superficie del sustrato utilizando el baño de revestimiento por reducción química de níquel puede tener un grosor relativamente uniforme. En una realización, el recubrimiento de níquel producido por reducción química puede tener un grosor promedio en un rango desde aproximadamente 1 micra hasta aproximadamente 250 micras. En otra realización, el recubrimiento de níquel producido por reducción química puede tener un grosor promedio en un rango desde aproximadamente 1 micra hasta aproximadamente 100 micras. En aún otra realización, el recubrimiento de níquel producido por reducción química puede tener un grosor promedio en un rango desde aproximadamente 1 micra hasta aproximadamente 10 micras. El recubrimiento de níquel producido por reducción química también puede tener un contenido de fósforo de aproximadamente 8% a aproximadamente 11%.

En algunas realizaciones, el recubrimiento de níquel producido por reducción química puede ser un recubrimiento superior que se reviste sobre un níquel producido por reducción química con medio contenido fósforo (por ejemplo, aproximadamente 7% a aproximadamente 9% de fósforo) o un alto contenido de fósforo (aproximadamente 9% a aproximadamente 13% de fósforo) bajo recubrimiento para formar un depósito o recubrimiento de níquel producido por reducción química dúplex o de múltiples capas. El recubrimiento de níquel producido por reducción química dúplex o de múltiples capas ventajosamente se puede ennegrecer para formar un recubrimiento de níquel producido por reducción química negro.

La Figura 1 ilustra un diagrama de flujo que muestra un método 10 para preparar un recubrimiento de níquel producido por reducción química negro sobre un sustrato. En el método 10, en la etapa 12 se puede poner en contacto un sustrato con un primer baño de revestimiento por reducción química de níquel, por ejemplo, al sumergir el sustrato en el primer baño de revestimiento por reducción química de níquel, para formar un primer recubrimiento de níquel producido por reducción química sobre el sustrato. El primer baño de revestimiento por reducción química de níquel puede incluir níquel, un agente reductor hipofosforoso, por lo menos uno de un agente formador de complejos, agente de quelación, o tampón de pH, y opcionalmente un compuesto de azufre, tal como tiosulfatos, ácido tiónico, o tiourea para proporcionar un medio contenido de fósforo o alto contenido de fósforo bajo recubrimiento.

Un ejemplo de un baño de revestimiento por reducción química de níquel que se puede utilizar para producir un recubrimiento de níquel producido por reducción química con alto contenido de fósforo puede incluir aproximadamente 6 g/l de níquel, aproximadamente 36 g/l de hipofosfito de sodio, aproximadamente 20 g/l de ácido málico, aproximadamente 15 g/l de ácido láctico, aproximadamente 5 g/l de ácido succínico, y aproximadamente 0.4 ppm de plomo.

Un ejemplo de un baño de revestimiento por reducción química de níquel que se puede utilizar para producir un recubrimiento de níquel producido por reducción química con medio contenido de fósforo puede incluir aproximadamente 6 g/l de níquel, aproximadamente 30 g/l de hipofosfito de sodio, aproximadamente 12 g/l de ácido málico, aproximadamente 18 g/l de ácido láctico, aproximadamente 14 g/l de ácido acético, 1.0 ppm de tiourea, y aproximadamente 1.0 ppm de plomo.

El recubrimiento de níquel producido por reducción química formado sobre una superficie del sustrato utilizando el primer baño de revestimiento por reducción química de níquel puede tener un grosor relativamente uniforme. En una realización, el níquel producido por reducción química bajo recubrimiento puede tener un grosor promedio en un rango desde aproximadamente 5 micra a aproximadamente 250 micras, o aproximadamente 5 micras a aproximadamente 100 micras. En algunas realizaciones, el grosor del níquel producido por reducción química bajo recubrimiento es por lo menos dos veces, tres veces, cuatro veces, o cinco veces mayor que el grosor de la capa superior. En aún otra realización, el níquel producido por reducción química bajo recubrimiento puede tener un grosor promedio en un rango desde aproximadamente 5 micra a aproximadamente 15 micras. El recubrimiento de níquel producido por reducción química tiene un contenido de fósforo de aproximadamente 7% a aproximadamente 13%.

Después de la formación del primer níquel producido por reducción química bajo recubrimiento sobre la superficie del sustrato, en la etapa 14, el sustrato recubierto se puede retirar del primer baño de revestimiento por reducción química de níquel, opcionalmente enjuagar, y luego poner en contacto con el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel para formar un segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química sobre el primer recubrimiento por reducción química. El sustrato recubierto se puede poner en contacto con el segundo baño de electrorevestimiento por ejemplo, al sumergir el sustrato recubierto en el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel durante un tiempo efectivo para formar el segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química o recubrimiento superior.

El segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel es diferente del primer baño de revestimiento por reducción química de níquel y se puede formular de tal manera que está libre de un compuesto de azufre como se describió anteriormente. En algunas realizaciones, el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel incluye níquel, un agente reductor hipofosforoso, zinc, un estabilizador de bismuto, y por lo menos uno de un agente formador de complejos, agente de quelación, o tampón de pH, y está libre de un compuesto de azufre. En



5 otras realizaciones, el baño de revestimiento por reducción química de níquel puede incluir ácido láctico, ácido acético, ácido málico, ácido succínico, hipofosfito de sodio, hidróxido de amonio, níquel, zinc, y ácido de etilendiamina tetraacético. En todavía otras realizaciones, el baño de revestimiento por reducción química de níquel puede incluir aproximadamente 2 g/l a aproximadamente 10 g/l de níquel, aproximadamente 20 g/l a aproximadamente 35 g/l de un agente reductor hipofosforoso, aproximadamente 1 g/l a aproximadamente 75 g/l cada uno del agente formador de complejos, agente de quelación, y/o tampón de pH, aproximadamente 40 ppm a aproximadamente 120 ppm de zinc, y aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 30 ppm de un estabilizador de bismuto.

10 El segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química formado sobre primer recubrimiento de níquel producido por reducción química utilizando el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel puede tener un grosor relativamente uniforme y un grosor promedio en un rango desde aproximadamente 1 micra hasta aproximadamente 100 micras. En algunas realizaciones, el grosor promedio puede ser menor que el grosor del primer recubrimiento de níquel producido por reducción química y está en un rango desde aproximadamente 1 micra hasta aproximadamente 10 micras. El segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química también puede tener un contenido de fósforo de aproximadamente 8% a aproximadamente 11%.

15 Luego de la formación del segundo el segundo recubrimiento superior de níquel producido por reducción química sobre el primer recubrimiento de níquel producido por reducción química, en la etapa 16, el sustrato recubierto de múltiples capas o dúplex se puede retirar del segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel, opcionalmente enjuagar, y luego grabar con un agente de grabado para proporcionar el sustrato recubierto con una superficie negra. El agente de grabado puede incluir una solución acuosa de un agente de ennegrecimiento de hierro y un ácido. En algunas realizaciones, el agente de grabado puede incluir una solución acuosa de sulfato férrico y ácido clorhídrico. En todavía otras realizaciones, el agente de grabado puede incluir sulfato férrico, ácido clorhídrico, y mejorador de reacción, tal como yodato de potasio. La temperatura del agente de grabado puede ser aproximadamente 70°F a 90°F y el sustrato recubierto se puede sumergir en el agente de grabado durante un tiempo efectivo para ennegrecer el recubrimiento, por ejemplo, durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 minutos.

20 Al retirar el sustrato recubierto de níquel producido por reducción química negro del agente de grabado, el sustrato se puede enjuagar y secar. El recubrimiento producido por reducción química negro formado de esta manera tiene un depósito consistente y uniforme de níquel producido por reducción química negro con un grosor uniforme y coloración negra, que no tiene rayas.

25 En otras realizaciones, el recubrimiento de níquel producido por reducción química dúplex o de múltiples capas ventajosamente se puede revestir adicionalmente con otro material para modificar el recubrimiento. La Figura 2 ilustra un diagrama de flujo que muestra un método 20 para preparar un recubrimiento de cobre- níquel producido por reducción química sobre un sustrato. En el método 20, en la etapa 22 un sustrato se puede poner en contacto con un primer baño de revestimiento por reducción química de níquel, por ejemplo, al sumergir el sustrato en el primer baño de revestimiento por reducción química de níquel, para formar un primer recubrimiento de níquel producido por reducción química sobre el sustrato. El primer baño de revestimiento por reducción química de níquel puede incluir níquel, un agente reductor hipofosforoso, por lo menos uno de un agente formador de complejos, agente de quelación, o tampón de pH, y opcionalmente un compuesto de azufre, tal como tiosulfatos, ácido tónico, o tiourea para proporcionar un medio contenido de fósforo o alto contenido de fósforo bajo recubrimiento.

30 El recubrimiento de níquel producido por reducción química formado sobre una superficie del sustrato utilizando el primer baño de revestimiento por reducción química de níquel puede tener un grosor relativamente uniforme. En una realización, el níquel producido por reducción química bajo recubrimiento puede tener un grosor promedio en un rango desde aproximadamente 5 micra a aproximadamente 250 micras, o aproximadamente 5 micras a aproximadamente 100 micras. En algunas realizaciones, el grosor del níquel producido por reducción química bajo recubrimiento es por lo menos dos veces, tres veces, cuatro veces, o más mayor que el grosor de la capa superior. En aún otra realización, el níquel producido por reducción química bajo recubrimiento puede tener un grosor promedio en un rango desde aproximadamente 5 micra a aproximadamente 15 micras. El recubrimiento de níquel producido por reducción química tiene un contenido de fósforo de aproximadamente 7% a aproximadamente 13%.

35 Después de la formación del primer níquel producido por reducción química bajo recubrimiento sobre la superficie del sustrato, en la etapa 24, el sustrato recubierto se puede retirar del primer baño de revestimiento por reducción química de níquel, opcionalmente enjuagar, y luego poner en contacto con el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel para formar un segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química sobre el primer recubrimiento por reducción química. El sustrato recubierto se puede poner en contacto con el segundo baño de electrorevestimiento por ejemplo, al sumergir el sustrato recubierto en el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel durante un tiempo efectivo para formar el segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química o recubrimiento superior.

El segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel es diferente del primer baño de revestimiento por reducción química de níquel y se puede formular de tal manera que esté libre de un compuesto de azufre como se describió anteriormente. En algunas realizaciones, en el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel se incluye níquel, un agente reductor hipofosforoso, zinc, un estabilizador de bismuto, y por lo menos uno de un agente formador de complejos, agente de quelación, o tampón de pH, y está libre de un compuesto de azufre. En otras realizaciones, el baño de revestimiento por reducción química de níquel puede incluir ácido láctico, ácido acético, ácido málico, ácido succínico, hipofosfito de sodio, hidróxido de amonio, níquel, zinc, y ácido de etilendiamina tetraacético. En todavía otras realizaciones, el baño de revestimiento por reducción química de níquel puede incluir aproximadamente 2 g/l a aproximadamente 10 g/l de níquel, aproximadamente 20 g/l a aproximadamente 35 g/l agente reductor hipofosforoso, aproximadamente 1 g/l a aproximadamente 75 g/l cada uno del agente formador de complejos, agente de quelación, y/o tampón de pH, aproximadamente 40 ppm a aproximadamente 120 ppm de zinc, y aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 30 ppm de estabilizador de bismuto.

El segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química formado sobre el primer recubrimiento de níquel producido por reducción química utilizando el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel puede tener un grosor relativamente uniforme y un grosor promedio en un rango desde aproximadamente 1 micra hasta aproximadamente 100 micras. En algunas realizaciones, el grosor promedio puede ser menor del grosor del primer recubrimiento de níquel producido por reducción química y está en un rango desde aproximadamente 1 micra hasta aproximadamente 10 micras. El segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química tiene un contenido de fósforo de aproximadamente 8% a aproximadamente 11%.

Luego de la formación del segundo recubrimiento superior de níquel producido por reducción química sobre el primer recubrimiento de níquel producido por reducción química, en la etapa 26, el sustrato recubierto de múltiples capas o dúplex se puede retirar del segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel, opcionalmente enjuagar, y luego sumergir en una solución de ácido, tal como una solución de ácido clorhídrico, para reactivar la superficie del recubrimiento. Se encuentra que la reactivación de la superficie utilizando una solución de ácido ventajosamente mejora el depósito de cobre en la etapa de recubrimiento de cobre posterior.

Luego de la reactivación del recubrimiento dúplex, en la etapa 28, el sustrato recubierto de múltiples capas o dúplex se puede retirar de la solución ácida, opcionalmente enjuagar, y luego poner en contacto con un baño de revestimiento por reducción química de cobre por ejemplo, al sumergir el sustrato recubierto dúplex en el baño de revestimiento por reducción química de cobre. El baño de revestimiento por reducción química de cobre puede incluir una solución acuosa de pentahidrato de sulfato de cobre y ácido sulfúrico. El sustrato recubierto se puede sumergir en el baño de revestimiento por reducción química de cobre durante un tiempo efectivo para formar un recubrimiento de cobre, por ejemplo, durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 minutos.

Al retirar el sustrato recubierto con cobre-níquel producido por reducción química del baño de revestimiento por reducción química de cobre, el sustrato se puede enjuagar y secar. El recubrimiento de cobre-níquel producido por reducción química formado de esta manera tenía un depósito uniforme constante con un grosor uniforme y coloración de cobre.

Los siguientes ejemplos ilustran las soluciones de revestimiento por reducción química de níquel de la invención. A menos que se indique lo contrario en los siguientes ejemplos, en la descripción escrita y en las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso, las temperaturas están en grados centígrados y la presión es igual o cercana a la presión atmosférica.

**Ejemplo 1**

Se preparó un recubrimiento por reducción química negro utilizando una capa inferior de níquel con alto contenido de fósforo, un recubrimiento superior de níquel producido por reducción química libre de azufre, y un grabador de sulfato de hierro ácido.

El baño de revestimiento por reducción química de níquel con alto contenido de fósforo se preparó con la siguiente formulación:

Baño de revestimiento por reducción química de níquel con alto contenido de fósforo	
Metal de níquel	6 g/l
Hipofosfito de sodio	36 g/l

## ES 2 663 684 T3

Baño de revestimiento por reducción química de níquel con alto contenido de fósforo	
Ácido málico	20 g/l
Ácido láctico	15 g/l
Ácido succínico	5 g/l
Plomo	0.4 ppm
pH	4.6-4.8
Temperatura	190°F

El baño de revestimiento por reducción química de níquel libre de azufre se preparó con la siguiente formulación.

Baño de revestimiento por reducción química de níquel libre de azufre	
Ácido láctico	20 g/l
Ácido acético	28 g/l
Ácido málico	3 g/l
Ácido succínico	8 g/l
Hipofosfito de sodio	25 g/l
Hidróxido de amonio	34 g/l
Níquel	6 g/l
Zinc	100 ppm
Tricloruro de Bismuto	15 ppm
EDTA	100 ppm
Temperatura (Baño EN) =	
192°F	
pH= 4.8	

- 5 El agente de grabado para ennegrecer el baño de revestimiento por reducción química de níquel libre de azufre se preparó con la siguiente formulación.

Agente de grabado	
50% de Sulfato férrico	50% de volumen total de
Ácido Clorhídrico 12M	2.5% de volumen total de
Yodato de potasio	50 ppm
Temperatura (Agente de Ennegrecimiento) = 70°F	

5 Una capa inferior del níquel producido por reducción química con alto contenido de fósforo se revistió sobre un sustrato de acero durante un tiempo de aproximadamente 1 hora, para proporcionar un recubrimiento de níquel producido por reducción química con alto contenido de fósforo que tiene un grosor de aproximadamente 0.50 mils. El sustrato de acero luego se enjuagó y se colocó en el baño de revestimiento por reducción química de níquel libre de azufre durante 30 minutos, para proporcionar una capa superior de níquel producido por reducción química con un grosor de aproximadamente 0.15 mils. El sustrato de acero luego se retiró del baño de níquel producido por reducción química libre de azufre, se enjuagó durante 30 segundos, luego se sumergió en la solución de grabado durante aproximadamente 1 minuto. El sustrato de acero luego se retiró de nuevo, se enjuagó y se dejó sedimentar durante 24 horas para máxima dureza. La química del proceso permite que el sustrato de acero recubierto con níquel producido por reducción química se almacene luego de la aplicación de la capa inferior para una fecha posterior, si el usuario lo desea. Si este es el caso, el sustrato de acero recubierto con níquel producido por reducción química necesitaría ser electrolimpado y reactivado en ácido HCl al 50% antes de que se pueda sumergir el sustrato de acero

Un resumen del proceso de revestimiento por reducción química de níquel negro se muestra adelante. Proceso:

- 1.) Ciclo de limpieza apropiado para el sustrato que se va a revestir.
- 2.) Baño con alto contenido de fósforo EN - 60 mins.
- 3.) Enjuague- 30 segundos
- 20 4.) Electrolimpado-2 mins\*
- 5.) Activación- 10 segundos\*
- 6.) Baño EN libre de azufre propuesto- 30 mins
- 7.) Enjuague- 30 segundos
- 8.) Solución de Sulfato Férrico-1 min
- 25 9.) Enjuague 30 segundos
- 10.) Partes secas por soplado

\* Solo se necesitan que se realicen estas etapas si se permite que la parte se fije durante 1 hora o más antes de que se aplique la capa superior.

### Ejemplo 2

30 Cada componente de la solución producida por reducción química se modificó en un intento de aumentar el negro producido.

Ácido láctico

Un aumento del 20% no mostró ningún beneficio, mientras que una disminución del 20% pareció dar como resultado un ligero aumento del negro. La eliminación adicional del ácido láctico, con una disminución del 40% y del 60%, no produjo un aumento de la profundidad del negro, pero el baño comenzó a mostrar problemas de estabilidad.

#### Ácido acético

- 5 Una reducción del 20% no tuvo ningún efecto sobre el producto final. Un aumento del 20% provocó un ligero aumento en el negro. Un aumento adicional del ácido acético no mostró ningún beneficio en la calidad general del depósito.

#### Ácido málico

- 10 Cualquier aumento del ácido málico resultó en una disminución en la coloración negra. Cuando se probó la eliminación completa, el resultado fue la mejor coloración negra producida, pero se observaron problemas de estabilidad cuando los niveles cayeron por debajo de 3 g/l.

#### Glicina

No mostró ningún efecto sobre el negro cuando se incrementaron o disminuyeron los niveles. Por esta razón, la glicina se eliminó por completo de la fórmula para reducir el costo potencial.

- 15 Hipofosfito de sodio

Reducción probada en solución en un intento de reducir el % de P en el depósito. A partir de la cantidad inicial, la concentración se redujo a 25 g/l desde 30 g/l, lo que dio como resultado una caída del porcentaje de fósforo en un 2% en el producto final. Esta caída resultó en que se produjo un negro más profundo.

#### Hidróxido de amonio

- 20 La concentración se ajustó con el fin de compensar el aumento de ácido acético en solución. Los ensayos para juzgar el efecto que tuvo el amoníaco en la solución, dieron como resultado el intento de producir una química libre de amoníaco, pero la solución resultante no se ennegreció.

#### Níquel

- 25 Los ensayos a 4 g/l mostraron una disminución en el ennegrecimiento, mientras que una solución con 8 g/l no mostraron un aumento en el depósito negro resultante

#### Ácido succínico

El ácido succínico se agregó para ayudar a controlar el contenido de fósforo y a profundizar el color final. Las concentraciones probadas subieron a 12 g/l. El resultado fue un depósito general más oscuro de hasta 8 g/l, que disminuye gradualmente a medida que las concentraciones superan esta cantidad.

- 30 EDTA

Aumentar o disminuir la cantidad en solución no mostró un efecto final en el color negro. Las cantidades se dejaron en el nivel inicial para asegurar la quelación adecuada de los metales de adición.

#### Zinc

- 35 Cuando los ensayos disminuyeron esta cantidad por debajo de 40 ppm, el resultado fue una pérdida de color. En los ensayos en los que la cantidad se aumentó por encima de 100 ppm, no hubo ningún efecto en el negro producido, pero la velocidad de recubrimiento bajó drásticamente.

#### Tricloruro de Bismuto

- 40 Los ensayos mostraron que a mayor concentración que se pueda mantener, más profundo es el negro que se produce. Aunque si excede las 30 ppm, el baño se estabilizaría demasiado y sería imposible volver a revestir adicionalmente. 15 ppm permitirían 1 hora de revestimiento sin ningún reabastecimiento antes de que se observe un efecto en el color negro.

**Ejemplo 3**

Las pruebas iniciales sobre la vida útil del baño mostraron que el baño puede envejecer hasta por lo menos 4 recambios de metal (MTO) sin pérdida de color o uniformidad en comparación con los baños de níquel producidos por reducción química convencionales, tal como un baño de revestimiento por reducción química de níquel con medio contenido de fósforo que contiene compuesto de azufre. La velocidad de deposición por recambio de metal (MTO) utilizando el baño de revestimiento por reducción química de níquel sin azufre se comparó con la velocidad de deposición por recambio de metal (MTO) utilizando un baño de revestimiento por reducción química de níquel disponible comercialmente. (Figura 3) La prueba se repitió por triplicado para validar esta información. Las soluciones también se probaron en porcentaje de fósforo a 0 y 4 MTO. El resultado mostró que sus respectivas concentraciones de fósforo fueron 10.8% y 8.5% respectivamente. (Figura 4) La tensión intrínseca también se midió a 0 y 4 MTO para determinar el efecto que los niveles más altos de bismuto tendrían sobre el baño. Los valores se midieron para que fueran de 1500 PSI de compresión en ambos casos. También se realizaron pruebas adicionales para determinar la adhesión adecuada. En este caso, el depósito a 0 y 4 MTOs se sometió a la Prueba Quench (calentamiento y enfriamiento rápido del depósito), prueba de flexión (el depósito se dobló a 90° y se examinó para detectar una adhesión deficiente para depositarlo en el sustrato), y la prueba Scribe (en la que se estropea la superficie del depósito y luego se examina para detectar grietas debido a la tensión). La química propuesta pasó todas las pruebas. Cuando se permite que el depósito se fije durante 24 horas, el color pasa la Prueba Eraser (>10 golpes de un borrador sobre la superficie y se examina para determinar abrasión). Más aún, en comparación con los recubrimientos de níquel producido por reducción química negros, recubrimientos de níquel producido por reducción química preparados utilizando procesos de revestimiento por reducción química negros disponibles comercialmente, un recubrimiento negro de níquel producido por reducción química preparado mediante el proceso descrito en este documento cuando sometido a 116 horas de exposición a sal neutra conserva un mayor nivel de negro (Figura 5).

**Ejemplo 4**

El sustrato recubierto dúplex con el recubrimiento superior de níquel producido por reducción química libre de azufre preparado mediante el proceso descrito anteriormente (proceso ebENi) se estudió adicionalmente al someter el recubrimiento dúplex a un proceso de inmersión de cobre para superficies de acero desnudo. El sustrato de acero recubierto dúplex descrito anteriormente se sumergió en un baño de cobre producido por reducción química que tenía la siguiente formulación.

Baño de revestimiento por reducción química de cobre
10 g/L de Pentahidrato de Sulfato de Cobre
5 mL/L de Ácido Sulfúrico

Un resumen del proceso de revestimiento por reducción química de cobre e muestra adelante:

1. Se revistió el panel a un grosor de 0.4 mils en baño con alto contenido de fósforo EN
2. Enjuague: 1 min
3. Se revistió el panel en el baño EN libre de azufre propuesto a un grosor de 0.2 mils
4. Enjuague: 30 segundos
5. HCl al 50%: 20 segundos
6. Enjuague: 30 segundos
7. Solución de CuSO4 producida por reducción química 2 mins
8. Enjuague 30 segundos
9. Secado

## ES 2 663 684 T3

Se ilustra un ejemplo del depósito formado de esta manera en la Figura 6. La prueba mostró que se necesita una etapa intermedia para reactivar la superficie antes de la exposición al baño de re revestimiento por reducción química de cobre.

5 Con el fin evaluar completamente el depósito, las propiedades de inmersión necesitan ser comparadas contra los procesos EN tradicionales.

Se vistieron cuatro baños EN y luego expuestos a un ciclo en un intento de facilitar la inmersión de cobre sobre el depósito EN:

En química:

1. Baño de revestimiento por reducción química de níquel con bajo contenido de fósforo tradicional

10 60 mL/L de LNS al 6%

150 mL/L de Enova EF-163B

Temperatura: 190°F

pH: 4.9

2. Baño de revestimiento por reducción química de níquel con medio contenido de fósforo tradicional

15 60 mL/L de LNS al 6%

150 mL/L de Enova MS-9

Temperatura: 190°F

pH :4.9

20 3. Revestimiento por reducción química de níquel con alto contenido de fósforo tradicional, baño 60 mL/L de LNS al 6%

150 mL/L de Enova EF-949B.

Temperatura: 190°F

pH :4.8

4. Proceso ebENi propuesto:

25 60 mL/L de Enova 949

150 mL/L Baño EN libre de azufre propuesto

Temperatura: 190°F

pH :4.9

Ciclo de Revestimiento

30 Ciclo para sistema de contenido de fósforo bajo, medio y alto:

1. Se revistió el panel a un grosor de 0.4 mils

2. Enjuague: 30 segundos

3. HCl al 50%: 20 segundos

4. Enjuague: 30 segundos
  5. Solución de  $\text{CuSO}_4$ : 2 mins
  6. Enjuague: 30 segundos
  7. Secado
- 5 Ciclo de para sistema ebENi:
1. Se revistió el panel a un grosor de 0.4 mils en Enova 949
  2. Enjuague: 1 min
  3. Se revistió el panel en ebENi a un grosor de 0.2 mils
  4. Enjuague: 30 segundos
- 10
5. HCl al 50% 20 segundos
  6. Enjuague: 30 segundos
  7. Solución de  $\text{CuSO}_4$  2 mins
  8. Enjuague: 30 segundos
  9. Secado
- 15 Como se ilustra en la Figura 6, los tres procesos tradicionales muestran que el cobre no cubrió completamente el panel. El sistema ebENi muestra una cobertura completa y uniforme del cobre en la parte superior del depósito EN.



## REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un recubrimiento de metal producido por reducción química de múltiples capas sobre un sustrato, el método comprende:
- 5 i. poner en contacto el sustrato con un primer baño de revestimiento por reducción química de níquel para formar un primer recubrimiento de níquel producido por reducción química sobre el sustrato, el primer recubrimiento de níquel producido por reducción química tiene un contenido de fósforo de 7% a 13% en peso
- 10 ii. poner en contacto el sustrato recubierto con el primer recubrimiento por reducción química con un segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel acuoso para formar un segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química sobre el primer recubrimiento por reducción química, el segundo recubrimiento por reducción química que tiene un contenido de fósforo de 8% a 11%, el segundo baño incluye níquel, un agente reductor hipofosforoso, 40 ppm a 100 ppm de zinc, por lo menos uno de un agente formador de complejos, agente de quelación, y/o tampón de pH, y 5 ppm a 30 ppm de estabilizador de bismuto, en el que el baño está libre de un compuesto de azufre orgánico;
- 15 iii. grabar el segundo recubrimiento de níquel producido por reducción química con un agente de grabado para proporcionar el sustrato recubierto con una superficie negra o poner en contacto el sustrato recubierto con el primer y segundo recubrimientos de níquel producidos por reducción química con un baño de revestimiento por reducción química de cobre para proporcionar una capa superior de cobre.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el agente reductor hipofosforoso se selecciona del grupo que consiste de hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de amonio, y combinaciones de los mismos.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, en el que el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel incluye por lo menos un tampón de pH, agente formador de complejos, o agente de quelación se selecciona del grupo que consiste de ácido acético, ácido fórmico, ácido succínico, ácido malónico, una sal de amonio, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico, glicina, alanina, ácido glicólico, lisina, ácido aspártico, ácido de etileno diamina tetraacético (EDTA), y combinaciones de los mismos.
- 25 4. El método de la reivindicación 3, comprende por lo menos dos de un tampón de pH, agente formador de complejos, y/o agente de quelación.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el níquel se proporciona en el segundo baño de revestimiento por reducción química en la forma de una sal de níquel soluble en agua.
- 30 6. El método de la reivindicación 5, la sal de níquel se selecciona del grupo que consiste de cloruro de níquel, bromuro de níquel, yoduro de níquel, acetato de níquel, malato de níquel, y hipofosfito de níquel.
7. El método de la reivindicación 1, en el que el pH del segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel se conserva a 4.5 a 5.0 y la temperatura a 79°C a 93°C.
- 35 8. El método de la reivindicación 1, el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel comprende 2 g/l a 10 g/l de níquel, 20 g/l a 35 g/l del agente reductor hipofosforoso, 1 g/l a 75 g/l cada uno del agente formador de complejos, agente de quelación, y/o tampón de pH.
9. El método de la reivindicación 1, el segundo baño de revestimiento por reducción química de níquel comprende ácido láctico, ácido acético, ácido málico, ácido succínico, hipofosfito de sodio, hidróxido de amonio, níquel, zinc, y ácido de etilendiamina tetraacético.
- 40 10. El método de la reivindicación 1, el agente de grabado comprende un agente de ennegrecimiento de hierro y un ácido, preferiblemente, el agente de grabado comprende sulfato férrico y ácido clorhídico.
11. El método de la reivindicación 1, poner en contacto el sustrato recubierto con el primer y segundo recubrimientos de níquel producidos por reducción química con una solución de ácido antes de poner en contacto el sustrato con el baño de revestimiento por reducción química de cobre.

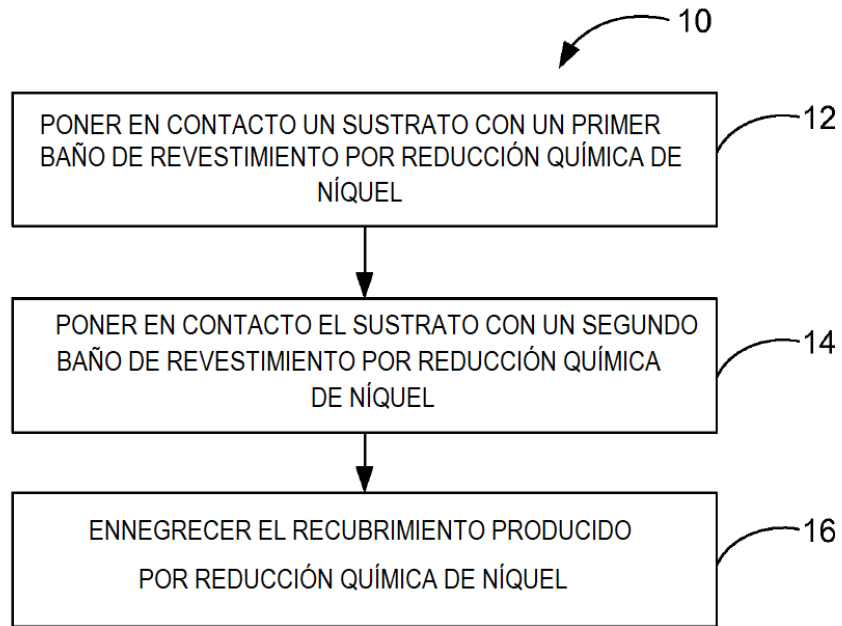


Fig. 1

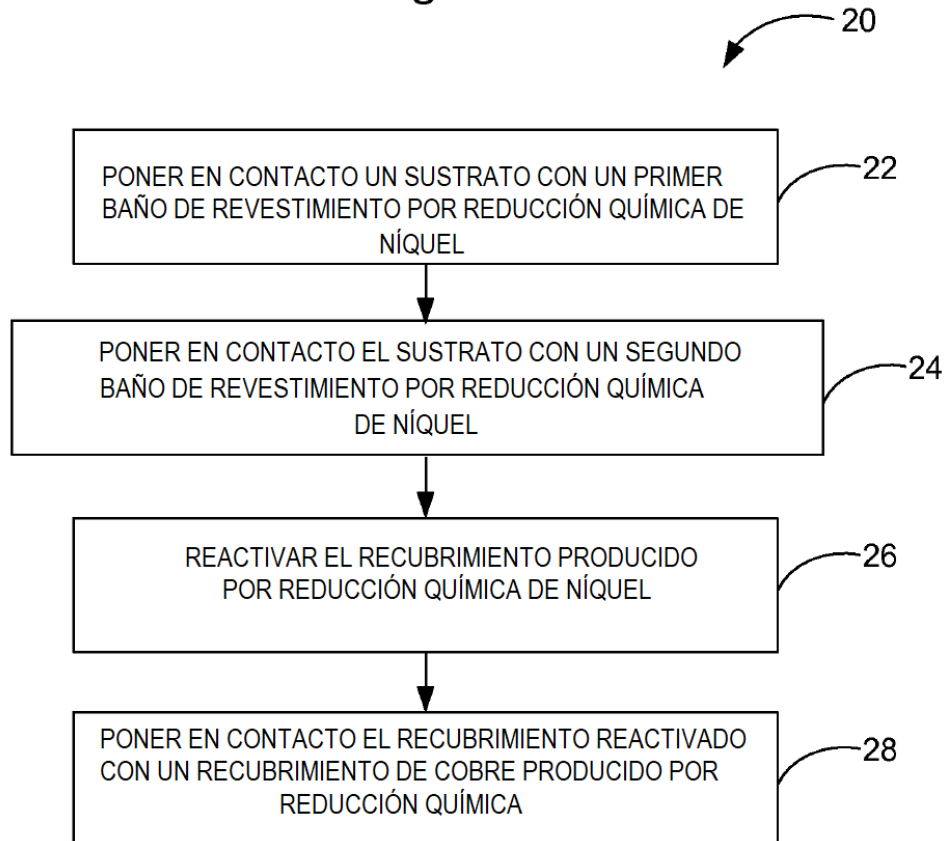


Fig. 2

Velocidad de deposición (mils/hr)

pH= 4.8 Temperatura = 190

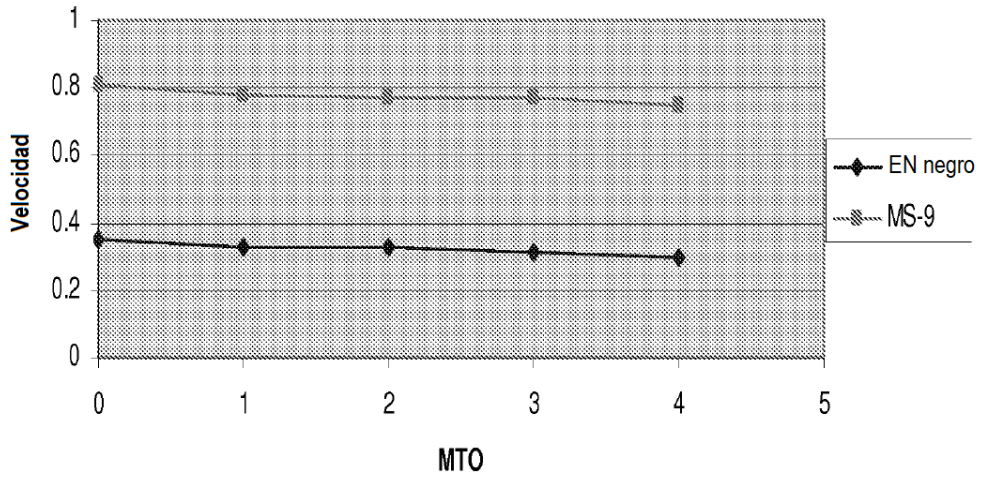


Fig. 3

Rendimiento de depósito

ph= 4.8 Temperatura = 190

% de fósforo del EN negro

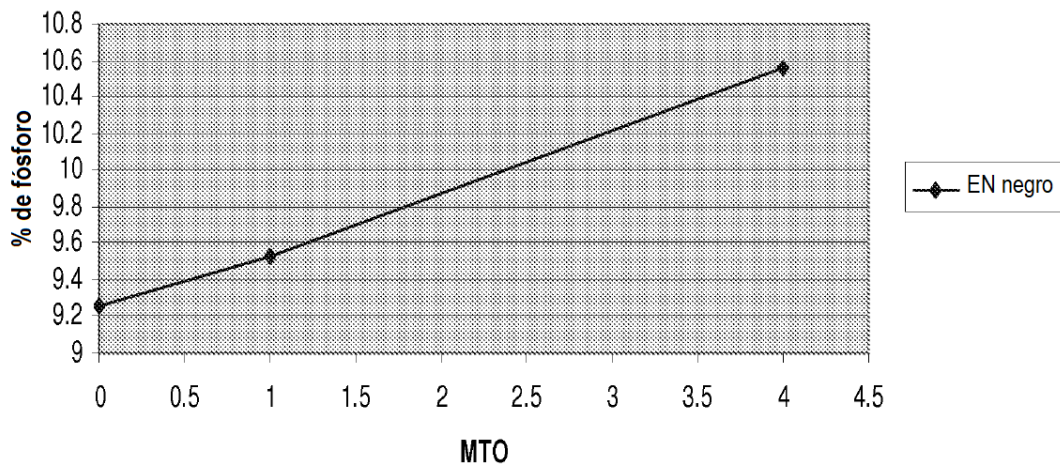


Fig. 4

## Rendimiento de NSS

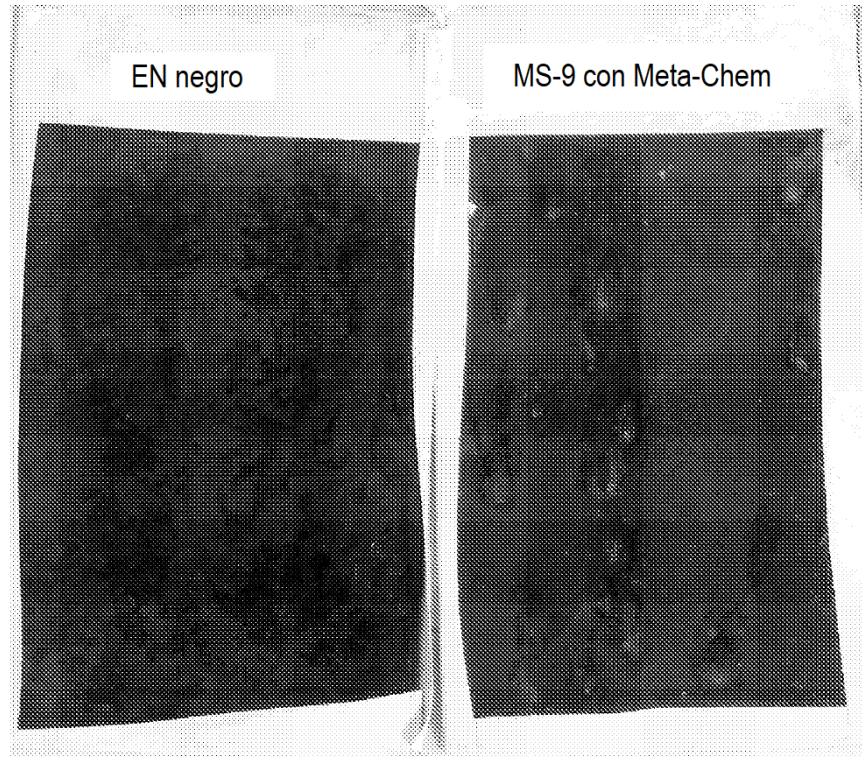
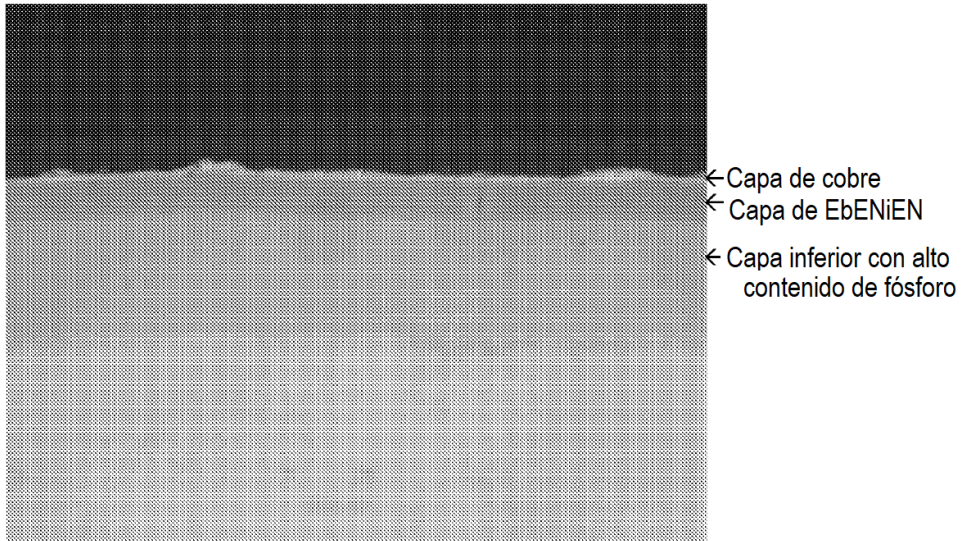


Fig. 5

## Perfil de Depósito



Sección transversal de tubería de acero @ 735x de Aumento

Fig. 6

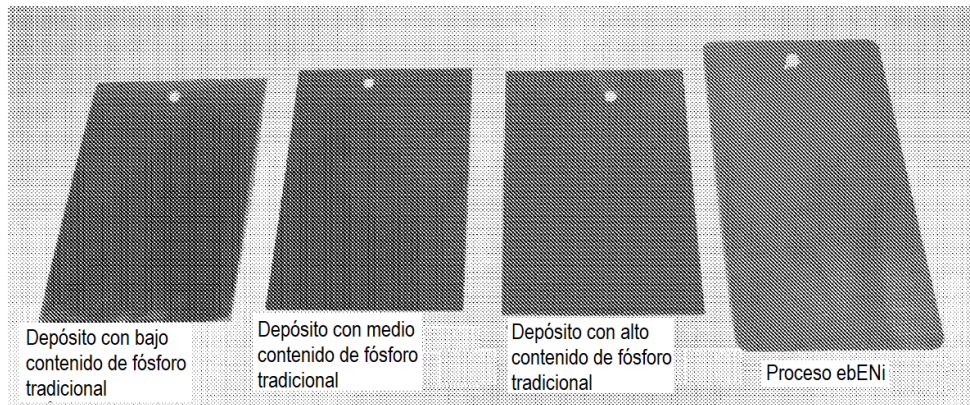


Fig. 7