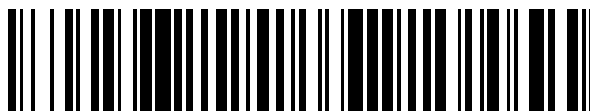


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 408**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)

C25D 5/14 (2006.01)

C25D 15/00 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2015** **E 15186917 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019** **EP 3147389**

54 Título: **Sistema de protección multicorrosión para piezas decorativas que presentan un acabado de cromo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.11.2019

73 Titular/es:

MACDERMID ENTHONE GMBH (50.0%)

Elisabeth-Selbert-Straße 4

40764 Langenfeld, DE y

VOLKSWAGEN AKTIENGESELLSCHAFT (50.0%)

72 Inventor/es:

KÖNIGSHOFEN, ANDREAS y

KIEFER, RONNY

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 729 408 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

Sistema de protección multicorrosión para piezas decorativas que presentan un acabado de cromo

5 La presente invención se refiere a un sistema de protección contra la corrosión para piezas decorativas que presentan un acabado cromado, especialmente para piezas exteriores de automóviles. Además, la presente invención se refiere a un método para la producción de un sistema de protección contra la corrosión en superficies metálicas.

10 La protección contra la corrosión de las superficies metálicas, como p. ej., superficies de acero, superficies de estaño, superficies de cobre, superficies de aluminio, zinc o aleaciones de zinc son de gran interés comercial en diversas industrias, como p. ej., industrias de la construcción, marina, automotriz y aeronáutica.

15 Es bien conocido en la técnica que la tecnología de superficies proporciona una superficie metálica de piezas exteriores con algún tipo de protección contra la corrosión. Existen muchas técnicas establecidas que proporcionan un rendimiento satisfactorio de protección contra la corrosión, como p. ej., capas protectoras de níquel y cromo derivadas de baños de recubrimiento electrolítico. En los tiempos modernos, la protección contra la corrosión comprende generalmente más de una capa de níquel además de una capa de cromo final.

20 Por ejemplo, una técnica ampliamente conocida para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas, especialmente para piezas exteriores de automóviles, es la protección de la superficie por un sistema anticorrosión de capas de níquel/cromo. Tales sistemas de capa de níquel y cromo son conocidos en la técnica durante mucho tiempo. Por ejemplo, el documento US 3.471.271 describe la electrodeposición de una placa de níquel-cromo resistente a la corrosión microfisurada que comprende al menos tres capas sucesivas, incluyendo un recubrimiento electrolítico de níquel subyacente, un recubrimiento electrolítico de deposición de níquel suprayacente, y una capa superior de cromo brillante. Se logra una buena resistencia a la corrosión al usar al menos un aminoácido en el baño de electrolitos para la capa intermedia fina de deposición de níquel, posiblemente en combinación con la dispersión de ciertos polvos insolubles en baño en un baño de deposición con un alto contenido de cloruro y níquel. Por lo tanto, se obtiene una capa de níquel con microporos o microfisuras que dispersan la corriente de corrosión a través de la superficie y disminuyen la velocidad de corrosión. Tales capas también se denominan capas discontinuas.

25 Asimismo el documento US 2012/0164479 A1 desvela un sistema de capa de níquel y cromo para proporcionar superficies metálicas con un sistema de capa que inhibe la corrosión que comprende una capa de níquel discontinua. Aquí, la capa de níquel derivada del electrolito de níquel del título es microporosa, en la que las partículas inorgánicas se incorporan en los microporos de la capa de níquel. Además, se incluye una sal de ácido orgánico en el baño de electrolito de níquel para lograr microporos o microfisuras en el níquel electrodepositado incluso sin la adición de sólidos inorgánicos.

30 Sin embargo, los sistemas decorativos de capa de protección contra la corrosión de cromo y níquel descritos en los documentos citados están basados en un cromado a partir de electrolitos de cromo hexavalente. Esto se debe a que solo con las capas de cromo recubiertas electrolíticamente a partir de soluciones de cromo hexavalente, los sistemas de capa pueden pasar las pruebas de corrosión utilizadas en la industria del automóvil (es decir, la prueba CASS (rociado de sal de ácido acético acelerada con cobre) con hasta 96 h y la prueba NSS (rociado de sal neutra) hasta 480 h). En ambas pruebas, el cloruro de sodio es usado como sustancia corrosiva y solo los sistemas con capas de cromo recubiertas electrolíticamente a partir de soluciones de recubrimiento electrolítico hexavalente muestran suficiente estabilidad a la corrosión.

35 El ingrediente principal en las soluciones de recubrimiento electrolítico de cromo hexavalente es el trióxido de cromo (ácido crómico). El trióxido de cromo contiene aproximadamente un 52 % de cromo hexavalente. El estado de oxidación hexavalente es la forma más tóxica del que le ha llevado a ser identificado internacionalmente como uno de los pocos productos químicos tóxicos de "alta prioridad" para una reducción voluntaria. El cromo hexavalente es un carcinógeno humano conocido y está catalogado como un contaminante peligroso del aire. Debido a la baja eficiencia del cátodo y a la alta viscosidad de la solución, el hidrógeno y el oxígeno se producen durante el procedimiento de recubrimiento electrolítico, formando una niebla de agua y cromo hexavalente arrastrado. Esta niebla está regulada y se somete a estrictos estándares de emisión. Además de la directiva "REACH" de la UE que clasifica el cromo hexavalente como un producto químico peligroso, la UE ha adoptado la "Directiva sobre vehículos al final de su vida útil", en la que el cromo hexavalente se identifica en la Directiva como uno de los materiales peligrosos utilizados en la fabricación de vehículos. Como tal, generalmente está prohibido su uso en la fabricación de vehículos en los estados de la Unión Europea y ha estado vigente desde el 1 de julio de 2003.

40 De ese modo, las alternativas para el uso del cromo hexavalente han tenido una demanda creciente por parte de la industria desde hace algunos años.

45 En algunas aplicaciones y en ciertos espesores, el recubrimiento electrolítico de cromo trivalente puede reemplazar al cromo hexavalente. En general, la tasa de recubrimiento electrolítico de cromo trivalente y la dureza de la deposición son similares al recubrimiento electrolítico de cromo hexavalente. El recubrimiento electrolítico de cromo

trivalente se ha convertido en una alternativa cada vez más popular para el recubrimiento electrolítico hexavalente en la industria del acabado de metales por diversas razones, entre las que se incluyen el aumento de la eficiencia del cátodo y el poder de deposición además de la menor toxicidad. La concentración total metálica de cromo en una solución de cromo trivalente suele ser significativamente más baja que la de una solución de recubrimiento electrolítico hexavalente. Esta reducción en la concentración de metal y la menor viscosidad de la solución lleva a un menor arrastre y tratamiento de aguas residuales. Los baños de cromo trivalente, como resultado de su excelente poder de deposición, también producen menos rechazos y permiten mayores densidades de rack en comparación con el cromo hexavalente.

En términos de estabilidad a la corrosión, las capas de cromo resultantes de las soluciones de recubrimiento electrolítico de cromo trivalente en combinación con las capas de níquel discontinuas que figuran a continuación muestran una buena estabilidad a la corrosión contra el cloruro de calcio como sustancia corrosiva mientras que las capas de cromo que resultan de las soluciones de cromo hexavalente no lo hacen.

Si bien el recubrimiento electrolítico de cromo trivalente tiene varias ventajas, el recubrimiento electrolítico también tiene inconvenientes. Como se ha mencionado anteriormente, solo los sistemas de protección contra la corrosión, incluyendo las capas de níquel discontinuas y las capas de cromo recubiertas electrolíticamente a partir de soluciones de recubrimiento electrolítico de cromo hexavalente, son capaces de pasar las pruebas de rociado de sal CASS y NSS, mientras que las recubiertas electrolíticamente a partir de cromo trivalente no lo hacen. En la actualidad, este inconveniente se supera pasivando las capas de cromo de las soluciones de cromo trivalente con tratamiento posterior de cromo hexavalente. Como tal, las áreas libres de níquel se pasivan posteriormente y la capa de cromo en sí está provista de una capa de óxido de pasivación más gruesa. No obstante, aunque se ha reducido la cantidad total de cromo hexavalente utilizado en el recubrimiento electrolítico de protección contra la corrosión, todavía no es posible evitar por completo las soluciones de cromo hexavalente.

Además, todos los sistemas de protección contra la corrosión, incluyendo las capas de níquel discontinuas y las posteriores capas de cromo, son propensos a mostrar una resistencia reducida contra la corrosión promovida por el polvo de freno.

Adicionalmente, el documento US 4 610 763 A desvela un revestimiento sobre un sustrato, p. ej., acero suave que proporciona resistencia contra una alta corrosión que consiste en un primer revestimiento de níquel sobre el cual se electrodeposita una aleación que consiste en 51 a 75 % de cromo, 5 a 15 % de níquel y/o cobalto y el resto de hierro.

TREMMELE *et al.* Methods to improve the corrosion performance of microporous Nickel deposits, Plating and Surface Finishing, American Electroplaters Society, Inc. East Orange, US, 1 de octubre de 1996, Vol. 83, N.º 10, páginas 24-27, describen la formación de microporos de deposiciones de níquel.

El documento US 6 099 624 A desvela aleaciones de fósforo y níquel que se pueden electrodepositar a partir de una solución ácida acuosa que contiene sulfonato de níquel y alcano y ácido de fósforo.

El documento JP H06 240490 A desvela el recubrimiento electrolítico con una aleación de Ni-P que contiene 8-15 % en peso de P para formar un sustrato con un espesor de 5-20 µm y luego el mismo recubrimiento electrolítico de Cr.

El documento JP H08 100273 A desvela la formación de una capa de sustrato metálico sobre una base conductora mediante recubrimiento electrolítico, luego llevar a cabo un recubrimiento electrolítico en un electrolito preparado mediante la adición de una partícula fina inerte no metálica a un baño de recubrimiento electrolítico de una aleación de níquel-fósforo que contiene una fuente de níquel, una fuente de fósforo y un tensioactivo aniónico o no iónico para formar una capa de recubrimiento electrolítico de una aleación de níquel-fósforo dispersa de partículas finas inertes no metálicas en un espesor de 0,15-20 µm de espesor, y acto seguido un recubrimiento electrolítico de cromo se forma en ello con un espesor de 0,01-0,5 µm para producir el producto cromado microporoso.

ALTMAYER, Frank, ELV, WEE, RoHS y Hex-Chrome Testing, 1 de agosto de 2006, recuperado de Internet, URL: <https://www.pfonline.com/articles/elv-wee-rohs-and-hex-chrome-testing> [recuperado el 09-04-2018] revelan que la deposición de cromo negro puede contener más de 2.000 ppm de cromo hexavalente atrapado en el revestimiento metálico.

Entre otros aspectos, es por lo tanto un objetivo de la invención proporcionar un sistema de protección contra la corrosión que comprende capas de níquel discontinuas y cromo, especialmente en superficies de sustrato metálico para piezas exteriores de automóviles, que incluye una capa final de cromo fabricada a partir de un baño de electrolitos de cromo trivalente y que muestra una resistencia mejorada contra la sal de descongelación, así como contra la sal de cloruro de calcio. Además, la resistencia a la corrosión contra la corrosión promovida por el polvo de freno debe ser mejorada. Además, un aspecto de la invención es proporcionar un método para la producción de dicho sistema de protección contra la corrosión.

Sorprendentemente, se halló que el de la invención con respecto a la composición se consigue mediante un sistema de capas de protección contra la corrosión de acuerdo con la reivindicación independiente 1.

Por medio de la reivindicación independiente 1, se proporciona un sistema de capas de protección contra la corrosión, comprendiendo dicho sistema de capas como las dos capas más superiores:

- a) una capa de níquel-fósforo discontinua depositada por recubrimiento electrolítico y
- b) una capa de cromo recubierta electrolíticamente a partir de una solución electrolítica de cromo trivalente depositada por recubrimiento electrolítico, en el que dicha capa de níquel-fósforo discontinua comprende fósforo en una cantidad comprendida entre 2,0 % en peso y 20,0 % en peso, preferentemente entre 3,0 % en peso y 15,0 % en peso, lo más preferentemente entre 5,0 % en peso y 12,0 % en peso, en el que el peso total de la capa de níquel-fósforo es 100 % en peso, y en el que dicha capa de níquel-fósforo discontinua comprende microporos y/o microfisuras entre 100 y 1000000 microporos por cm² y/o entre 10 y 10000 microfisuras por cm.

El sistema de capas de protección contra la corrosión proporcionado por la invención es capaz de proporcionar, por primera vez, un sistema que muestra suficiente protección contra la corrosión contra la sal de descongelación, así como contra la sal de cloruro de calcio. Además, se mejora la resistencia a la corrosión contra la corrosión promovida por el polvo de freno. Simultáneamente, el sistema permite el uso de soluciones de recubrimiento electrolítico de cromo trivalente sin tener que ser pasivadas, por ejemplo, con una capa de un baño de electrolitos de cromo hexavalente. Como tal, es posible evitar las soluciones peligrosas de cromo hexavalente y proporcionar un sistema que esté totalmente en conformidad con las regulaciones de la UE para la industria del automóvil, como la "Directiva sobre vehículos al final de su vida útil".

Mediante el uso del sistema de capas de la invención es posible combinar la buena resistencia a la corrosión de la capa de níquel-fósforo contra el cloruro de sodio con el poder protector de la capa de cromo del procedimiento de recubrimiento electrolítico trivalente contra las sales de magnesio y calcio. La capa de níquel-fósforo discontinua no se vuelve pasiva en soluciones de sal de calcio y magnesio y, por lo tanto, protege la capa de cromo anterior contra la corrosión.

El sistema de capas de la invención utilizado en el recubrimiento electrolítico de protección contra la corrosión decorativa para automóviles está generalmente recubierto electrolíticamente sobre un sistema de níquel subyacente de dos o, preferentemente, tres capas, que es conocido en la técnica. A menudo, las capas de níquel subyacentes se forman como capas de níquel brillante y capas de níquel semibrillante o como capas de níquel mate satinado y capas de níquel semibrillante.

La capa de níquel-fósforo recubierta electrolíticamente sobre las dos o tres capas de níquel subyacentes en el sistema de acuerdo con la invención, muestra con una corriente anódica de 200-800 mV en solución de cloruro de sodio 1 molar una densidad de corriente de corrosión que es inferior a la mitad de la densidad de corriente de corrosión de níquel brillante. Además, la capa de níquel-fósforo en un sistema de la presente invención no muestra pasivación con una corriente anódica de 200-1.000 mV en una solución de cloruro de calcio con alto contenido de molar.

Es ventajosamente posible con el sistema de capas de la invención lograr una buena protección global contra la corrosión sin ninguna pasivación posterior del cromo del electrolito de cromo trivalente y sin la necesidad de ningún otro post-tratamiento posterior.

De acuerdo con una realización de la invención, la capa de níquel-fósforo discontinua comprende fósforo en una cantidad comprendida entre 2,0 % en peso y 20,0 % en peso, preferentemente entre 3,0 % en peso y 15,0 % en peso, lo más preferentemente entre 5,0 % en peso y 12,0 % en peso, en el que el peso total de la capa de níquel-fósforo es 100 % en peso.

La capa de níquel-fósforo del sistema de la invención con cantidades de fósforo entre 2,0 % en peso y 20,0 % en peso mejora la resistencia a la corrosión causada y promovida por la sal de cloruro de sodio en comparación con los sistemas de capas de níquel microporoso y cromo conocidos de electrolitos trivalentes. Las cantidades más bajas de fósforo en la capa de níquel no brindan la protección contra la corrosión para pasar la prueba CASS y la prueba NSS utilizadas en la industria del automóvil. Mayores cantidades de fósforo en la capa de níquel son inútiles y tampoco muestran la protección contra la corrosión requerida.

De acuerdo la invención, la capa de níquel-fósforo discontinua comprende microporos y/o microfisuras, entre 100 y 1.000.000 microporos por cm² y/o entre 10 y 10.000 microfisuras por cm.

Los microporos y/o microfisuras en la capa de níquel-fósforo de la presente invención conducen a una mayor resistencia a la corrosión del sistema de capas general. La estructura discontinua de la capa de níquel-fósforo causa una estructura discontinua en la capa de cromo recubierta electrolíticamente sobre la capa de níquel mate brillante o satinado. Las microdiscontinuidades a través de la superficie propagan la corriente de corrosión y, por ende, disminuyen la velocidad de corrosión en la capa de níquel mate menos brillante o satinado. La cantidad de

microporos y/o microfisuras por cm² no es crítica pero cuanto mayor sea la cantidad y más uniforme sea la distribución de las microdiscontinuidades, mejor será la resistencia a la corrosión del sistema de capas.

De acuerdo con otra realización de la invención, la capa de níquel-fósforo discontinua comprende sólidos inorgánicos recubiertos electrolíticamente de la solución de electrolitos de níquel.

Los sólidos inorgánicos se pueden seleccionar entre el grupo que comprende talco, caolín, óxidos de aluminio, óxidos de silicio, óxido de titanio, óxido de circonio, carburos y nitruros de silicio, boro y titanio, y mezclas de los mismos.

El uso de sólidos inorgánicos en el electrolito hace que las partículas inorgánicas se incorporen en la capa de níquel-fósforo que da la estructura de microporos y/o microfisuras de la capa. Se forma una capa discontinua que contiene las partículas inorgánicas incorporadas, presumiblemente también en los microporos y/o microfisuras. Como resultado de la incorporación de las partículas inorgánicas en el sistema de capas de la invención, se obtiene una protección muy mejorada contra la corrosión promovida por el polvo de freno.

De acuerdo con otra realización de la invención, la capa de recubierta electrolíticamente de una solución de electrolito de cromo trivalente contiene entre un 50 % en peso y un 98 % en peso de cromo y entre un 2 % en peso y un 50 % en peso de un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en C, N, O, S, P, B, Fe, Ni, Mo, Co, y mezclas de los mismos, en el que el % en peso siempre se agrega al 100 % y se relaciona con el peso total de la capa de cromo recubierta electrolíticamente.

De acuerdo con una realización de la invención, la capa de cromo recubierta electrolíticamente a partir de una solución de electrolitos de cromo trivalente es amorfa, cristalina, microporosa o microfisurada.

La invención se refiere además a un método para la producción de un sistema de capas de protección contra la corrosión en superficies metálicas, comprendiendo dicho método las etapas que consisten en:

- a) proporcionar una superficie metálica para ser protegida por un sistema de capas de protección contra la corrosión,
- b) recubrir electrolíticamente sobre dicha superficie una capa de níquel-fósforo discontinua que comprende sólidos inorgánicos por un procedimiento de recubrimiento electrolítico, en el que dicha capa de níquel-fósforo discontinua comprende microporos y/o microfisuras entre 100 y 1000000 microporos por cm² y/o entre 10 y 10000 microfisuras por cm, y en el que la capa de níquel-fósforo comprende fósforo en una cantidad entre 2,0 % en peso y 20,0 % en peso, en el que el peso total de la capa de níquel-fósforo es 100 %, y
- c) recubrir electrolíticamente en dicha capa de la etapa b) una capa de cromo de una solución de electrolitos de cromo trivalente por un procedimiento de recubrimiento electrolítico.

Mediante el uso del sistema de capas del método de la invención es posible combinar la buena resistencia a la corrosión de la capa de níquel-fósforo contra el cloruro de sodio con el poder protector de la capa de cromo del procedimiento de recubrimiento electrolítico trivalente contra las sales de magnesio y calcio. La capa de níquel-fósforo discontinua no se vuelve pasiva en soluciones de sal de calcio y magnesio y, por lo tanto, protege activamente la capa de cromo anterior contra la corrosión. Esto puede lograrse ventajosamente mediante el uso del método de la invención sin la necesidad de ningún tratamiento posterior de la capa de cromo final, ya sea por pasivación o por cualquier otro medio.

En la etapa a) del método de la invención, el recubrimiento electrolítico contra la corrosión decorativo usado para las piezas exteriores de automóviles generalmente se recubre electrolíticamente sobre un sistema de níquel subyacente de dos o, preferentemente, tres capas, que es ampliamente conocido en la técnica. Así, la superficie a proteger en la etapa a) a este respecto es la capa final de níquel del sistema de níquel subyacente. A menudo, las capas de níquel subyacentes se forman como capas de níquel brillante y capas de níquel semibrillante o como capas de níquel mate satinado y capas de níquel semibrillante sobre la superficie metálica.

En principio, el experto en la materia conoce el recubrimiento electrolítico con electrolitos de níquel, y las medidas habituales del procedimiento de recubrimiento electrolítico con electrolitos de níquel y fósforo también se pueden aplicar a la etapa b) del presente método inventivo. Los compuestos de níquel adecuados incluyen diversas sales de níquel, especialmente cloruro de níquel y sulfato de níquel, así como acetato de níquel. El contenido del compuesto de níquel en el baño de electrolitos de níquel de la etapa b) es preferentemente de 0,5 mol/l a 2,0 mol/l y especialmente preferido de 1,0 mol/l a 1,5 mol/l.

De acuerdo con el método de la invención, la solución de electrolitos de níquel para la etapa b) de recubrimiento electrolítico tiene un aditivo que contiene fósforo en una concentración comprendida entre 0,01 mol/l y 1,0 mol/l, preferentemente entre 0,05 mol/l y 0,25 mol/l.

Como un aditivo que contiene fósforo, cualquier compuesto de fósforo soluble con fósforo en un estado de valencia inferior a +5, se puede usar en la etapa b) del método de la invención. Preferentemente, la solución de electrolitos de níquel para la etapa b) de recubrimiento electrolítico comprende un aditivo que contiene fósforo, un hipofosfito o un

ortofosfito.

En una realización preferida del método de la invención, en el que la solución de electrolitos de níquel para la etapa b) de recubrimiento electrolítico tiene un pH en el intervalo de entre 1,0 y 5,0, preferentemente entre 1,1 y 2,0.

- 5 Ajustando el valor de pH del baño de electrolitos de níquel en la etapa b) es posible controlar la cantidad de fósforo en la capa de níquel-fósforo resultante. Los niveles de pH operacionales más bajos aumentan el contenido de fósforo en la deposición al tiempo que disminuyen la tasa de deposición del recubrimiento electrolítico. Cuando el electrolito tiene un pH entre 1,1 y 2,0, una cantidad de fósforo se co-recubre electrolíticamente en la capa que produce una protección contra la corrosión ventajosa, especialmente contra la corrosión promovida por la sal de sodio. El ajuste del valor de pH de la solución de baño se puede lograr mediante la adición de ácidos o álcalis.
- 10 No obstante, la cantidad de fósforo recubierto electrolíticamente con níquel del baño de electrolitos de níquel también se puede ajustar con la variación de otros parámetros además del valor de pH de la solución del baño como se conoce en la técnica.

- 15 De acuerdo con otra realización del método de la invención, la solución de electrolitos de níquel para la etapa b) de recubrimiento electrolítico comprende partículas inorgánicas insolubles con un diámetro medio (d_{50}) de entre 0,01 μm y 10,0 μm , preferentemente entre 0,3 μm y 3,0 μm .

- 20 El método para medir el diámetro medio de las partículas (d_{50}) que se usa con más frecuencia para el intervalo de diámetro actual es la difracción por láser. Las mediciones deben realizarse de acuerdo con la norma internacional ISO 13320.

- 25 Las partículas inorgánicas insolubles en la solución de electrolitos de níquel para el recubrimiento electrolítico b) se pueden seleccionar preferentemente entre el grupo que consiste en SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , BN, ZrO_2 , talco, caolín o mezclas de los mismos.

- 30 Sin embargo, en general, cualquier partícula insoluble que pueda ser co-depositada en una tensión superficial inferior por ejemplo se puede utilizar en el método de la invención una tensión superficial final del baño de electrolitos de níquel entre 20 y 60 mN/m y preferentemente entre 30 y 50 mN/m.

- La solución de electrolitos de níquel para la etapa b) de recubrimiento electrolítico comprende un tampón de pH, preferentemente ácido bórico, en una concentración entre 0,1 mol/l y 1,0 mol/l, preferentemente entre 0,5 mol/l y 0,8 mol/l.

- 35 En la etapa b), el recubrimiento electrolítico de la capa de níquel y fósforo se puede llevar a cabo con una densidad de corriente de 0,1 a 5,0 A/dm², preferentemente con una densidad de corriente de 1,0 a 2,0 A/dm². Las piezas a recubrir electrolíticamente en la etapa b) se ponen en contacto con el baño de electrolitos de níquel-fósforo a una temperatura de 40 °C a 70 °C, preferentemente de 55 °C a 60 °C.

- 40 La capa resultante de fósforo y níquel se recubre electrolíticamente en una capa de un espesor de 0,1 μm a 5,0 μm , preferentemente en un espesor de 0,5 μm a 2,0 μm .

- En la etapa c) del método de la invención, la capa de cromo se aplica en un espesor preferido de 0,1 μm a 5,0 μm , y preferentemente en un espesor de 0,2 μm a 0,8 μm .

- 45 Con respecto a la etapa c) del método de la invención, los procedimientos de recubrimiento electrolítico son en general conocidos en la técnica. La solución de electrolitos de recubrimiento electrolítico de la etapa c) puede ser un baño a base de sulfato de cromo y/o un baño a base de cloruro de cromo. Las químicas trivalentes utilizan bajas concentraciones de cromo en el baño, generalmente de 5,0 a 25 g/l de cromo trivalente. La etapa c) del procedimiento de cromado puede utilizar pulsos y formas de onda inversa de pulsos para el cromado trivalente. La etapa c) del procedimiento generalmente funciona a temperaturas de 27 °C a 65 °C, por lo que puede ser necesario un poco de calentamiento por encima de la temperatura ambiente. El baño de cromo trivalente se puede operar dentro de un intervalo de pH entre 1,8 y 5,0, preferentemente el valor de pH está entre 2,5 y 4,0. Se pueden usar aditivos para regular el valor de pH del baño, la tensión superficial y para controlar la precipitación de sales de cromo, así como para prevenir la oxidación a cromo hexavalente en la solución. Por ejemplo, un aditivo representado por tiocianato, monocarboxilato y dicarboxilato funciona como un agente complejante de estabilización del baño que permite que el recubrimiento electrolítico sea continuado de manera estable. Un aditivo representado por una sal de amonio, una sal de metal alcalino y una sal de metal alcalinotérreo funciona como una sal conductora de electricidad que permite que la electricidad fluya fácilmente a través del baño de recubrimiento electrolítico para aumentar la eficiencia del recubrimiento electrolítico. Además, un compuesto de boro como el aditivo funciona como un tampón de pH al controlar las fluctuaciones del pH en el baño de recubrimiento electrolítico, y un bromuro tiene la función de suprimir la generación de gas de cloro y la producción de cromo hexavalente en el ánodo.
- 60 Ventajosamente, se tolera el arrastre de iones cloruro y/o sulfato de operaciones anteriores de niquelado en el procedimiento de cromo trivalente. Por el contrario, el arrastre de cloruro y sulfato altera el equilibrio del catalizador en un procedimiento de cromo hexavalente.

- 65

El método de la invención, así como el sistema de capas de protección contra la corrosión de la invención, pueden usarse para proporcionar una protección eficaz contra la corrosión para las piezas exteriores de automóviles.

La invención se explica adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, mientras que la idea inventiva no se limita a estas realizaciones de ninguna manera.

Ejemplo

Tres muestras de una pieza exterior de una guarnición de automóvil están recubiertas electrolíticamente de maneras idénticas. Las piezas de guarniciones están fabricadas de ABS y posteriormente se recubren electrolíticamente con cobre, níquel semibrillante y níquel brillante. Se cumplieron los siguientes requisitos principales para todas las muestras: cobre $\geq 25 \mu\text{m}$, níquel semibrillante $\geq 7,5 \mu\text{m}$, níquel brillante $\geq 7,5 \mu\text{m}$, potencial del níquel semibrillante $\geq 100 \text{ mV}$ más noble que el potencial del níquel brillante.

La muestra 1 (muestra comparativa) está recubierta electrolíticamente con una capa de níquel microporosa ($2,0 \mu\text{m}$ y 50 mV más noble que el níquel brillante) y una capa de cromo ($0,3 \mu\text{m}$) recubierta electrolíticamente a partir de un electrolito de cromo hexavalente. Esta muestra pasa la prueba NSS de 480 h y la prueba CASS de 48 h de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227. PV 1073 describe un método de prueba para la corrosión de cromo inducida por cloruro de calcio (PV 1073-A) y la corrosión de níquel acelerado por polvo de freno (PV 1073-B). La muestra mencionada anteriormente pasa PV 1073-B, pero falla estrepitosamente en PV 1073-A.

La muestra 2 (muestra comparativa) se recubre electrolíticamente con una capa de níquel microporosa ($2,0 \mu\text{m}$ y 50 mV más noble que el níquel brillante), una capa de cromo ($0,3 \mu\text{m}$) recubierta electrolíticamente a partir de un electrolito de cromo trivalente, y luego se pasiva con una solución que contiene cromo hexavalente. Esta muestra pasa la prueba CASS de 48 h y PV 1073-A, pero falla en la prueba NSS de 480 h y PV 1073-B.

La muestra 3 (de acuerdo con la presente invención) está recubierta electrolíticamente con una capa microporosa de níquel-fósforo de acuerdo con la tabla 1 y una capa de cromo recubierta electrolíticamente a partir de un electrolito de cromo trivalente sin ningún tratamiento posterior. Esta muestra pasa la prueba NSS de 480 h, la prueba CASS de 48 h, PV 1073-A y PV 1073-B.

Tabla 1

Tiempo [min]	4	Níquel [mol/l]	1,3
Temperatura [°C]	55	Sulfato [mol/l]	0,75
Densidad de corriente [A/dm^2]	2,0	Acetato [mol/l]	0,5
pH	1,4	Cloruro [mol/l]	0,6
Tensión superficial [mN/m]	45	Ácido bórico [mol/l]	0,75
Espesor [μm]	1,5	Ácido fosfórico [mol/l]	0,1
Fósforo [% en peso]	10,5	Al_2O_3 (d50 $1 \mu\text{m}$) [g/l]	0,1
Microporosidad [poros/ cm^2]	10000	SiO_2 (d50 $2,5 \mu\text{m}$) [g/l]	0,8

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de capas de protección contra la corrosión para superficies metálicas, comprendiendo dicho sistema de capas como las dos capas más superiores:

- a) una capa de níquel-fósforo discontinua depositada por recubrimiento electrolítico y
- b) una capa de cromo recubierta electrolíticamente a partir de una solución de electrolitos de cromo trivalente depositada por recubrimiento electrolítico, **caracterizado por que** dicha capa de níquel-fósforo discontinua comprende fósforo en una cantidad entre el 2,0 % en peso y el 20,0 % en peso, preferentemente entre el 3,0 % en peso y el 15,0 % en peso, lo más preferentemente entre el 5,0 % en peso y el 12,0 % en peso, en donde el peso total de la capa de níquel-fósforo es del 100 % en peso, y en donde dicha capa de níquel-fósforo discontinua comprende microporos y/o microfisuras entre 100 y 1000000 microporos por cm^2 y/o entre 10 y 10000 microfisuras por cm , y en donde dicha capa de níquel-fósforo discontinua comprende sólidos inorgánicos co-recubiertos electrolíticamente a partir de una solución de electrolitos de níquel.

2. El sistema de capas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichos sólidos inorgánicos se seleccionan entre el grupo que comprende talco, caolín, óxidos de aluminio, óxidos de silicio, óxido de titanio, óxido de circonio, carburos y nitruros de silicio, boro y titanio, y mezclas de los mismos.

3. El sistema de capas de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha capa de cromo recubierta electrolíticamente a partir de una solución de electrolitos de cromo trivalente contiene entre el 50 % en peso y el 98 % en peso de cromo y entre el 2 % en peso y el 50 % en peso de un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en C, N, O, S, P, B, Fe, Ni, Mo, Co, y mezclas de los mismos, en donde el % en peso se añade para tener el 100 % y se relaciona con el peso total de la capa de cromo recubierta electrolíticamente.

4. El sistema de capas de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha capa de cromo recubierta electrolíticamente a partir de una solución de electrolitos de cromo trivalente es amorfa, cristalina, microporosa o microfisurada.

5. Un método para la producción de un sistema de capas de protección contra la corrosión en superficies metálicas, comprendiendo dicho método las etapas que consisten en:

- a) proporcionar una superficie metálica para ser protegida por un sistema de capas de protección contra la corrosión,
- b) recubrir electrolíticamente sobre dicha superficie una capa de níquel-fósforo discontinua que comprende sólidos inorgánicos por un procedimiento de recubrimiento electrolítico, en el que dicha capa de níquel-fósforo discontinua comprende microporos y/o microfisuras entre 100 y 1000000 microporos por cm^2 y/o entre 10 y 10000 microfisuras por cm , y en el que la capa de níquel-fósforo comprende fósforo en una cantidad entre el 2,0 % en peso y el 20,0 % en peso, donde el peso total de la capa de níquel-fósforo es del 100 % en peso, y
- c) recubrir electrolíticamente en dicha capa de la etapa b) una capa de cromo a partir de una solución de electrolitos de cromo trivalente mediante un procedimiento de recubrimiento electrolítico.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la solución de electrolitos de níquel para la etapa b) de recubrimiento electrolítico tiene un pH en el intervalo entre 1,0 y 5,0, preferentemente entre 1,1 y 2,0.

7. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, en el que la solución de electrolitos de níquel para la etapa b) de recubrimiento electrolítico tiene un aditivo que contiene fósforo en una concentración de entre 0,01 mol/l y 1,0 mol/l, preferentemente de entre 0,05 mol/l y 0,25 mol/l.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el aditivo que contiene fósforo es un hipofosfito o un ortofosfito.

9. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 8, en el que la solución de electrolitos de níquel para la etapa b) de recubrimiento electrolítico comprende partículas inorgánicas insolubles con un diámetro medio (d_{50}) de entre 0,01 μm y 10,0 μm , preferentemente entre 0,3 μm y 3,0 μm .

10. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que las partículas inorgánicas insolubles en la solución de electrolitos de níquel para la etapa b) de recubrimiento electrolítico se seleccionan entre el grupo que consiste en SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , BN, ZrO_2 , talco, caolín o mezclas de los mismos.

11. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 10, en el que la solución de electrolitos de níquel para la etapa b) de recubrimiento electrolítico comprende un tampón de pH, preferentemente ácido bórico, en una concentración de entre 0,1 mol/l y 1,0 mol/l, preferentemente de entre 0,5 mol/l y 0,8 mol/l.

12. Uso de un sistema de capas de protección contra la corrosión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o

de un sistema de capas de protección contra la corrosión producido de acuerdo con el método de una de las reivindicaciones 5 a 11 para piezas exteriores de automóviles.