

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 930**

51 Int. Cl.:

C25D 9/08 (2006.01)

C25D 11/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2017** **E 17155862 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018** **EP 3360989**

54 Título: **Un método para pasivar electrolíticamente una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa para incrementar la resistencia a la corrosión de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2019

73 Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
Berlin , DE

72 Inventor/es:

ÖZKAYA, DR. BERKEM;
WACHTER, DR. PHILIPP y
PFIRRMANN, DR. CHRISTINA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 716 930 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

Un método para pasivar electrolíticamente una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa para incrementar la resistencia a la corrosión de la misma.

5 La presente invención se refiere a un método para pasivar electrolíticamente una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa para incrementar la resistencia a la corrosión de la misma, en particular para una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa obtenida a partir de cromo trivalente depositado electrolíticamente.

10 Las capas de níquel y cromo depositadas electrolíticamente sobre un sustrato metálico o sustrato plástico son bien conocidas para propósitos decorativos y funcionales. También es bien conocido que tales sustratos exhiben una buena y aceptable resistencia la corrosión, en particular si la capa más externa se obtiene a partir de cromo hexavalente.

15 Sin embargo, el cromo hexavalente, en particular el ácido crómico, es muy tóxico, carcinógeno y un peligro para el medio ambiente. En particular, el procesado de aguas residuales es muy costoso y requiere mucho esfuerzo. Por lo tanto, se desea minimizar la utilización de cromo hexavalente. Como resultado, las capas más externas de cromo (incluidas las aleaciones del mismo) obtenidas a partir de cromo hexavalente, que típicamente exhiben una muy buena resistencia a la corrosión y se fabrican mediante procedimientos bien establecidos, son reemplazadas cada vez más por capas de cromo más externas obtenidas de cromo trivalente. Desde entonces, se están realizando esfuerzos para optimizar tales capas de cromo para llegar a propiedades que sean por lo menos equivalentes a las capas de cromo obtenidas a partir de cromo hexavalente, por ejemplo, en cuanto a resistencia a la corrosión.

20 Para optimizar la resistencia a la corrosión de las capas de cromo más externas obtenidas a partir de cromo trivalente, se aplican típicamente tratamientos de superficie tales como tratamientos de inmersión y/o pasivación electrolítica.

25 El documento US 2015/0252487 A1 se refiere a un método para impartir una mejorada protección contra la corrosión a sustratos chapados en cromo, que se han chapado en cromo a partir de un baño de chapado de Cr^{+3} , que reivindica un método de tratamiento de un sustrato, en el que el sustrato comprende una capa chapada que comprende cromo depositado a partir de un electrolito de cromo trivalente, comprendiendo el método las etapas de:

(a) proporcionar un ánodo y el sustrato como cátodo en un electrolito que comprende (i) una sal de cromo trivalente; y (ii) un complejante;

30 (b) hacer pasar una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo para depositar una película de pasivado sobre el sustrato.

35 El documento JP 2009-235456 A se refiere a (i) una disolución de tratamiento electrolítico para una película chapada en cromo formada a partir de una disolución de chapado de cromo trivalente y (ii) un método para tratar electrolíticamente una película chapada de cromo formada a partir de una disolución de chapado de cromo trivalente en el que la disolución comprende un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, por ejemplo, sulfato de cromo, sulfato básico de cromo, nitrato de cromo, acetato de cromo, cloruro de cromo y fosfato de cromo. Además, describe que un artículo se trata electrolíticamente como un cátodo.

40 El documento JP 2010-209456 A se refiere a una disolución de tratamiento de inmersión para prevenir la oxidación de una película chapada de cromo, y a un método para realizar un tratamiento para prevenir la oxidación de una película chapada de cromo (método de tratamiento que previene la oxidación) en el que se usa la disolución de tratamiento en el que el método se puede aplicar a una película chapada de cromo hexavalente o una película chapada de cromo trivalente.

45 El documento WO 2008/151829 A1 se refiere a un método para crear una capa de revestimiento anticorrosivo, en el que una superficie a tratar se pone en contacto con una disolución acuosa de tratamiento que comprende iones cromo (III) y por lo menos un compuesto de fosfato, en el que la relación de la concentración de la cantidad de sustancia de iones cromo (III) a la concentración de por lo menos un compuesto de fosfato (calculada en relación con el ortofosfato) está entre 1:1.5 y 1:3. El método mejora la protección anticorrosiva de las superficies metálicas, especialmente las superficies metálicas que contienen zinc, provistas de capas de conversión. Los iones cromo (III) se proporcionan mediante sales inorgánicas de cromo (III) o por medio de la reducción de compuestos de cromo hexavalente apropiados.

50 El documento WO 2011/147447 A1 se refiere a un procedimiento para producir capas de protección contra la corrosión esencialmente libres de cromo (VI) en superficies de zinc, aluminio o magnesio y también aleaciones de estos metales. La superficie a tratar se pone en contacto de forma consecutiva con dos disoluciones acuosas de tratamiento que contienen iones cromo (III), iones metálicos de la superficie del sustrato a tratar y por lo menos un agente complejante. La primera disolución de tratamiento tiene un pH en el intervalo de 1.0 a 4.0, mientras que la segunda disolución de tratamiento tiene un pH de 3.0 a 12.0. La reivindicación 12 describe que el tratamiento de pasivación en la etapa 1 se ayuda conectando el sustrato como cátodo en la disolución de pasivación.

55

El documento US6004448 A se refiere a una composición soluble de materia y a un procedimiento para depositar electrolíticamente un revestimiento de óxido de cromo sobre un sustrato metálico de un baño que contiene un compuesto de cromo trivalente.

5 El documento US2011/155286 se refiere a un procedimiento para pasivar electrolíticamente una superficie en el que la disolución de pasivación comprende iones cromo trivalente. La disolución puede comprender además iones fosfato y ácido oxálico.

10 Actualmente, los sustratos que comprenden una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa depositada a partir de electrolitos basados en Cr-III proporcionan en algunos casos idealmente una resistencia a la corrosión de aproximadamente 300 horas en ensayos de niebla salina comúnmente estandarizados (ensayo de NSS).

15 Sin embargo, los requisitos de resistencia a la corrosión aumentan continuamente para obtener sustratos aún mejor protegidos contra la corrosión que comprenden dichas capas de cromo más externas. A pesar de los esfuerzos mencionados anteriormente, existe una demanda constante para incrementar aún más la resistencia a la corrosión obtenida por métodos conocidos en la técnica, como se mencionó anteriormente. En particular, se desea y se demanda obtener una resistencia a la corrosión que exceda fácilmente las 480 horas en dichos ensayos de niebla salina neutra comúnmente estandarizados, preferentemente que exceda de 600 horas o incluso que exceda de 800 horas.

20 Por lo tanto, el objetivo principal de la presente invención, basado en la técnica anterior mencionada anteriormente, era incrementar más la resistencia a la corrosión de sustratos que comprenden una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa y al mismo tiempo mantener un aspecto óptico lustroso y, en particular, homogéneo de dichas capas más externas para, por ejemplo, aplicaciones decorativas. En particular, la resistencia a la corrosión debe exceder por lo menos de 480 horas en dichos ensayos de niebla salina neutra comúnmente estandarizados, preferentemente exceder de 600 horas y lo más preferentemente exceder incluso de 800 horas.

25 El objetivo mencionado anteriormente se resuelve mediante un método para pasivar electrolíticamente de una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa para incrementar la resistencia a la corrosión de la misma, comprendiendo el método las etapas

(i) proporcionar un sustrato que comprende dicha capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa,

(ii) proporcionar o preparar una disolución de pasivación ácida acuosa, comprendiendo la disolución

30 - iones cromo trivalente,

- iones fosfato,

- un o más de un anión de resto ácido orgánico,

35 (iii) poner en contacto el sustrato con la disolución de pasivación y hacer pasar una corriente eléctrica entre el sustrato como un cátodo y un ánodo en la disolución de pasivación de tal manera que se deposite una capa de pasivación sobre la capa más externa,

en el que

en la disolución de pasivación dichos iones cromo trivalente se obtienen mediante la reducción química de cromo hexavalente en presencia de ácido fosfórico por medio de por lo menos un agente reductor seleccionado del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno y agentes reductores orgánicos,

40 con la condición de que durante o después de la reducción química el un o más de un anión de resto ácido orgánico esté presente por primera vez en la disolución de pasivación.

45 Experimentos propios han mostrado que la forma de proporcionar dichos iones cromo trivalente afecta en gran medida a la extensión y calidad de dicha resistencia a la corrosión. La disolución de pasivación utilizada en la etapa (iii) del método de la presente invención para la pasivación, típicamente no contiene nada más cromo hexavalente y, de este modo, no presenta las características tóxicas y perjudiciales típicamente provocadas por o relacionadas con disoluciones de pasivación que comprenden cromo hexavalente para depositar una capa de pasivación. De este modo, es posible mejorar las condiciones de operación en vista de los aspectos de salud y medioambientales si se usa simplemente cromo hexavalente como material de partida.

50 Se conocen varios métodos en la técnica para proporcionar una disolución acuosa que comprende iones cromo trivalente. Como se muestra en algunos de los documentos citados anteriormente, tales iones se obtienen fácilmente disolviendo las sales de cromo trivalente respectivas, es decir, usando sales de cromo trivalente como fuente de iones cromo trivalente (véase anteriormente, por ejemplo, los documentos JP 2009-235456 A y JP 2010-209456 A).

También se conoce la reducción de cromo hexavalente para obtener iones cromo trivalente. Por ejemplo, el documento EP 2322482 A1 se refiere a una disolución acuosa que contiene cromo (III), que es útil para el chapado de cromo o tratamiento de la superficie metálica, tal como el tratamiento de conversión química de cromo trivalente, y a un procedimiento para producir la misma. Sin embargo, el documento EP'482 no describe la pasivación electrolítica de una capa de cromo más externa para incrementar la resistencia a la corrosión de la misma.

Sorprendentemente, encontramos que la utilización de tales iones cromo trivalente en una disolución de pasivación ácida acuosa para pasivar electrolíticamente una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa incrementa drásticamente la resistencia a la corrosión de dicha capa más externa en comparación con la resistencia a la corrosión resultante de una disolución ácida acuosa compuesta idénticamente pero que contiene iones cromo trivalente obtenidos de sales de cromo trivalente disueltas (por ejemplo, como se describe en los documentos JP 2009-235456 A y JP 2010-209456 A). Los experimentos muestran que la resistencia a la corrosión se incrementa desde aproximadamente 300 horas en ensayos de niebla salina neutra comúnmente estandarizados hasta incluso 700 horas o más (véase los ejemplos a continuación).

En el método de la presente invención todavía no se entiende completamente qué tipo de complejos de iones cromo trivalente están presentes en la disolución de pasivación ácida acuosa después de que se lleva a cabo la reducción química. Se supone que se forman complejos de sal de cromo (III) que tienen por lo menos un radical ácido fosfórico y un radical ácido orgánico unidos al átomo de cromo. Además, se supone que la formación de tales complejos se produce más rápidamente y más cuantitativamente en comparación con un complejo formado por la disolución de sales de cromo trivalente como la única fuente de iones cromo trivalente. Esto supuestamente afecta a la distribución de carga en toda la disolución. Según experimentos propios, una disolución de pasivación ácida acuosa como se define en el método de la presente invención presenta las propiedades deseadas para pasivar electrolíticamente una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa para incrementar significativamente la resistencia a la corrosión de la misma.

El método de la presente invención comprende por lo menos dos etapas de preparación, etapas (i) y (ii); la etapa (iii) es la etapa de pasivación real. Después de la etapa (iii) se obtiene una capa más externa pasivada, que proporciona una resistencia a la corrosión significativamente mayor en comparación con un sustrato con una capa de aleación de cromo más externa o cromo más externa que no está pasivada e incluso en comparación con un sustrato con una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa que se pasiva como se define, por ejemplo, en los documentos JP 2009-235456 A y JP 2010-209456 A (véase los ejemplos).

En el contexto de la presente invención, la expresión "por lo menos uno" es intercambiable con la expresión "uno, dos, tres o más de tres". La palabra "preparar" quiere decir que por una o más de una etapa de preparación se obtiene el resultado o producto respectivo. Típicamente, "proporcionar" incluye "preparar".

En la etapa (i) del método de la presente invención, se proporciona el sustrato que comprende dicha capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa (en todo el presente texto frecuentemente abreviada como "la capa más externa").

Se prefiere un método de la presente invención, en el que en la etapa (i) la capa más externa

(a) está directamente sobre una superficie de un sustrato base para formar el sustrato como se define en la etapa (i), o

(b) es una capa de una pila de capas, estando la pila de capas sobre una superficie de un sustrato base y que comprende preferentemente una o más de una capa seleccionada del grupo que consiste en capa de níquel, capa de aleación de níquel, capa de cobre, capa de aleación de cobre, y capa de semilla de metal noble.

Si la capa más externa es una capa de tal pila de capas, la pila de capas está sobre una superficie de dicho sustrato base, en la que dicho sustrato base y dicha pila de capas forman conjuntamente el sustrato como se define en la etapa (i) del método de la presente invención.

En algunos casos, se prefiere que una o más de una capa en la pila de capas (preferentemente una capa de níquel o de aleación de níquel) adicionalmente comprenda partículas no conductoras, preferentemente partículas de dióxido de silicio y/o partículas de óxido de aluminio.

El sustrato base es preferentemente un sustrato base metálico o un sustrato base orgánico.

Preferentemente, el sustrato base metálico comprende uno o más de un metal seleccionado del grupo que consiste en hierro, magnesio, níquel, zinc, aluminio y cobre, preferentemente hierro, cobre y zinc. En muchos casos, los más preferidos son sustratos base de aleaciones metálicas de los metales mencionados anteriormente.

El más preferido es un método de la presente invención en el que el sustrato base metálico se selecciona del grupo que consiste en sustratos de acero, sustratos moldeados a presión basados en zinc, sustratos de latón, sustratos de cobre y sustratos de aluminio. Los sustratos moldeados a presión basados en zinc comprenden típicamente más de uno o todos los elementos de zinc, aluminio, magnesio y cobre. Las marcas comerciales típicas de dichos productos

son, por ejemplo, ZAMAC y Superloy.

Los sustratos de latón con una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa se usan en particular en la fabricación de equipos sanitarios. Los sustratos de acero y los sustratos moldeados a presión basados en cinc se usan típicamente en una enorme variedad de artículos y generalmente exhiben dicha capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa con fines decorativos.

En algunos casos, se prefiere un método de la presente invención, en el que la capa más externa está directamente sobre una superficie de un sustrato base, en el que el sustrato base es un sustrato base metálico, más preferentemente el sustrato base metálico comprende hierro, lo más preferentemente, el sustrato base metálico es un sustrato de acero. Una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa directamente sobre una superficie de un sustrato de acero típicamente exhibe muy buenas características tribológicas. En muchos casos, se desea aumentar adicionalmente la resistencia a la corrosión de tal sustrato, preferentemente mediante el método de la presente invención.

El método de la presente invención es particularmente beneficioso si el sustrato base es un sustrato base metálico, preferentemente un sustrato base de aleación metálica, más preferentemente cada uno como se define anteriormente. Tales sustratos base, en particular, necesitan una resistencia a la corrosión duradera. Sin embargo, la capa de pasivación obtenida por el método de la presente invención también protege a una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa depositada sobre un sustrato base orgánico del daño corrosivo y deterioro óptico.

Preferentemente, el sustrato base orgánico se selecciona del grupo que consiste en plásticos, más preferentemente seleccionados del grupo de plásticos que consiste en acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), acrilonitrilo butadieno estireno - policarbonato (ABS - PC), polipropileno (PP), y poliamida (PA).

Los sustratos base orgánicos también se usan para la fabricación de equipos sanitarios y una enorme variedad de artículos utilizados en la industria automotriz, imitando por ello a los sustratos base de metal o de aleación metálica.

Típicamente, los sustratos base orgánicos primero se hacen conductores por medio de una capa de semilla para la subsecuente metalización. Tal capa de semilla es usualmente una capa metálica depositada por deposición no electrolítica. En el contexto de la presente invención, tal capa de semilla pertenece a la pila de capas mencionada anteriormente. Preferentemente, la capa de semilla es una capa de cobre o una capa de semilla de metal noble. Una capa de semilla de metal noble preferida se selecciona del grupo que consiste en capa de paladio y capa de plata.

En muchos casos, la capa más externa es una capa de una pila de capas, estando la pila de capas en la superficie del sustrato base, lo más preferentemente si el sustrato base es un sustrato base orgánico.

Sin embargo, si el sustrato base comprende níquel o la pila de capas comprende una capa de níquel y/o de aleación de níquel, se prefiere que la capa más externa en la etapa (i) del método de la presente invención esté sobre una capa de cobre o aleación de cobre. Esto podría ser beneficioso si el sustrato de la etapa (i) entra regularmente en contacto con la piel humana. Como resultado, las reacciones alérgicas al níquel se pueden reducir o incluso prevenir. Preferentemente, para tales artículos no se usa níquel (incluyendo capas de níquel y capas de aleación de níquel) en absoluto.

En muchos casos, se prefiere un método de la presente invención, en el que la pila de capas comprende una capa de cobre o de aleación de cobre, y sobre la misma una o más de una capa de níquel o de aleación de níquel, y sobre ella dicha capa más externa como se define en la etapa (i) del método de la presente invención. El sustrato base es preferentemente un sustrato base de aleación metálica, más preferentemente que contiene zinc, o un sustrato base orgánico, preferentemente como se describe anteriormente.

Se prefiere un método de la presente invención, en el que la capa más externa tiene un grosor máximo de capa de 500 nm o menos, preferentemente 400 nm o menos. Tal grosor de capa es típico para capas decorativas de cromo o de aleación de cromo. En el método de la presente invención, se prefiere que la capa más externa sea tal capa decorativa.

En la etapa (i) del método de la presente invención, "capa de cromo" se refiere a una capa de cromo puro, es decir, otros elementos químicos, excepto el cromo, no se añaden o presentan intencionalmente. "Capa de aleación de cromo" se refiere a una capa de cromo que comprende elementos químicos adicionales intencionalmente añadidos o presentes distintos del cromo para formar una aleación respectiva. En la etapa (i) se prefiere una capa de aleación de cromo más externa. Los elementos de aleación preferidos se seleccionan del grupo que consiste en hierro, carbono, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos. En algunos casos se prefiere un método de la presente invención, en el que la cantidad total de elementos aleantes en la capa de aleación de cromo más externa es 25% de átomos o menos, basado en la cantidad total de átomos en la capa de aleación de cromo más externa.

Se prefiere un método de la presente invención en el que la cantidad total de azufre en la capa más externa está en el intervalo de 0 a 10% de átomos, basado en la cantidad total de átomos en la capa más externa, preferentemente de 0 a 4% de átomos.

En algunos casos, se prefiere un método de la presente invención, en el que la capa más externa contiene hierro en una cantidad total de 10% de átomos o menos, basado en la cantidad total de átomos en la capa más externa, preferentemente 0.1% de átomos o menos (sin incluir hierro en absoluto). Típicamente, tal capa más externa (que tiene al mismo tiempo una cantidad total de cromo de 75% de átomos o más) exhibe un aspecto lustroso y brillante, que tiene preferentemente un aspecto definido por L* en el intervalo de 79 a 86, a* en el intervalo de -0.4 a +0.4, y b* en el intervalo de 0.1 a 2.5.

"Capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa" quiere decir que en la etapa (i) no se deposita ni está presente una capa adicional de metal o aleación metálica sobre dicha capa más externa. Preferentemente, no está presente otra capa de pasivación sobre dicha capa más externa. Sin embargo, esto no excluye una limpieza o un pretratamiento de la capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa antes de la etapa (iii).

Un pretratamiento preferido de la capa más externa se describe en el documento JP 2010-209456 A, párrafos [0015] a [0027], en el que los párrafos [0015] a [0021] describen una disolución acuosa de tratamiento de inmersión y los párrafos [0022] a [0027] un método de tratamiento para prevenir la oxidación que utiliza dicha disolución acuosa de tratamiento de inmersión. Tal disolución acuosa de tratamiento de inmersión preferentemente tiene un pH en el intervalo de 1 a 3, preferentemente de 1 a 1.5, y comprende fosfato de cromo trivalente soluble en agua y ácido fosfórico. La cantidad total de iones cromo trivalente está en el intervalo de 1 g/l a 50 g/l, basado en el volumen total de la disolución acuosa de tratamiento de inmersión, preferentemente de 8 g/l a 12 g/l. Opcionalmente, la disolución acuosa de tratamiento de inmersión comprende una cantidad de 10 g/l a 100 g/l, basada en el volumen total de la disolución acuosa de tratamiento de inmersión, un o más de un compuesto tampón de pH, preferentemente un o más de un ácido orgánico alifático soluble en agua, más preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glucónico, ácido málico, ácido cítrico y sales solubles en agua de los mismos, preferentemente sales de sodio y/o potasio de los mismos. En algunos casos del método de la presente, el sustrato como se define en la etapa (i) se sumerge preferentemente en tal disolución acuosa de tratamiento de inmersión durante 3 a 120 segundos antes de la etapa (iii), preferentemente durante 5 a 30 segundos. Durante la inmersión, la temperatura de la disolución acuosa de tratamiento de inmersión está preferentemente en el intervalo de 20°C a 50°C, más preferentemente en el intervalo de 20°C a 35°C. Antes del pretratamiento se prefiere que el sustrato se lave completamente con agua con agua DI.

El método de la presente invención se puede aplicar a cualquier capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa, independientemente de si se obtiene de iones cromo trivalente o cromo hexavalente. Sin embargo, se prefiere un método de la presente invención, en el que en la etapa (i) la capa más externa se obtiene a partir de iones cromo trivalente depositado electrolíticamente. Según experimentos propios, el método de la presente invención es en particular beneficioso para una capa más externa obtenida a partir de iones cromo trivalente depositado electrolíticamente. Se obtuvo una resistencia a la corrosión casi idéntica o incluso mejor en comparación con la resistencia a la corrosión de una capa más externa obtenida a partir de cromo hexavalente (sin pasivación).

Preferentemente, en la capa de aleación de cromo más externa, la cantidad total de cromo es de por lo menos 45% de átomos, basada en la cantidad total de átomos en la capa de aleación de cromo más externa. De este modo, se prefiere un método de la presente invención (como se describe anteriormente, preferentemente como se describe que es preferido), en el que en la etapa (i) la capa de aleación de cromo más externa comprende una cantidad total de cromo de 45% de átomos o más, basada en la cantidad total de átomos en la capa de aleación de cromo más externa, preferentemente 60% de átomos o más, más preferentemente 75% de átomos o más.

En la etapa (ii) del método de la presente invención, se proporciona o se prepara la disolución de pasivación ácida acuosa.

Los siguientes parámetros y características de la disolución de pasivación ácida acuosa generalmente se refieren al estado final de la disolución, lista para su utilización en la etapa (iii) del método de la presente invención (es decir, después de que se ha llevado a cabo la reducción química). De este modo, el término "proporcionar" se refiere a una disolución de pasivación ácida acuosa lista para su utilización en la etapa (iii) del método de la presente invención.

Se prefiere un método de la presente invención, en el que el pH de la disolución de pasivación ácida acuosa está en el intervalo de 3 a 5, preferentemente de 3 a 4. El pH se determina a 20°C. Si el pH está significativamente por encima de 5, se observa una precipitación no deseada en la disolución de pasivación. Si el pH está significativamente por debajo de 3, la resistencia a la corrosión se reduce en los ensayos de niebla salina neutra comúnmente estandarizados en comparación con la resistencia a la corrosión obtenida por una disolución de pasivación que exhibe un pH en el intervalo de 3 a 5, y se observan cambios no deseados en el aspecto óptico de la capa más externa. Preferentemente, el intervalo de pH mencionado anteriormente se obtiene y/o se mantiene añadiendo un hidróxido, preferentemente hidróxido de sodio.

Se prefiere un método de la presente invención, en el que la cantidad total de iones cromo trivalente en la disolución de pasivación ácida acuosa está en el intervalo de 0.1 g/l a 50 g/l, basada en el volumen total de la disolución de pasivación ácida acuosa, preferentemente de 1 g/l a 25 g/l, más preferentemente de 1 g/l a 10 g/l, aún más preferentemente de 1 g/l a 7 g/l, lo más preferentemente de 2 g/l a 7 g/l. Dicha cantidad total está basada en un peso molecular de 52 g/mol para el cromo. Si la cantidad total de iones cromo trivalente está significativamente por debajo

de 0.1 g/l, no se observa efecto de pasivación. Si la cantidad total excede significativamente de 50 g/l, se observan con frecuencia cambios no deseados en el aspecto óptico de la capa más externa, como manchas y borrosidades. Además, por encima de 50 g/l, el procedimiento de pasivación usualmente ya no es rentable.

5 En el contexto de la presente invención, "cromo trivalente" se refiere a cromo con el número de oxidación +3. La expresión "iones cromo trivalente" se refiere a los iones Cr^{3+} en forma libre o complejada. Del mismo modo, "cromo hexavalente" se refiere a cromo con el número de oxidación +6, "compuestos de cromo hexavalente" en particular a compuestos que contienen tal cromo hexavalente.

10 Se prefiere un método de la presente invención, en el que la cantidad total de iones fosfato en la disolución de pasivación ácida acuosa está en el intervalo de 1 g/l a 90 g/l, basada en el volumen total de la disolución de pasivación, preferentemente de 2 g/l a 50 g/l, más preferentemente de 5 g/l a 40 g/l, lo más preferentemente de 8 g/l a 30 g/l. Dicha cantidad total se basa en un peso molecular de 95 g/mol para iones fosfato (PO_4^{3-}). En la disolución de pasivación ácida acuosa utilizada en el método de la presente invención, los iones fosfato forman preferentemente complejos con iones cromo trivalente o por lo menos están protonados según el pH ácido de la disolución de pasivación ácida acuosa (por ejemplo, H_2PO_4^- a pH 3.5).

15 La disolución de pasivación ácida acuosa comprende un o más de un anión de resto ácido orgánico, principalmente con fines de complejación. En la disolución de pasivación ácida acuosa, el un o más de un anión de resto ácido orgánico está protonado (es decir, está presente como el respectivo ácido orgánico) o desprotonado (es decir, está presente como el respectivo anión de resto ácido orgánico), dependiendo del pH de la solución, la constante de disociación ácida del ácido orgánico respectivo y los complejos que incluyen dichos aniones de resto ácido orgánico.
20 Si el anión de resto ácido orgánico es un anión de resto ácido orgánico con más de un grupo carboxílico, el anión puede estar parcialmente protonado/desprotonado, respectivamente.

En el método de la presente invención, se prefiere que la disolución de pasivación ácida acuosa comprenda solo un anión de resto ácido orgánico, lo más preferentemente un anión de resto ácido orgánico dicarboxílico.

25 Se prefiere un método de la presente invención, en el que el un o más de un anión de resto ácido orgánico en la disolución de pasivación ácida acuosa es

- seleccionado del grupo que consiste en aniones de resto ácido orgánico que tienen un resto carboxílico, aniones de resto ácido carboxílico que tienen dos restos carboxílicos, y aniones de resto ácido carboxílico que tienen tres restos carboxílicos,

30 - seleccionado preferentemente del grupo que consiste en aniones de resto ácido carboxílico que tienen dos restos carboxílicos,

- más preferentemente aniones de ácidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico y ácido tartárico,

- lo más preferentemente oxalato.

35 Se prefiere un método de la presente invención, en el que la cantidad total de un o más de un anión de resto ácido orgánico en la disolución de pasivación ácida acuosa está en el intervalo de 1 g/l a 30 g/l, basada en el volumen total de la disolución de pasivación ácida acuosa, preferentemente de 2 g/l a 14 g/l, más preferentemente de 6 g/l a 12 g/l. La cantidad total se determina en base a la forma monomérica, no complejada, totalmente protonada del ácido orgánico correspondiente. Si la cantidad total está significativamente por debajo de 1 g/l, no se observa un efecto de pasivación suficiente. Si la cantidad total excede significativamente de 30 g/l, a veces se observan cambios no deseados en el aspecto óptico de la capa más externa, tales como manchas y borrosidades, así como un efecto de pasivación insuficiente.
40

45 Se prefiere un método de la presente invención, en el que la disolución de pasivación ácida acuosa utilizada en la etapa (iii) no contiene compuestos de cromo hexavalente, preferentemente no contiene compuestos de cromo hexavalente y compuestos de aluminio, más preferentemente no contiene compuestos de cromo hexavalente, compuestos de aluminio, compuestos de molibdeno, compuestos de vanadio y compuestos de mercurio. Según los experimentos propios, se supone que los compuestos de aluminio, los compuestos de molibdeno, los compuestos de vanadio y los compuestos de mercurio pueden interferir negativamente con el método para determinar y analizar el cromo hexavalente. Además, en algunos casos, la disolución de pasivación preferentemente no contiene molibdeno, wolframio e iones de elementos del grupo 7 (por ejemplo, manganeso) al grupo 12 (por ejemplo, zinc) del sistema periódico de elementos. En algunos casos se prefiere en particular que la disolución de pasivación no contenga iones cobre, iones zinc, iones níquel e iones hierro. Esto quiere decir que tales iones no se añaden o presentan intencionalmente.
50

55 Típicamente, el cromo hexavalente se determina y analiza (incluyendo su cuantificación) por medio del comúnmente conocido método de la difenilcarbazida. La expresión "no contiene compuestos de cromo hexavalente" denota que en la disolución de pasivación ácida acuosa utilizada en la etapa (iii) del método de la presente invención, el cromo hexavalente no es detectable por medio de dicho método. Según los experimentos propios, se supone que la

cantidad total de compuestos de cromo hexavalente en la disolución de pasivación ácida acuosa está bastante por debajo de 1 ppm, basada en el peso total de la disolución de pasivación ácida acuosa (y, por lo tanto, está usualmente por debajo del límite de detección).

5 Se prefiere un método de la presente invención, en el que la disolución de pasivación ácida acuosa no contiene adicionalmente iones cromo trivalente obtenidos de la disolución de sales de cromo trivalente.

Se prefiere un método de la presente invención, en el que la disolución de pasivación ácida acuosa no contiene ácido bórico, preferentemente no contiene compuestos que contienen boro. Esto generalmente quiere decir que tales compuestos no se añaden intencionalmente o están presentes en la disolución de pasivación.

10 Se prefiere un método de la presente invención, en el que la disolución de pasivación ácida acuosa no contiene tiocianato, preferentemente no contiene compuestos que contienen azufre que comprenden un átomo de azufre que tiene un estado de oxidación por debajo de +6. Sin embargo, esto quiere decir que la disolución de pasivación, por ejemplo, puede contener iones sulfato (estado de oxidación de +6), por ejemplo, como anión de una sal conductora (para sales conductoras, véase el texto a continuación).

15 Se prefiere un método de la presente invención, en el que la disolución de pasivación ácida acuosa comprende una o más de una sal conductora. Preferentemente, la conductividad de la disolución de pasivación está en el intervalo de 1 mS/cm a 30 mS/cm, determinada a 25°C. La una o más de una sal conductora se selecciona preferentemente del grupo que consiste en sales que contienen sulfato, sales que contienen nitrato y sales que contienen perclorato. Lo más preferentemente, el catión de la una o más de una sal conductora es sodio. De este modo, lo más preferentemente, la una o más de una sal conductora se selecciona del grupo que consiste en sulfato de sodio, nitrato de sodio y perclorato de sodio. En algunos casos se prefiere un método de la presente invención, en el que el catión no se selecciona del grupo que consiste en potasio, amonio y magnesio, más preferentemente no se selecciona del grupo que consiste en potasio, amonio, magnesio, calcio, estroncio y bario, lo más preferentemente no se selecciona del grupo que consiste en potasio, amonio y metales alcalinotérreos. Esto quiere decir que la disolución de pasivación en el método de la presente invención preferentemente no comprende cationes seleccionados del grupo que consiste en potasio, amonio y magnesio, más preferentemente no comprende cationes seleccionados del grupo que consiste en potasio, amonio, magnesio, calcio, estroncio y bario, lo más preferentemente, no comprenden cationes seleccionados del grupo que consiste en potasio, amonio y metales alcalinotérreos.

20 Se prefiere la conductividad mencionada anteriormente porque en la etapa (iii) la ventana de funcionamiento del voltaje del baño se puede mantener comparativamente baja y, de este modo, se pueden utilizar rectificadores con una ventana de funcionamiento del voltaje comparativamente pequeña, lo que es rentable. Preferentemente, la cantidad total de sales conductoras en la disolución de pasivación está en el intervalo de 0 a 30 g/l, basada en el volumen total de la disolución de pasivación, más preferentemente en el intervalo de 1 a 30 g/l.

25 Según experimentos propios, los cationes potasio y los iones de metales alcalinotérreos causan en muchos casos precipitación no deseada en una disolución de pasivación respectiva. En experimentos con cationes de amonio en una disolución de pasivación respectiva, a veces se observó que después de la etapa (iii) en algunos casos, el aspecto óptico de la capa más externa se vio afectado negativamente y se produjeron manchas o borrosidades.

30 Como se mencionó anteriormente, la composición exacta de los complejos de cromo trivalente en la disolución de pasivación ácida acuosa utilizada en la etapa (iii) del método de la presente invención aún no se entiende/conoce totalmente. Por lo tanto, la disolución de pasivación se describe con más detalle mediante la obtención de los iones cromo trivalente en ella.

35 En el método de la presente invención, dichos iones cromo trivalente en la disolución de pasivación ácida acuosa se obtienen reduciendo químicamente el cromo hexavalente en presencia de ácido fosfórico por medio de por lo menos un agente reductor seleccionado del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno y agentes reductores orgánicos,

40 con la condición de que durante o después de la reducción química el un o más de un anión de resto ácido orgánico, esté presente por primera vez en la disolución de pasivación.

45 Típicamente, el cromo hexavalente (usualmente en forma de un compuesto de cromo hexavalente disuelto) se mezcla con ácido fosfórico para formar una disolución acuosa de partida. Preferentemente, se usa ácido fosfórico concentrado. Dicha reducción química se inicia añadiendo la cantidad total necesaria de agente reductor para reducir cuantitativamente la cantidad total de cromo hexavalente a iones cromo trivalente para formar una etapa previa de la disolución de pasivación. Después de que se lleva a cabo la reducción química o mientras la reducción química aún está en progreso (es decir, durante la reducción química) el un o más de un anión de resto ácido orgánico (preferentemente un o más de un ácido orgánico correspondiente de dicho un o más de un anión de resto ácido orgánico) se añade a la disolución de pasivación (es decir, dicho un o más de un anión de resto ácido orgánico está presente por primera vez en la disolución de pasivación). Se prefiere un método de la presente invención, en el que la reducción química no se inicia en presencia de un o más de un anión de resto ácido orgánico y/o el un o más de un anión de resto ácido orgánico no se añade poco después de que se inicie la reducción química.

De este modo, se prefiere un método de la presente invención, en el que la reducción química se lleva a cabo y se inicia en presencia de ácido fosfórico y se inicia en ausencia del un o más de un anión de resto ácido orgánico, estando presente dicho un o más de un anión de resto ácido orgánico por primera vez después del inicio de la reducción química,

5 preferentemente después de que por lo menos el 90%, más preferentemente después de que por lo menos el 95%, lo más preferentemente después de que por lo menos el 99% del cromo hexavalente se reduzca químicamente, basado en la cantidad molar total de cromo hexavalente en la disolución de pasivación al inicio de la reducción química.

10 Se prefiere que un o más de un anión de resto ácido orgánico esté presente por primera vez poco antes de que se complete la reducción química o después de que se complete la reducción química. Esto evita (a) la descomposición innecesaria de dicho un o más de un anión de resto ácido orgánico y (b) la acumulación de productos de descomposición respectivos, que podrían afectar negativamente a la extensión y la calidad de la resistencia a la corrosión. La expresión "después de que por lo menos el 90%" denota el 90% o más, incluyendo el 100% (lo mismo se aplica al 95% y al 99%).

15 Se prefiere un método de la presente invención, en el que los iones de cromo trivalente se obtienen mediante la reducción química de trióxido de cromo (es decir CrO_3). En una disolución acuosa, el trióxido de cromo forma por lo menos parcialmente H_2CrO_4 y sus correspondientes formas desprotonadas.

20 La reducción química del cromo hexavalente a cromo trivalente se lleva a cabo por medio de por lo menos un agente reductor seleccionado del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno y agentes reductores orgánicos. En el contexto de la presente invención, el peróxido de hidrógeno se considera un agente reductor inorgánico.

Preferentemente, el por lo menos un agente reductor orgánico es diferente del un o más de un anión de resto ácido orgánico (incluyendo los ácidos orgánicos correspondientes de dichos aniones de resto).

25 Se prefiere un método de la presente invención, en el que por lo menos un agente reductor es o por lo menos comprende peróxido de hidrógeno, preferentemente con la condición de que el peróxido de hidrógeno sea el agente reductor primario si se obtienen iones cromo trivalente por medio de más de un agente reductor. La expresión "agente reductor primario" denota que cuantitativamente la mayor parte del cromo hexavalente se reduce químicamente por medio de peróxido de hidrógeno. En tal caso, los agentes reductores distintos del peróxido de hidrógeno se seleccionan del grupo de agentes reductores orgánicos. Preferentemente, para la reducción química solo se usa un agente reductor, lo más preferentemente peróxido de hidrógeno. En general, los agentes reductores utilizados en el método de la presente invención no son suficientes para reducir el cromo trivalente a cromo metálico. Sin embargo, los agentes reductores que reducen químicamente iones cromo hexavalente a cromo trivalente usualmente se descomponen fuertemente durante ese procedimiento, idealmente en gran medida a dióxido de carbono.

35 Los agentes reductores orgánicos típicamente contienen átomos de carbono. Preferentemente, la cantidad total de agentes reductores orgánicos para la reducción química se selecciona (y se añade) de modo que la disolución de pasivación ácida acuosa no contenga o acumule (i) productos de descomposición que contengan carbono de dichos agentes reductores orgánicos y (ii) agentes reductores orgánicos sin reaccionar. Esto mantiene la disolución de pasivación libre de contaminaciones no deseadas. En contraste, el peróxido de hidrógeno, que es un agente reductor muy efectivo, solo consiste en hidrógeno y oxígeno. De este modo, no hay peligro de contaminación con productos de descomposición que contengan carbono. Por lo tanto, el peróxido de hidrógeno es el agente reductor preferido.

45 Se prefiere un método de la presente invención, en el que dichos agentes reductores orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos y carbohidratos, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en alcoholes, aldehídos y carbohidratos. Los ácidos carboxílicos son menos preferidos; preferentemente el por lo menos un agente reductor no comprende ácido glicólico. Entre los agentes reductores orgánicos se prefieren los alcoholes y carbohidratos, los alcoholes son los más preferidos.

Los alcoholes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en alcoholes monohidroxilados, alcoholes dihidroxilados y alcoholes trihidroxilados.

50 Los alcoholes monohidroxilados preferidos comprenden una cantidad total de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, más preferentemente se seleccionan del grupo que consiste en metanol y propanol. Sin embargo, en algunos casos se prefiere un método de la presente invención, en el que el por lo menos un agente reductor no comprende metanol.

55 Los alcoholes dihidroxilados preferidos comprenden una cantidad total de 2 a 6 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 3 átomos de carbono, más preferentemente se seleccionan del grupo que consiste en etilenglicol y propilenglicol. En algunos casos se prefieren polímeros de los mismos.

Los alcoholes trihidroxilados preferidos comprenden una cantidad total de 3 a 6 átomos de carbono, más

preferentemente 3 átomos de carbono, más preferentemente el alcohol trihidroxilado es glicerol.

Los aldehídos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en mono-aldehídos y di-aldehídos, preferentemente mono-aldehídos. Los mono-aldehídos preferidos comprenden una cantidad total de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente se seleccionan del grupo que consiste en formaldehído, acetaldehído, propionaldehído y butiraldehído.

Los carbohidratos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en monosacáridos, disacáridos y almidones.

La cantidad total de agente reductor (es decir, la suma total de todos los agentes reductores) se selecciona de manera que el cromo hexavalente se reduzca por lo menos cuantitativamente, preferentemente la cantidad total de peróxido de hidrógeno se seleccione de tal manera que el cromo hexavalente se reduzca por lo menos cuantitativamente.

Después de que se completa la reducción química, la cantidad total de agente reductor en la disolución de pasivación está preferentemente por debajo de 1% en peso, basado en el peso total de la disolución de pasivación, más preferentemente la cantidad total de peróxido de hidrógeno en la disolución de pasivación está por debajo de 1% en peso, basado en el peso total de la disolución de pasivación, incluso más preferentemente la cantidad total de peróxido de hidrógeno está por debajo de 0.1% en peso.

En el método de la presente invención, la reducción química se lleva a cabo en presencia de ácido fosfórico y con la condición de que durante o después de la reducción química el un o más de un anión de resto ácido orgánico esté presente por primera vez en la disolución de pasivación (como se describe anteriormente en el texto con más detalle). Se prefiere un método de la presente invención, en el que el un o más de un resto de anión ácido orgánico se obtiene a partir de ácidos orgánicos correspondientes, preferentemente obtenidos a partir de ácidos carboxílicos, más preferentemente obtenidos a partir de ácidos carboxílicos que comprenden por lo menos ácido oxálico. Lo más preferido es que el anión de resto ácido orgánico sea oxalato, el correspondiente ácido orgánico ácido oxálico.

Aún más preferido es un método de la presente invención, en el que

la disolución de pasivación ácida acuosa comprende oxalato, y

la reducción química se lleva a cabo y se inicia en presencia de ácido fosfórico y se inicia en ausencia de oxalato (preferentemente ácido oxálico), estando el oxalato presente por primera vez después del inicio de la reducción química, preferentemente después de que por lo menos el 90%, más preferentemente después de que por lo menos el 95%, lo más preferentemente después de que por lo menos el 99% del cromo hexavalente se reduce químicamente, basado en la cantidad molar total de cromo hexavalente en la disolución de pasivación al inicio de la reducción química.

En algunos casos, se prefiere un método de la presente invención, en el que en la etapa (ii) la reducción química no se lleva a cabo en la presencia adicional de un ácido inorgánico distinto del ácido fosfórico, más preferentemente no en la presencia adicional de uno o más uno de los ácidos inorgánicos seleccionados del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico. Se prefiere no tener demasiadas especies de iones diferentes en la disolución de pasivación durante la preparación de la disolución de pasivación; en particular no demasiadas especies aniónicas de ácidos inorgánicos. Preferentemente, las sales de ácidos inorgánicos distintos del ácido fosfórico se añaden a la disolución de pasivación en una etapa posterior, por ejemplo, para afectar a la conductividad de la disolución de pasivación (para las sales de conductividad, véase el texto anterior). Sin embargo, pequeñas cantidades de un o más de un ácido inorgánico distinto de ácido fosfórico no son usualmente perjudiciales pero son menos preferidas

En un caso particular, el método de la presente invención incluye en la etapa (ii) la preparación de la disolución de pasivación ácida acuosa. En este caso particular, se prefiere un método para pasivar electrolíticamente una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa para incrementar la resistencia a la corrosión de la misma, comprendiendo el método las etapas de

(i) proporcionar un sustrato que comprenda una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa (preferentemente como se describe en todo el texto), preferentemente obtenida de iones cromo trivalente depositado electrolíticamente,

(ii) preparar una disolución de pasivación ácida acuosa que comprende

- iones cromo trivalente,

- iones fosfato,

- un o más de un anión de resto ácido orgánico,

comprendiendo la preparación

- reducir químicamente el cromo hexavalente en presencia de ácido fosfórico por medio de por lo menos un agente reductor de manera que se obtengan dichos iones cromo trivalente, seleccionando el agente reductor del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno y agentes reductores orgánicos,

5 - añadir durante o después de la reducción química un o más de un anión de resto ácido orgánico (preferentemente un o más de un ácido orgánico correspondiente de dicho un o más de un anión de resto ácido orgánico) a la disolución de pasivación con la condición de que dicho un o más de un anión de resto ácido orgánico está presente en la disolución de pasivación por primera vez,

10 (iii) poner en contacto el sustrato con la disolución de pasivación y hacer pasar una corriente eléctrica entre el sustrato como cátodo y un ánodo en la disolución de pasivación de manera que se deposite una capa de pasivación sobre la capa más externa.

Lo que se menciona anteriormente y a continuación con respecto al método de la presente invención en general (incluyendo sus características y realizaciones preferidas) se aplica igualmente a este caso particular.

15 En la etapa (iii) del método de la presente invención, el sustrato (introducido como cátodo) se pone en contacto con la disolución de pasivación (preferentemente sumergiendo el sustrato dentro de la disolución de pasivación) y se hace pasar una corriente eléctrica entre el sustrato y el ánodo (el ánodo también se sumerge típicamente en la disolución de pasivación) de modo que una capa de pasivación se deposita sobre la capa más externa.

20 Se prefiere un método de la presente invención, en el que en la etapa (iii) el ánodo se selecciona del grupo que consiste en ánodos revestidos de óxido de metal mixto, ánodos de grafito y ánodos de acero, lo más preferentemente ánodos revestidos de óxido de metal mixto. En particular, se prefieren los ánodos insolubles tales como los ánodos revestidos de óxido de metal mixto. Según experimentos propios, en el método de la presente invención, los ánodos revestidos de óxido de metal mixto exhiben una velocidad comparativamente baja de oxidación anódica de cromo trivalente a cromo hexavalente no deseado. Preferentemente, el método de la presente invención se lleva a cabo de tal manera que la cantidad total de cromo hexavalente en la disolución de pasivación
25 ácida acuosa (si se forma anódicamente en la etapa (iii)) permanece por debajo del nivel de detección mientras se lleva a cabo el método de la presente invención (para detectar cromo hexavalente, véase el texto anterior). Esto se puede conseguir usando dichos ánodos revestidos de óxido de metal mixto. Los ánodos revestidos de óxido de metal mixto preferidos comprenden uno o más de un óxido seleccionado del grupo que consiste en óxido de titanio, óxido de iridio, óxido de rutenio y óxido de platino.

30 La corriente eléctrica en la etapa (iii) es preferentemente una corriente continua, más preferentemente no incluye pulsos. Sin embargo, esta corriente, así como la cantidad total de iones cromo trivalente en la disolución de pasivación no es suficiente para depositar cromo metálico en la etapa (iii) sobre la capa más externa. Esto quiere decir que la capa de pasivación no es una capa de cromo metálico adicional, sino una capa de compuestos que contienen cromo trivalente.

35 Se prefiere un método de la presente invención, en el que en la etapa (iii) la densidad de corriente catódica de la corriente eléctrica está en el intervalo de 0.1 a 8 A/dm², preferentemente de 0.1 a 5 A/dm², más preferentemente de 0.2 a 3 A/dm², lo más preferentemente 0.3 a 2 A/dm². Si la densidad de corriente está significativamente por debajo de 0.1 A/dm², no se obtiene un efecto de pasivación suficiente. Si la densidad de la corriente excede significativamente de 8 A/dm², a veces se observan cambios no deseados en el aspecto óptico de la capa más externa, como manchas y borrosidades, que están acompañadas de un efecto de pasivación insuficiente.

40 Se prefiere un método de la presente invención, en el que en la etapa (iii) se hace pasar la corriente eléctrica durante 10 a 300 segundos, preferentemente de 10 a 240 segundos, más preferentemente de 15 a 120 segundos, lo más preferentemente de 20 a 60 segundos. Si el periodo de tiempo está significativamente por debajo de 10 segundos, no se obtiene un efecto de pasivación suficiente. Si el periodo de tiempo excede significativamente de 300 segundos, se observan cambios no deseados en el aspecto óptico de la capa más externa, tales como manchas
45 y borrosidades, en algunos casos.

Se prefiere un método de la presente invención, en el que en la etapa (iii) la temperatura de la disolución de pasivación está en el intervalo de 20°C a 40°C, preferentemente de 20°C a 30°C. Si la temperatura excede significativamente de 40°C, a veces se observan cambios no deseados en el aspecto óptico de la capa más externa, tales como manchas y borrosidades, que están acompañados de un efecto de pasivación insuficiente.

50 En el método de la presente invención (como se describe anteriormente, preferentemente como se describe que es preferido) se prefiere que en la etapa (iii) la capa de pasivación se deposite en una sola etapa sin interrupción.

Preferentemente, la capa de pasivación obtenida después de la etapa (iii) tiene un grosor máximo de capa de 4 nm o menos, más preferentemente de 3 nm o menos, lo más preferentemente de 2 nm o menos.

55 Según experimentos propios, la capa de pasivación depositada en la etapa (iii) comprende típicamente los elementos cromo, carbono, oxígeno y fósforo. De este modo, la capa de pasivación es una capa de pasivación que contiene fósforo, que contiene preferentemente fósforo en una cantidad total de 40% de átomos o menos, basado en

la cantidad total de átomos en la capa de pasivación, más preferentemente de 30% de átomos o menos, incluso más preferentemente de 20% de átomos o menos, lo más preferentemente de 10% de átomos o menos. Las palabras "o menos" no incluyen cero, es decir, en cada caso, está presente el fósforo.

La invención se explica adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

5 **Ejemplos**

Se usaron sustratos base ABS de idéntico tamaño y cada uno con una pila de capas en su superficie en todos los ejemplos, la pila de capas que comprende una capa de cobre, una capa de níquel semibrillante, una capa de níquel brillante, una capa de níquel que contiene partículas no conductoras ("capa de níquel microporoso"), y una capa de cromo brillante como la capa más externa. De este modo, se proporcionó un sustrato como se define en la etapa (i) del método de la presente invención.

Si se llevó a cabo una etapa de pasivación, se utilizaron ánodos revestidos de óxido de metal mixto idénticos e insolubles en todos los ejemplos respectivos.

Para evaluar la resistencia a la corrosión, en cada ejemplo, se llevaron a cabo ensayos de niebla salina neutra (ensayo de NSS) según la norma ISO 9227 con periodos de tiempo variables. Los periodos de tiempo típicos son, por ejemplo, 240, 480 y 720 horas. Los resultados para los respectivos periodos de tiempo se resumen en la Tabla 1 en el texto a continuación.

Antes y después de cada ensayo de NSS, el aspecto óptico de la capa más externa se inspeccionó visual y sistemáticamente.

Después de cada ensayo de NSS, los sustratos se lavaron con agua, se secaron y se inspeccionaron visualmente para determinar/cuantificar el cambio del aspecto óptico (expresado como un área de defectos determinada por medio de una placa de calibre). Si no se observaba ningún cambio en el aspecto óptico (incluyendo un cambio en el aspecto óptico en hasta el 0.1% de toda la superficie de la capa más externa), se consideraba un ensayo como "pasado". En contraste, si se observó un cambio en el aspecto óptico en más del 0.1% de la superficie total de la capa más externa, el ensayo se consideró "fallido".

25 Ejemplo 1 (comparativo):

Un sustrato como se define anteriormente se sometió al ensayo de NSS mencionado anteriormente. No se llevó a cabo ningún pretratamiento ni contacto con una disolución de pasivación como se define, por ejemplo, en la etapa (iii) del método de la presente invención.

Ejemplo 2 (comparativo):

30 Pretratamiento (es decir, inmersión sin una corriente eléctrica antes del tratamiento de pasivación): no se llevó a cabo pretratamiento

Etapa de pasivación (es decir, incluyendo una corriente eléctrica):

Disolución de pasivación (no según la invención):

5 g/l de Cr^{3+} , 28.5 g/l de PO_4^{3-} , 10 g/l de oxalato

35 Temperatura: 25°C, pH: 3.5

corriente eléctrica: 1 A/dm² durante 30 segundos, siendo el sustrato el cátodo

La disolución de pasivación se preparó disolviendo fosfato de cromo (III) y ácido oxálico con subsecuente mezcla durante 3 horas a 80°C y un ajuste final del pH con hidróxido de sodio.

El aspecto óptico de la capa más externa no cambió debido al tratamiento de pasivación.

40 El ejemplo 2 se basa en los documentos JP 2009-235456 A y JP 2010-209456 A, respectivamente. Nuestros resultados obtenidos para el Ejemplo 2 confirman los resultados descritos en JP-2009 y JP-2010.

Ejemplo 3 (comparativo):

Pretratamiento (es decir, inmersión sin corriente eléctrica antes del tratamiento de pasivación):

Disolución acuosa de tratamiento de inmersión:

45 10 g/l de Cr^{3+} , 80 g/l de PO_4^{3-} , 15 g/l de ácido málico

Temperatura: 25°C, pH: 1.3

inmersión durante 10 segundos

Etapa de pasivación (es decir, incluyendo una corriente eléctrica):

idéntica al Ejemplo 2

El aspecto óptico de la capa más externa pretratada no cambió debido al tratamiento de pasivación.

5 El Ejemplo 3 se basa en el documento JP 2010-209456 A. Nuestros resultados obtenidos para el Ejemplo 3 confirman los resultados descritos en JP-2010, en particular de la "Realización 14" en JP-2010.

Ejemplo 4 (comparativo):

Tratamiento previo (es decir, inmersión sin una corriente eléctrica antes del tratamiento de pasivación):

no se llevó a cabo pretratamiento

10 Etapa de pasivación (es decir, incluyendo una corriente eléctrica):

Disolución de pasivación (no según la invención):

4.4 g/l de Cr^{3+} , 9.9 g/l de PO_4^{3-} , 9.7 g/l de oxalato

Temperatura: 25°C, pH: 3.5

corriente eléctrica: 1 A/dm² durante 30 segundos, siendo el sustrato el cátodo

15 La disolución de pasivación se preparó disolviendo fosfato de cromo (III) y oxalato de cromo (III) con subsecuente mezcla durante 3 horas a 80°C y un ajuste del pH final con hidróxido de sodio.

El aspecto óptico de la capa más externa no cambió debido al tratamiento de pasivación.

Ejemplo 5 (comparativo):

Pretratamiento (es decir, inmersión sin una corriente eléctrica antes del tratamiento de pasivación):

20 idéntico al Ejemplo 3

Etapa de pasivación (es decir, incluyendo una corriente eléctrica):

idéntica al Ejemplo 4

El aspecto óptico de la capa más externa pretratada no cambió debido al tratamiento de pasivación.

Ejemplo 6 (comparativo):

25 Pretratamiento (es decir, inmersión sin una corriente eléctrica antes del tratamiento de pasivación):

idéntico al Ejemplo 3

Etapa de pasivación (es decir, incluyendo una corriente eléctrica):

Disolución de pasivación (no según la invención):

5 g/l de Cr^{3+} , 13 g/l de PO_4^{3-} , 10 g/l de oxalato, 13 g/l de SO_4^{2-} .

30 Temperatura: 25°C, pH: 3.5

Corriente eléctrica: 0.2 A/dm² durante 30 segundos, siendo el sustrato el cátodo.

El aspecto óptico de la capa más externa pretratada se volvió ligeramente más oscuro debido al tratamiento de pasivación.

35 La disolución de pasivación se preparó disolviendo crometano (sulfato básico de cromo), ácido fosfórico y ácido oxálico, mezclando subsecuentemente durante 3 horas a 80°C y un ajuste del pH final con hidróxido de sodio.

Ejemplo 7 (según la invención):

Pretratamiento (es decir, inmersión sin una corriente eléctrica antes del tratamiento de pasivación):

no se llevó a cabo pretratamiento

Etapa de pasivación (es decir, incluyendo una corriente eléctrica):

Disolución de pasivación (según la invención):

4.9 g/l de Cr^{3+} , 9.5 g/l de PO_4^{3-} , 7.5 g/l de oxalato

Temperatura: 25°C, pH: 3.5

5 corriente eléctrica: 1 A/dm² durante 30 segundos, siendo el sustrato el cátodo

La disolución de pasivación (como se define en la etapa (ii) del método de la presente invención) se preparó mediante la reducción de CrO_3 con H_2O_2 y la subsecuente adición de ácido oxálico y un ajuste del pH final con hidróxido de sodio.

El aspecto óptico de la capa más externa no cambió debido al tratamiento de pasivación.

10 Ejemplo 8 (según la invención):

Pretratamiento (es decir, inmersión sin una corriente eléctrica antes del tratamiento de pasivación):

idéntico al Ejemplo 3

Etapa de pasivación (es decir, incluyendo una corriente eléctrica):

idéntico al Ejemplo 7

15 El aspecto óptico de la capa más externa no cambió debido al tratamiento de pasivación.

Ejemplo 9 (según la invención):

Pretratamiento (es decir, inmersión sin una corriente eléctrica antes del tratamiento de pasivación): no se llevó a cabo pretratamiento

Etapa de pasivación (es decir, incluyendo una corriente eléctrica):

20 Disolución de pasivación (según la invención):

4.9 g/l de Cr^{3+} , 47 g/l de PO_4^{3-} , 7.5 g/l de oxalato

Temperatura: 25°C, pH: 3.5

corriente eléctrica: 1 A/dm² durante 30 segundos, siendo el sustrato el cátodo

25 La disolución de pasivación (como se define en la etapa (ii) del método de la presente invención) se preparó mediante la reducción de CrO_3 con H_2O_2 y la subsecuente adición de ácido oxálico y un ajuste del pH final con hidróxido de sodio.

El aspecto óptico de la capa más externa no cambió debido al tratamiento de pasivación.

Ejemplo 10 (según la invención):

Pretratamiento (es decir, inmersión sin una corriente eléctrica antes del tratamiento de pasivación):

30 idéntico al Ejemplo 3

Etapa de pasivación (es decir, incluyendo una corriente eléctrica):

idéntica al Ejemplo 9

El aspecto óptico de la capa más externa no cambió debido al tratamiento de pasivación.

En la Tabla 1 se resumen todos los resultados experimentales.

35

Tabla 1. Resumen de resultados experimentales

| Ejemplo | Duración del ensayo de NSS [horas] | Área de defectos [%] | Pasó el ensayo |
|---------|------------------------------------|----------------------|----------------|
| 1 | 240 | de 5 a 10 | NO |
| 2 | 240 | de 1 a 2.5 | NO |
| 3 | 240 | <0.1 | SI |
| | 480 | de 0.25 a 0.5 | NO |
| 4 | 240 | de 2.5 a 5 | NO |
| 5 | 240 | de 2.5 a 5 | NO |
| 6 | 240 | de 10 a 25 | NO |
| 7 | 240 | <0.1 | SI |
| | 480 | <0.1 | SI |
| | 720 | <0.1 | SI |
| | 1008 | <0.1 | SI |
| 8 | 240 | <0.1 | SI |
| | 480 | <0.1 | SI |
| | 720 | <0.1 | SI |
| | 1008 | <0.1 | SI |
| 9 | 240 | <0.1 | SI |
| | 480 | <0.1 | SI |
| | 720 | <0.1 | SI |
| 10 | 240 | <0.1 | SI |
| | 480 | <0.1 | SI |
| | 720 | <0.1 | SI |

5 Según experimentos propios, la resistencia a la corrosión en los ensayos de niebla salina neutra se incrementa significativamente utilizando el método de la presente invención en comparación con los métodos conocidos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para pasivar electrolíticamente una capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa para incrementar la resistencia a la corrosión de la misma, comprendiendo el método las etapas de
- 5 (i) proporcionar un sustrato que comprende dicha capa de aleación de cromo más externa o de cromo más externa,
- (ii) proporcionar o preparar una disolución de pasivación ácida acuosa, comprendiendo la disolución
- iones cromo trivalente,
 - iones fosfato,
 - un o más de un anión de resto ácido orgánico,
- 10 (iii) poner en contacto el sustrato con la disolución de pasivación y hacer pasar una corriente eléctrica entre el sustrato como cátodo y un ánodo en la disolución de pasivación tal que se deposite una capa de pasivación sobre la capa más externa,
- en el que
- 15 en la disolución de pasivación dichos iones cromo trivalente se obtienen reduciendo químicamente cromo hexavalente en presencia de ácido fosfórico por medio de por lo menos un agente reductor seleccionado del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno y agentes reductores orgánicos,
- con la condición de que durante o después de la reducción química el un o más de un anión de resto ácido orgánico esté presente por primera vez en la disolución de pasivación.
2. El método de la reivindicación 1, en el que en la etapa (i) la capa más externa
- 20 (a) está directamente sobre una superficie de un sustrato base para formar el sustrato como se define en la etapa (i), o
- (b) es una capa de una pila de capas, estando la pila de capas sobre una superficie de un sustrato base y comprendiendo preferentemente una o más de una capa seleccionada del grupo que consiste en capa de níquel, capa de aleación de níquel, capa de cobre, capa de aleación de cobre, y capa de semilla de metal noble.
- 25 3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la capa más externa tiene un grosor máximo de capa de 500 nm o menos, preferentemente 400 nm o menos.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en el que en la etapa (i) la capa más externa se obtiene de iones cromo trivalente depositados electrolíticamente.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (i) la capa de aleación de cromo más externa comprende una cantidad total de cromo de 45% de átomos o más, basada en la cantidad total de átomos en la capa de aleación de cromo más externa, preferentemente 60% de átomos o más, más preferentemente 75% de átomos o más.
- 30 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en el que el un o más de un anión de resto ácido orgánico en la disolución de pasivación ácida acuosa es
- 35 - seleccionado del grupo que consiste en aniones de resto ácido orgánico que tienen un resto carboxílico, aniones de resto ácido carboxílico que tienen dos restos carboxílicos, y aniones de resto ácido carboxílico que tienen tres restos carboxílicos,
- seleccionado preferentemente del grupo que consiste en aniones de resto ácido carboxílico que tienen dos restos carboxílicos,
- 40 - más preferentemente aniones de ácidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico y ácido tartárico,
- lo más preferentemente oxalato.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en el que la disolución de pasivación ácida acuosa no contiene ácido bórico, preferentemente no contiene compuestos que contienen boro.
- 45 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en el que la disolución de pasivación ácida acuosa no contiene tiocianato, preferentemente no contiene compuestos que contienen azufre que comprenden un átomo de azufre que tiene un estado de oxidación por debajo de +6.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en el que la reducción química se lleva a cabo y se inicia en presencia de ácido fosfórico y se inicia en ausencia del un o más de un anión de resto ácido orgánico, estando presente dicho un o más de un anión de resto ácido orgánico por primera vez después del inicio de la reducción química,
- 5 preferentemente después de que por lo menos el 90%, más preferentemente después de que por lo menos el 95%, lo más preferentemente después de que por lo menos el 99% del cromo hexavalente se reduce químicamente, basado en la cantidad molar total de cromo hexavalente en la disolución de pasivación al inicio de la reducción química.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en el que dichos iones cromo trivalente se obtienen reduciendo químicamente trióxido de cromo.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en el que por lo menos un agente reductor es o por lo menos comprende peróxido de hidrógeno, preferentemente con la condición de que el peróxido de hidrógeno sea el agente reductor primario si se obtienen iones cromo trivalente por medio de más de un agente reductor.
- 15 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en el que el un o más de un anión de resto ácido orgánico se obtiene de ácidos orgánicos correspondientes, preferentemente obtenidos de ácidos carboxílicos, más preferentemente obtenidos de ácidos carboxílicos que comprenden por lo menos ácido oxálico.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en el que
- la disolución de pasivación ácida acuosa comprende oxalato, y
- 20 la reducción química se lleva a cabo y se inicia en presencia de ácido fosfórico y se inicia en ausencia de oxalato, estando presente el oxalato por primera vez después del inicio de la reducción química, preferentemente después de que por lo menos el 90%, más preferentemente después de que por lo menos el 95%, lo más preferentemente después de que por lo menos el 99% del cromo hexavalente se reduce químicamente, basado en la cantidad molar total de cromo hexavalente en la disolución de pasivación al inicio de la reducción química.
- 25 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente, en el que en la etapa (iii) la densidad de corriente catódica de la corriente eléctrica está en el intervalo de 0.1 a 8 A/dm², preferentemente de 0.1 a 5 A/dm², más preferentemente de 0.2 a 3 A/dm², lo más preferentemente de 0.3 a 2 A/dm².