

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 802**

51 Int. Cl.:

C25D 7/06 (2006.01)

C25D 9/10 (2006.01)

C25D 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2015 PCT/EP2015/061332**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15177314**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2015 E 15726900 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3146092**

54 Título: **Método para enchapar una tira de metal en movimiento**

30 Prioridad:

21.05.2014 EP 14169312

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

20.02.2020

73 Titular/es:

**TATA STEEL IJMUIDEN B.V. (100.0%)
Wenckebachstraat 1
1951 JZ Velsen-Noord, NL**

72 Inventor/es:

**WIJENBERG, JACQUES HUBERT OLGA JOSEPH y
LINK, JEROEN MARTIJN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 743 802 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para enchapar una tira de metal en movimiento

5 Esta invención se refiere a un método para producir un sustrato de acero revestido en una línea continua de enchapado de alta velocidad. Mediante el uso de dicho método, puede producirse una tira de metal revestida.

10 La galvanoplastia o el enchapado (en resumen) es un proceso que usa corriente eléctrica para reducir los cationes metálicos disueltos de manera que formen un revestimiento metálico coherente en un electrodo. La galvanoplastia o electrodeposición se usa principalmente para cambiar las propiedades de la superficie de un objeto (por ejemplo, resistencia a la abrasión y al desgaste, protección contra la corrosión, lubricidad, cualidades estéticas, etc.). La pieza que va a enchaparse es el cátodo en el circuito. Por lo general, el ánodo se hace del metal que va a enchaparse en la pieza. Ambos componentes se sumergen en una solución llamada electrolito que contiene una o más sales metálicas disueltas, así como también otros iones que permiten el flujo de electricidad. Una fuente de alimentación suministra una corriente
15 continua al ánodo, lo que oxida los átomos metálicos que lo componen y permite que se disuelvan en la solución. En el cátodo, los iones metálicos disueltos en la solución electrolítica se reducen en la interfaz entre la solución y el cátodo, de manera que se "enchapan" sobre el cátodo. La velocidad a la que se disuelve el ánodo es igual a la velocidad a la que se enchapa el cátodo, con relación a la corriente que fluye a través del circuito. De esta manera, los iones en el baño de electrolitos se reponen continuamente por el ánodo.

20 Otros procesos de galvanoplastia pueden usar un ánodo no consumible tal como plomo o carbono. En estas técnicas, los iones del metal que va enchaparse deben reponerse en el baño a medida que se extraen de la solución.

25 El cromado es una técnica de galvanoplastia de una capa fina de cromo sobre un objeto metálico. La capa de cromo puede ser decorativa, proporcionar resistencia a la corrosión, o aumentar la dureza de la superficie.

30 Tradicionalmente, la electrodeposición de cromo se lograba al hacer pasar una corriente eléctrica a través de una solución electrolítica que contenía cromo hexavalente (Cr(VI)). Sin embargo, el uso de soluciones electrolíticas de Cr(VI) es problemático en vista de la naturaleza tóxica y cancerígena de los compuestos de Cr(VI). Por lo tanto, la investigación en los últimos años se ha centrado en encontrar alternativas adecuadas a los electrolitos basados en Cr(VI). Una alternativa es proporcionar un electrolito trivalente a base de cromo Cr(III) ya que dichos electrolitos no son tóxicos y proporcionan revestimientos de cromo similares a los que se depositan a partir de las soluciones electrolíticas de Cr(VI).

35 Para algunos tipos de envases de acero, se produce acero revestido de cromo. El acero revestido de cromo para fines de envasado es normalmente una lámina o tira de acero revestida electrolíticamente con una capa de cromo y óxido de cromo con un grosor de revestimiento de < 20 nm. Originalmente denominado TFS (Acero libre de estaño), ahora se conoce mejor por el acrónimo ECCS (Acero revestido por cromo electrolítico). El ECCS se usa típicamente en la producción de latas de dos piezas DRD (Extraer & Volver a extraer) y componentes que no tienen que soldarse, tales como extremos, tapas, tapones corona, tapas de rosca, y fondos y tapas de aerosoles. El ECCS sobresale en la adhesión
40 a los revestimientos orgánicos, tanto lacas como revestimientos de polímeros, como los revestimientos de PET o PP, que proporcionan una protección robusta contra una amplia gama de productos de relleno agresivos, así como también excelentes estándares de seguridad alimentaria, que están libres de Bisfenol A y BADGE. Hasta ahora, el ECCS se producía en base a un proceso de Cr(VI). Los procesos convencionales de Cr(III) demostraron ser incapaces de replicar la calidad de las capas basadas en Cr(VI) porque los procesos de Cr(III) dieron como resultado capas amorfas y/o porosas, en lugar de capas cristalinas y densas. Sin embargo, los desarrollos recientes muestran que las capas de revestimiento pueden depositarse con éxito sobre la base de un electrolito basado en Cr(III) como lo demuestra el documento WO2013143928.

50 El documento EP2557202-A1 describe un método para producir una capa de zirconio en una lámina de acero estañado que consiste en eliminar la capa de óxido de estaño mediante un tratamiento electrolítico catódico en una solución acuosa que contiene carbonato de sodio o hidrogenocarbonato de sodio o mediante un tratamiento de inmersión en una solución acuosa de ácido sulfúrico, seguido por la electrodeposición de 0,1 a 20 mg/m² de zirconio.

55 En los procesos industriales es importante producir de forma rápida y rentable. Sin embargo, los procesos convencionales dan como resultado la necesidad de aplicar mayores densidades de corriente con mayores velocidades de las tiras. Las densidades de corriente más altas resultan en una tasa de deposición más rápida, pero también en costos más altos para la electricidad y para equipos de alta potencia eléctrica.

60 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método que proporcione una capa de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) sobre un sustrato de acero en una sola etapa de enchapado a alta velocidad con densidades de corriente de enchapado más bajas.

65 Además, un objetivo de la presente invención es producir una capa de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) sobre un sustrato de acero en una sola etapa de enchapado a alta velocidad a partir de un electrolito simple.

También es un objetivo de la presente invención producir una capa de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) al enchaparla sobre un sustrato de acero a alta velocidad a partir de un electrolito simple basado en química de Cr trivalente.

5 Uno o más de estos objetivos pueden lograrse para producir un sustrato de acero revestido con una capa de metal de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) en una línea continua de enchapado de alta velocidad de acuerdo con la reivindicación 1. Las modalidades preferidas se proporcionan en las reivindicaciones dependientes.

10 En dependencia del tipo de metal, es posible que parte del óxido metálico se reduzca aún más a metal. Los presentes inventores descubrieron que esto sucede en el caso del Cr.

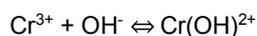
15 El término óxido metálico abarca todos los compuestos que incluyen los compuestos Me_xO_y , donde x e y pueden ser enteros o números reales, pero también compuestos como hidróxido $Me_x(OH)_y$ o sus mezclas, donde Me = Cr.

20 Una línea continua de enchapado de alta velocidad se define como una línea de enchapado a través de la cual el sustrato que va a enchaparse, generalmente en forma de una tira, se mueve a una velocidad de al menos $100 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Una bobina de tira de acero se coloca en el extremo de entrada de la línea de enchapado con su ojo que se extiende en un plano horizontal. El extremo delantero de la tira enrollada se desenrolla y suelda entonces al extremo posterior de una tira que ya se está procesando. Al salir de la línea, las bobinas se separan nuevamente y se enrollan, o se cortan a una longitud diferente y (generalmente) se enrollan. El proceso de electrodeposición puede continuar así sin interrupción, y el uso de acumuladores de tiras evita la necesidad de reducir la velocidad durante la soldadura. Es preferible usar procesos de deposición que permitan velocidades aún mayores. Por lo tanto, el método de acuerdo con la invención permite preferentemente producir un sustrato de acero revestido en una línea continua de enchapado de alta velocidad, que opera a una velocidad de línea de al menos $200 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, con mayor preferencia de al menos $300 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ y aún con mayor preferencia de al menos $500 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Aunque no hay limitación para la velocidad máxima, está claro que el control del proceso de deposición, la prevención del arrastre y de los parámetros de enchapado y sus limitaciones se hace más difícil cuanto mayor es la velocidad. Entonces, como un máximo adecuado, la velocidad máxima se limita a $900 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

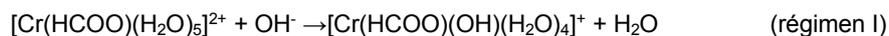
25 Esta invención se refiere a la deposición de una capa de cromo y óxido de cromo (Cr-CrOx) a partir de un electrolito acuoso por medio de la electrólisis en una línea de enchapado de tiras. La deposición de CrOx se impulsa por el aumento del pH de la superficie debido a la reducción de H^+ (más formalmente: H_3O^+) a $H_2(g)$ en la superficie de la tira (que es el cátodo), y no mediante el proceso regular de enchapado en el que los iones metálicos se descargan por medio de una corriente eléctrica de acuerdo con: $Me^{n+}(aq) + n \cdot e^- \rightarrow Me(s)$. En tal proceso, el aumento de la densidad de corriente es suficiente para lograr el mismo grosor enchapado cuando aumenta la velocidad de la tira (siempre que la difusión de iones metálicos al sustrato no sea un factor limitante).

30 En una modalidad, esta invención se refiere a la deposición de una capa de cromo y óxido de cromo (Cr-CrOx) a partir de un electrolito de cromo trivalente por medio de la electrólisis en una línea de enchapado de tiras. La deposición de CrOx se impulsa por el aumento del pH de la superficie debido a la reducción de H^+ , y no mediante el proceso regular de enchapado en el que los iones metálicos se descargan por medio de una corriente eléctrica. La relación lineal mostrada en la Figura 3 proporciona evidencia de la hipótesis de que la deposición de $Cr(HCOO)(H_2O)_3(OH)_2(s)$ en la superficie del electrodo se impulsa por el flujo de difusión. En una segunda etapa, el depósito de $Cr(HCOO)(H_2O)_3(OH)_2(s)$ se reduce parcialmente aún más a metal de Cr y se convierte parcialmente en carburo de Cr.

35 Se cree que el mecanismo de un proceso de deposición a partir de un electrolito basado en Cr(III) es el siguiente. Cuando aumenta la densidad de corriente, el pH de la superficie se vuelve más alcalino y el $Cr(OH)_3$ se deposita si el $pH > 5$. Este comportamiento experimental puede explicarse cualitativamente al asumir la siguiente cadena de reacciones de equilibrio:



55 O, más exactamente en caso de que el ion formiato ($HCOO^-$) sea el agente complejante:



65 Los regímenes I - III son visibles cuando la deposición de cromo se representa contra la densidad de corriente (véase, por ejemplo, la Figura 4). El régimen I es la región donde hay una corriente, pero aún no hay deposición. El pH de la superficie es insuficiente para la deposición de cromo. El régimen II es cuando comienza la deposición y aumenta

linealmente con la densidad de corriente hasta que alcanza su punto máximo y cae en el régimen III, donde el depósito comienza a disolverse.

5 Cuando el pH de la superficie se vuelve demasiado alcalino ($\text{pH} > 11,5$), el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se disolverá de nuevo:



10 Debido a que los iones H^+ se reducen en la superficie de la tira, la concentración de los iones H^+ disminuirá cerca de la superficie de la tira. En consecuencia, se establecerá un gradiente de concentración adyacente a la superficie de la tira. La Figura 1 muestra la capa de difusión de Nernst adyacente al electrodo (C_s : concentración superficial [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$], C_b : concentración a granel [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$], δ : grosor de la capa de difusión [m], x : distancia desde el electrodo [m]).

15 El término una sola etapa de enchapado pretende significar que el Cr-CrOx se deposita a partir de un electrolito en una etapa de deposición. La deposición de un complejo de $\text{Cr}(\text{HCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2(\text{s})$ en la superficie del sustrato es seguida inmediatamente por la formación de metal de Cr, carburo de Cr y algo de CrOx restante cuando la deposición tiene lugar a una densidad de corriente dentro del régimen II. Cuanto mayor sea la densidad de corriente usada en el régimen II, mayor será la cantidad de metal de Cr en el depósito final (ver Figura 7). Obviamente, uno puede elegir depositar posteriormente una o más capas. Cuando uno deposita, por ejemplo, 2 capas, entonces cada una de estas capas se depositaría a partir de un electrolito en una etapa de deposición.

20 En el conocido concepto de capa de difusión de Nernst, uno supone que existe una capa estancada de grosor δ cerca de la superficie del electrodo. Fuera de esta capa, la convección mantiene la concentración uniforme en la concentración a granel. Dentro de esta capa, la transferencia de masa ocurre sólo por difusión.

25 El flujo de difusión J en la superficie de la tira viene dado por la primera ley de Fick:

$$J [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}] = D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = D \left(\frac{c_b - c_s}{\delta} \right)$$

30 donde D es el coeficiente de difusión [m^2S^{-1}].

35 En la literatura científica, las expresiones para el grosor de la capa de difusión se han derivado para muchos casos prácticos, como un disco giratorio (Levich), un cilindro giratorio (Eisenberg), un flujo en un canal (Pickett) y también una tira móvil (Landau). De acuerdo con una expresión derivada de Landau, el flujo de difusión en la superficie de la tira es proporcional a la velocidad de la tira a la potencia de 0,92:

$$J \approx v_s^{0,92}$$

40 Esto significa que el grosor de la capa de difusión se vuelve más delgado al aumentar la velocidad de la tira.

45 Para los procesos normales de enchapado de tiras, por ejemplo, el enchapado de estaño, níquel o cobre, este aumento del flujo de difusión al aumentar la velocidad de la tira es muy ventajoso, porque entonces puede aplicarse una mayor densidad de corriente y se obtiene una mayor velocidad de deposición. En el proceso de enchapado de estos metales, los iones metálicos se descargan (reducen) al metal en el cátodo por medio de una corriente eléctrica y los iones metálicos reducidos (es decir, los átomos metálicos) se depositan sobre el cátodo (la tira de metal).

50 Pero, en caso de una deposición de CrOx, este aumento del flujo de difusión al aumentar la velocidad de la tira es contraproducente, ya que el aumento del pH de la superficie, lo que es necesario para depositar el $\text{Cr}(\text{OH})_3$, se ve frustrado (contrarrestado) por el transporte (reposición) más rápido de los iones H^+ desde la mayor parte del electrolito a la superficie de la tira. Por lo tanto, a una mayor velocidad de la tira, se requiere una densidad de corriente cada vez mayor para depositar la misma cantidad de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La Figura 2 muestra que la deposición de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a través de la electrólisis de H^+ conduce al aumento del pH de la superficie en el cátodo (es decir, la tira de acero). Una vez que se deposita el CrOx (en forma de, por ejemplo, $\text{Cr}(\text{OH})_3$), parte de este depósito se reduce a Cr metálico.

55 La Figura 3 muestra la densidad de corriente como una función de la velocidad de la tira requerida para depositar $60 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ de Cr como $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Estos datos se obtuvieron de un estudio de Electrodo de Cilindro Giratorio (RCE) al igualar las ecuaciones de velocidad de transferencia de masa para un RCE y una Línea de enchapado de tiras (SPL). Claramente, se requiere una densidad de corriente cada vez mayor para depositar la misma cantidad de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a una mayor velocidad de la tira.

60 Las densidades de corriente más altas no sólo exigen rectificadores más potentes (y costosos), sino que también implican un mayor riesgo de reacciones secundarias no deseadas en el ánodo, como la oxidación del Cr(III) a Cr(VI). Además, cuando se forma más $\text{H}_2(\text{g})$ en la superficie de la tira, se requiere un sistema de escape con una capacidad mayor para mantenerse por debajo del límite de explosión de la mezcla de hidrógeno-aire. Y también, existe un mayor riesgo de dañar la capa catalítica en el ánodo a densidades de corriente más altas.

65

Además, cuando se forma más $H_2(g)$ en la superficie de la tira, también aumenta el riesgo de formación de agujeros en el revestimiento como resultado de las burbujas de H_2 que se adhieren a la superficie del metal.

5 Por lo tanto, la invención se basa en la noción de aumentar el grosor de la capa de difusión, que es contradictorio ya que la mayoría de las reacciones de electrodeposición se benefician de una capa de difusión delgada.

Los inventores descubrieron que el grosor de la capa de difusión puede aumentarse al aumentar la viscosidad cinemática del electrolito.

10 La invención se explicará ahora adicionalmente por medio de una modalidad no limitativa.

En el documento WO2013143928 se usó un electrolito para la deposición de Cr-CrOx que comprende $120\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de sulfato de cromo básico, $250\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de cloruro de potasio, $15\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de bromuro de potasio y $51\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de formiato de potasio. El pH se ajustó a valores entre 2,3 y 2,8 medidos a $25\text{ }^\circ\text{C}$ mediante la adición de ácido sulfúrico. Las investigaciones adicionales mostraron que es preferible reemplazar los cloruros por sulfatos para prevenir la formación de $Cl_2(g)$. Los presentes inventores descubrieron que el bromuro en un electrolito a base de cloruro no evita la oxidación del Cr(III) a Cr(VI) en el ánodo, como se reivindica erróneamente en los documentos US3954574, US4461680, US4804446, US6004448 y EP0747510, pero el bromuro reduce la formación de cloro. Entonces, cuando los cloruros se reemplazan por sulfatos, el bromuro puede eliminarse de forma segura del electrolito, porque ya no sirve a ningún propósito. Al usar un ánodo adecuado, puede evitarse la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) en el ánodo en un electrolito a base de sulfato. El electrolito consiste entonces en una solución acuosa de una sal de Cr(III), preferentemente un sulfato de Cr(III), una sal que mejora la conductividad en la forma de sulfato de potasio y formiato de potasio como agente quelante y, opcionalmente, algo de ácido sulfúrico para obtener el pH deseado a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Esta solución se toma como un punto de referencia con el que se compara la invención.

25

Tabla 1a: Electrolito de cromo trivalente con K_2SO_4

compuesto	masa molar [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	CAS Núm.	c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	c [M]
$\text{CrOHSO}_4 \times \text{Na}_2\text{SO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ 16,7 % en peso Cr	307,11 (n = 0)	[10101-53-8]	120	0,385
sulfato de potasio (K_2SO_4)	174,26	[7778-80-5]	80	0,459
formiato de potasio (CHKO_2)	84,12	[590-29-4]	51,2	0,609

30

35 El pH se ajustó a 2,9 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ mediante la adición de H_2SO_4 .

Tabla 1b: Electrolito de cromo trivalente con Na_2SO_4 ,

compuesto	masa molar [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	CAS Núm.	c [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	c [M]
$\text{CrOHSO}_4 \times \text{Na}_2\text{SO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ 16,7 % en peso Cr	307,11 (n = 0)	[10101-53-8]	120	0,385
sulfato de sodio (Na_2SO_4)	142,04	[7757-82-6]	250	1,760
formiato de sodio (CHNaO_2)	68,01	[141-53-7]	41,4	0,609

40

45

El pH se ajustó a 2,9 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ mediante la adición de H_2SO_4 . Claramente, la solubilidad del Na_2SO_4 (1,76 M) es mucho mayor que la solubilidad del K_2SO_4 (0,46 M). Para los experimentos de electrodeposición, se eligen ánodos de titanio que comprenden un revestimiento catalítico de óxido de iridio o un óxido metálico mixto. Pueden obtenerse resultados similares al usar un ánodo de difusión de gas hidrógeno. La velocidad giratoria del RCE se mantuvo constante a 10 s^{-1} ($\Omega^{0,7} = 5,0$). El sustrato era un material de placa negra laminada en frío de 0,183 mm de grosor y las dimensiones del cilindro eran 113,3 mm x \varnothing 73 mm. Los cilindros se limpiaron y activaron bajo las siguientes condiciones antes del enchapado.

50

Tabla 2: Pretratamiento del sustrato

	etapa 1	etapa 2
	limpieza	activación
composición de la solución	$50\text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ Chela Clean KC-25H	$25\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2SO_4
temperatura ($^\circ\text{C}$)	60	25
densidad de corriente ($\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$)	+1,5 (anódico)	0 (inmersión)
Tiempo (s)	60	1,5

55

60

65

Se usó un reómetro Anton Paar modelo MCR 301 para las mediciones de viscosidad. La viscosidad cinemática ν ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) puede calcularse al dividir la viscosidad dinámica medida ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) por la densidad ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). La conductividad se midió con un medidor de conductividad Radiómetro CDM 83.

5 Los resultados de las mediciones de viscosidad y conductividad a 50 °C son los siguientes.

Tabla 3: Viscosidad y conductividad

	viscosidad dinámica	densidad	viscosidad cinemática	conductividad	
	(cP) = ($0,01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	
80 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$	1,02	1,181	8,64E-07	13,5	K
100 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$	1,43	1,175	1,22E-06	13,1	Na
150 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$	1,57	1,209	1,30E-06	14,5	Na
200 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$	1,81	1,245	1,45E-06	15,6	Na
250 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$	2,43	1,284	1,89E-06	15,0	K

A pesar de que la conductividad de una solución de potasio es mayor que la de una solución de sodio para la misma concentración, la conductividad de 250 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ de sulfato de sodio es mayor que la de 80 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ de sulfato de potasio.

La última columna de la tabla indica si se usó formiato de potasio (51,2 g/l o 0,609 M) o formiato de sodio (41,4 g/l o 0,609 M) como agente complejante. La diferencia en el formiato también explica por qué el electrolito con 250 g/l de Na_2SO_4 tiene una conductividad menor que el electrolito con 200 g/l de Na_2SO_4 .

El flujo de difusión para un RCE es proporcional a $\nu^{-0,344}$ (Eisenberg, J. Electrochem. Soc., 101 (1954), 306)

$$J = 0,0642D^{0,644}\nu^{-0,344}r^{0,4}(C_b - C_s)\omega^{0,7}$$

con $\omega = 2\pi\Omega$

Al insertar los valores de viscosidad cinemática medidos (el coeficiente de difusión D se divide, porque es una relación), se espera que el flujo de difusión (y también la corriente) para el electrolito de Na_2SO_4 sea un 24 % más pequeño que para el electrolito de K_2SO_4 :

$$\frac{J_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{J_{\text{K}_2\text{SO}_4}} = \left(\frac{1,89 \times 10^{-6}}{8,64 \times 10^{-7}}\right)^{-0,344} = 0,76$$

Cuando la corriente se vuelve más pequeña, el potencial también se volverá más pequeño, porque el potencial es directamente proporcional a la corriente para todas las resistencias óhmicas (de acuerdo con la ley de Ohm: $V = IR$) en el circuito eléctrico. Al despreciar las resistencias de polarización en los electrodos, la potencia del rectificador viene dada por:

$$P = VI = I^2R$$

donde R representa la suma de todas las resistencias en el circuito eléctrico (electrolito, barras de bus, juntas de bus, ánodos, rodillos conductores, escobillas de carbono, tira, etc.). Entonces, el ahorro de energía esperado del rectificador será de aproximadamente 42 % ($0,76^2 = 0,58$).

Para una línea de enchapado de tiras, el ahorro de energía esperado del rectificador será incluso mucho mayor (¡60 %!), porque el flujo de difusión es proporcional a $\nu^{-0,59}$ (Landau, Electrochem. Society Proceedings, 101 (1995), 108):

$$J = 0,01D^{0,67}\nu^{-0,59}L^{-0,08}(C_b - C_s)\nu_s^{0,92}$$

$$\frac{P_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{P_{\text{K}_2\text{SO}_4}} = \left(\frac{1,89 \times 10^{-6}}{8,64 \times 10^{-7}}\right)^{-0,59 \times 2} = 0,40$$

Además, la conductividad del electrolito de Na_2SO_4 es un 11 % más grande, lo que implica un ahorro adicional de energía del rectificador.

La deposición de Cr en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ frente a i ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$) muestra un valor umbral antes de que comience la deposición de Cr-CrOx, un pico seguido de una disminución repentina y abrupta que termina en una meseta. El cambio de un electrolito de K_2SO_4 a uno de Na_2SO_4 muestra que se requiere una densidad de corriente mucho menor para la deposición de Cr-CrOx. Para depositar 100 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ de Cr-CrOx, sólo se requiere 21,2 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ en lugar de 34,6 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (ver las flechas en la Figura

4). La disminución es mayor de lo anticipado sobre la base de la relación en los flujos de difusión (0,61 frente a 0,76), lo que probablemente se provoca por el carácter aproximado del mecanismo de deposición.

Las mediciones de XPS muestran que no existe una diferencia significativa en la composición de los depósitos de Cr-CrOx producidos a partir de un electrolito de Na₂SO₄ o K₂SO₄. El grado de porosidad disminuyó con los electrolitos de viscosidad cinemática más alta debido a las menores densidades de corriente requeridas y la formación consecuentemente reducida de burbujas de H₂(g). Las muestras con un peso de revestimiento de aproximadamente 100 mg·m⁻² de Cr-CrOx también se analizaron por medio de XPS (Tabla 4).

Tabla 4: Muestras analizadas por medio de XPS.

muestra #	Tipo de sulfato	i	t	Cr-CrOx Cr total	Metal de Cr	CrOx	Carburo de Cr
				XPS	XPS	XPS	XPS
		[A dm ⁻²]	[s]	[mg·m ⁻²]	[mg·m ⁻²]	[mg·m ⁻²]	[mg·m ⁻²]
31	Na ₂ SO ₄	21,2	1,0	112,3	82	6,0	23,4
75	K ₂ SO ₄	34,6	1,0	117,3	75	6,3	35,4

El resto es algo de Cr₂(SO₄)₃ (0,8 y 0,6 mg·m⁻² respectivamente)

La densidad de corriente para depositar 100 mg/m² de Cr (que es un valor objetivo adecuado para muchas aplicaciones) y la densidad de corriente a la que se deposita la cantidad máxima de Cr se muestran en la Tabla 5. La concentración de la sal de conductividad se limita por su límite de solubilidad.

Tabla 5: Densidad de corriente requerida para depositar 100 mg/m² de Cr.

sal de conductividad	concentración (gl ⁻¹)	concentración (M)	viscosidad cinemática (10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹)	densidad de corriente 100 mg m ⁻² Cr (A dm ⁻²)
KCl	250	3,35	0,87	34,5
K ₂ SO ₄	80	0,46	0,81	35,5
Na ₂ SO ₄	100	0,70	1,22	25,9
Na ₂ SO ₄	150	1,06	1,30	23,8
Na ₂ SO ₄	200	1,41	1,45	21,7
Na ₂ SO ₄	250	1,76	1,89	21,2

Claramente, la densidad de corriente requerida para depositar 100 mg/m² de Cr se cambia a un valor mucho más bajo mediante el uso de sulfato de sodio como la sal de conductividad (indicada por la flecha en la vista despiezada de la Figura 6) en lugar de cloruro de potasio o sulfato de potasio.

Además de las densidades de corriente más bajas y la ventaja obvia asociada, también existe el riesgo reducido de formación de Cr(VI) (en el caso de Cr-CrOx) como resultado de las reacciones secundarias no deseadas en el ánodo a densidades de corriente más bajas, se extiende la vida útil del revestimiento catalítico de óxido de iridio, y el sistema de escape para H₂(g) puede ser (mucho) más pequeño, porque se genera menos H₂(g).

De acuerdo con la invención, uno o ambos lados del sustrato conductor eléctrico que se mueve a través de la línea se reviste con una capa de revestimiento de Cr-CrOx a partir de un solo electrolito mediante el uso de un proceso de enchapado basado en un electrolito de cromo trivalente que comprende un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante y una sal que mejora la conductividad, en donde la solución electrolítica está libre de iones cloruro. El electrolito está preferentemente libre de un agente regulador. Un agente regulador adecuado es el ácido bórico, pero este es un químico potencialmente peligroso, por lo que, si es posible, debe evitarse su uso. Este electrolito acuoso relativamente simple ha demostrado ser el más efectivo para depositar Cr-CrOx. La ausencia de cloruro y la ausencia preferible de ácido bórico simplifica la química, y también excluye el riesgo de formación de gas de cloro, y hace que el electrolito sea más benigno debido a la ausencia de ácido bórico. Este baño permite la deposición de Cr-CrOx en una etapa y a partir de un solo electrolito, en lugar de formar el metal Cr primero en un electrolito y luego producir un revestimiento de CrOx encima en otro electrolito. En consecuencia, el óxido de cromo se distribuye por todo el revestimiento de cromo-óxido de cromo obtenido a partir de un proceso de deposición de una sola etapa, mientras que en un proceso de dos etapas el óxido de cromo se concentra en la superficie del revestimiento de cromo-óxido de cromo.

De acuerdo con el documento US6004448, se requieren dos electrolitos diferentes para la producción de ECCS a través de la química de Cr trivalente. El metal de Cr se deposita a partir de un primer electrolito con un regulador de ácido bórico y posteriormente el óxido de Cr se deposita a partir de un segundo electrolito sin un regulador de ácido bórico. De acuerdo con esta solicitud de patente, en una línea continua de alta velocidad surge el problema de que el ácido bórico del primer electrolito se introducirá cada vez más en el segundo electrolito debido al arrastre desde el recipiente que contiene el primer electrolito hacia el recipiente que contiene el segundo electrolito, y como resultado aumenta la deposición de metal de Cr y la deposición de óxido de Cr disminuye o incluso se termina. Este problema se resuelve al añadir un agente complejante al segundo electrolito que neutraliza el regulador que se ha introducido. Los presentes inventores descubrieron que para la producción de ECCS a través de la química de Cr trivalente sólo se requiere un electrolito simple sin un regulador. Aunque este electrolito simple no contiene un regulador, los presentes inventores encontraron que, sorprendentemente, el metal de Cr también se deposita a partir de este electrolito debido a la reducción parcial del óxido de Cr en metal de Cr. Este descubrimiento simplifica enormemente la producción global de ECCS, ya que no se requiere un electrolito con un regulador para depositar el metal de Cr, como se supone erróneamente por el documento US6004488, sino sólo un electrolito simple sin un regulador, que también resuelve el problema de la contaminación de este electrolito con un regulador.

En una modalidad de la invención, el flujo de difusión de iones H^+ desde la mayor parte del electrolito a la interfaz sustrato/electrolito se reduce al aumentar la viscosidad cinemática del electrolito y/o al mover la tira y el electrolito a través de la línea de enchapado en flujo concurrente, en donde la tira de metal se transporta a través de la línea de enchapado con una velocidad (v_1) de al menos $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y en donde el electrolito se transporta a través de la línea de enchapado de la tira con una velocidad de $v_2 \text{ (m}\cdot\text{s}^{-1})$. Ambas dan como resultado una capa de difusión más gruesa que es beneficiosa para la deposición de Cr-CrOx al contrarrestar el aumento del pH al reducir el flujo de difusión de los iones H^+ desde la mayor parte del electrolito a la interfaz de sustrato/electrolito.

En una modalidad de la invención, la viscosidad cinemática aumenta mediante el uso de sulfato de sodio como la sal que mejora la conductividad en tal concentración para obtener un electrolito con una viscosidad cinemática de al menos $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (1.0 cSt) cuando la viscosidad cinemática se mide a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Debe tenerse en cuenta que esto no significa que el electrolito se use únicamente a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ tiene la intención aquí de proporcionar un punto de referencia para la medición de la viscosidad cinemática. En una modalidad preferida de la invención, la viscosidad cinemática del electrolito es de al menos $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (1.25 cSt), con mayor preferencia al menos $1.50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (1.50 cSt) y aún con mayor preferencia $1.75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (1.75 cSt), todo cuando se mide a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Aunque físicamente no hay límite para el límite superior de la viscosidad cinemática, mientras el electrolito permanezca líquido, cada aumento conducirá a un electrolito más viscoso, y en algún momento la viscosidad comenzará a provocar problemas prácticos con un mayor arrastre (un líquido más viscoso se adherirá a la tira) y acciones de limpieza más estrictas. Un límite superior adecuado para la viscosidad cinemática es $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

De acuerdo con la invención, la viscosidad cinemática aumenta mediante el uso de sulfato de sodio como la sal que mejora la conductividad. Al usar esta sal, que tiene una alta solubilidad en agua, la conductividad puede aumentar al mismo nivel que el sulfato de potasio, o incluso superarlo, y producir simultáneamente una mayor viscosidad cinemática.

En una modalidad de la invención, la viscosidad cinemática aumenta mediante el uso de un agente espesante. La viscosidad cinemática también puede aumentar al hacer que el electrolito sea más viscoso al agregar un agente espesante.

El agente espesante puede ser inorgánico, por ejemplo, una sílice pirogénica, u orgánico, por ejemplo, un polisacárido. Ejemplos de agentes gelificantes o espesantes de polisacáridos adecuados son los éteres de celulosa tales como metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, etilcelulosa o carboximetilcelulosa de sodio, ácido alginico o una sal de los mismos tal como alginato de sodio, goma arábiga, goma karaya, agar, goma guar o goma guar de hidroxipropilo, goma garrofín. Pueden usarse polisacáridos que se hacen por fermentación microbiana, por ejemplo goma xantana. Pueden usarse mezclas de polisacáridos y pueden ser ventajosas para brindar una baja viscosidad al cizallamiento que es estable a la temperatura. Un agente gelificante orgánico alternativo es la gelatina. Alternativamente, pueden usarse agentes gelificantes o espesantes poliméricos sintéticos tales como polímeros de acrilamida o ácido acrílico o sales de los mismos, por ejemplo, poli(acrilamida), poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada o poli(acrilato) de sodio, o alcohol polivinílico. Preferentemente el agente espesante es un polisacárido.

En una modalidad de la invención, el agente quelante es formiato de sodio. Mediante el uso de formiato de sodio en lugar de, por ejemplo, formiato de potasio, la química se simplifica aún más. La composición de las capas depositadas no se afecta por este cambio.

En otra modalidad de la invención, el grosor de la capa de difusión aumenta al mover el sustrato de la tira y el electrolito a través de la línea de enchapado de la tira en flujo concurrente en donde la relación de (v_1/v_2) es al menos 0,1 y/o como máximo 10. Si $v_1/v_2 = 1$, entonces el sustrato de la tira y el electrolito se mueven a la misma velocidad. Es preferible que el régimen de flujo sea un flujo laminar. La turbulencia afectará negativamente el grosor de la capa de difusión.

En una modalidad de la invención, la relación de (v_1/v_2) es al menos 0,25 y/o como máximo 4. En una modalidad preferida de la invención, la relación de (v_1/v_2) es al menos 0,5 y/o como máximo 2.

5 En una modalidad de la invención, una pluralidad (>1) de capas de revestimiento de Cr-CrOx se deposita sobre uno o ambos lados del sustrato conductor eléctrico, en donde cada capa se deposita en una sola etapa en celdas de enchapado subsiguientes, en pasos subsiguientes a través de la misma línea de enchapado o en pasos subsiguientes a través de líneas de enchapado subsiguientes.

10 El mecanismo de deposición de CrOx se impulsa por el aumento del pH de la superficie debido a la reducción de H^+ a $H_2(g)$ en la superficie de la tira (el cátodo). Esto significa que se forman burbujas de hidrógeno en la superficie de la tira. La mayoría de estas burbujas se desprenden durante el proceso de enchapado, pero una minoría puede adherirse al sustrato durante un tiempo suficiente para provocar un enchapado insuficiente en esos puntos, lo que puede conducir a un pequeño grado de porosidad de la capa de metal y óxido de metal (Cr-CrOx). El grado de porosidad de la capa de revestimiento se reduce al depositar una pluralidad (>1) de capas de revestimiento de Cr-CrOx una encima de la otra en uno o ambos lados del sustrato conductor eléctrico. Por ejemplo: Convencionalmente, primero se deposita una capa de cromo (Cr) y luego se produce una capa de CrOx encima en una segunda etapa del proceso. En el proceso de acuerdo con la invención, el Cr y el CrOx se forman simultáneamente (es decir, en una etapa), indicado como una capa de Cr-CrOx. Sin embargo, incluso el producto con una sola capa y, por lo tanto, que tiene cierta porosidad en la capa de revestimiento de Cr-CrOx, pasó todas las pruebas de rendimiento para una aplicación de envasado donde el sustrato de acero con la capa de revestimiento de Cr-CrOx se proporciona con un revestimiento de polímero. Por lo tanto, su rendimiento es comparable al material ECCS convencional (¡basado en Cr(VI)!) con un revestimiento de polímero. El grado de porosidad se reduce al depositar una pluralidad (>1) de capas de revestimiento de Cr-CrOx una encima de la otra en uno o en ambos lados del sustrato conductor eléctrico. En este caso, cada capa de Cr-CrOx individual se deposita en una sola etapa, y múltiples capas individuales se depositan, por ejemplo, en celdas de enchapado subsiguientes o en líneas de enchapado subsiguientes, o al pasar a través de una sola celda o línea de enchapado más de una vez. Esto reduce aún más la porosidad del sistema de revestimiento de Cr-CrOx en su conjunto.

25 Entre el depósito de las múltiples capas, puede ser deseable, o incluso necesario, que las burbujas de hidrógeno se eliminen de la superficie de la tira. Esto puede suceder, por ejemplo, cuando la tira sale y vuelve a entrar en el electrolito, mediante el uso de un rectificador de placa de pulso o mediante una acción mecánica tal como una acción de sacudida o una acción de cepillado.

30 En una modalidad preferida de la invención, el electrolito consiste en una solución acuosa de sulfato de cromo (III), sulfato de sodio y formiato de sodio, impurezas inevitables y opcionalmente ácido sulfúrico, el electrolito acuoso que tiene un pH a 25 °C entre 2,5 y 3,5, preferentemente al menos 2,7 y/o como máximo 3,1. Durante el enchapado, parte del material del sustrato puede disolverse y terminar en el electrolito. Esto se consideraría una impureza inevitable en el baño. Además, cuando se usan productos químicos no 100 % puros para producir o mantener el electrolito, puede haber algo en el baño que no estaba destinado a estar allí. Esto también se consideraría una impureza inevitable en el baño. Cualquier reacción secundaria inevitable que resulte en la presencia de materiales en el electrolito que no estaban allí al principio también se considera una impureza inevitable en el baño. La intención es que el baño sea una solución acuosa a la que sólo se agregan sulfato de cromo (III), sulfato de sodio y formiato de sodio (todos añadidos en una forma adecuada), y opcionalmente ácido sulfúrico para ajustar el pH durante la preparación inicial del baño y la reposición del baño durante su uso. El electrolito necesita reponerse durante su uso como resultado de la aparición del arrastre (electrolito pegado a la tira) y como resultado de la deposición de (Cr-)CrOx a partir del electrolito.

45 Preferentemente, el electrolito para depositar la capa de Cr-CrOx en una sola etapa consiste en una solución acuosa de sulfato de cromo (III), sulfato de sodio y formiato de sodio y opcionalmente ácido sulfúrico, el electrolito acuoso que tiene un pH a 25 °C entre 2,5 y 3,5, preferentemente al menos 2,7 y/o como máximo 3,1. Preferentemente, el electrolito contiene entre 80 y 200 $g \cdot l^{-1}$ de sulfato de cromo (III), preferentemente entre 80 y 160 $g \cdot l^{-1}$ de sulfato de cromo (III), entre 80 y 320 $g \cdot l^{-1}$ de sulfato de sodio, con mayor preferencia entre 100 y 320 $g \cdot l^{-1}$ de sulfato de sodio, aún con mayor preferencia entre 160 y 320 $g \cdot l^{-1}$ de sulfato de sodio y entre 30 y 80 $g \cdot l^{-1}$ de formiato de sodio.

50 El método puede usarse para cualquier sustrato de acero conductor eléctrico. Se prefiere seleccionar el sustrato de:

- o hojalata, depositada o fundida por flujo;
- o hojalata, recocida por difusión con una aleación de hierro-estaño que consiste en al menos 80 % de FeSn (50 al.% de hierro y 50 al.% de estaño);
- o placa negra completamente dura laminada en frío, simple o doblemente reducida;
- o placa negra laminada en frío y recocida por recristalización;
- o placa negra laminada en frío y recocida por recuperación,

60 en donde el sustrato de acero revestido resultante se pretende para su uso en aplicaciones de envasado. El método puede usarse para producir envases a partir del sustrato de acero revestido resultante.

Breve descripción de las figuras:

65 La Figura 1 muestra el gradiente de concentración de los iones H^+ desde el electrodo (c_s) (el bloque discontinuo, en $x=0$) a la concentración a granel (c_b). El δ indicó la capa estancada (grosor de la capa de difusión) en el concepto de capa de

difusión de Nernst. Fuera de esta capa, la convección mantiene la concentración uniforme en la concentración a granel. Dentro de esta capa, la transferencia de masa ocurre sólo por difusión. El grosor de δ se determina por el gradiente de concentración en el electrodo $(\partial c/\partial x)_{x=0}$.

5 La Figura 2 es una representación esquemática del mecanismo de deposición de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en el sustrato. Debe tenerse en cuenta que el perfil de concentración de H^+ se aproxima mediante una línea recta por simplicidad. El δ nuevamente indica la capa estancada en el concepto de capa de difusión de Nernst.

10 La Figura 3 muestra cómo la densidad de corriente requerida para el depósito de una cantidad fija de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aumenta cuando aumenta la velocidad de la tira que se mueve a través de una línea de enchapado. Para la electrodeposición basada en $\text{Me}^{n+}(\text{aq}) + n \cdot e^- \text{Me}(\text{s})$, el aumento de la densidad de corriente sería suficiente. Para el mecanismo basado en la deposición de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, las altas velocidades dan como resultado un grosor de la capa de difusión más delgado y, por lo tanto, la difusión no deseada de H^+ al electrodo también se acelera. Las mediciones han indicado que para una velocidad de línea de 100 $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, es necesaria una densidad de corriente de 24,3 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ para depositar 60 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ de Cr-CrOx, mientras que para 300 m/min es necesario 73 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ y para 600 $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ es necesario casi 150 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

La Figura 4 muestra los gráficos de Cr-CrOx frente a la densidad de corriente: un valor umbral antes de que comience la deposición de Cr-CrOx, un pico seguido de una disminución repentina y abrupta que termina en una meseta.

20 La Figura 5 muestra los gráficos de Cr-CrOx frente a la densidad de corriente para diferentes electrolitos y para cantidades variables de fosfato de sodio.

La Figura 6 muestra un corte de la Figura 5 que muestra la densidad de corriente para depositar 100 mg/m^2 de Cr, que es un valor objetivo adecuado.

25 La Figura 7 grafica la composición de revestimiento frente a la densidad de corriente para 200 g/l de Na_2SO_4 para un tiempo de deposición de 1 segundo, y en la Figura 8, se grafica el peso de la composición de revestimiento frente al tiempo de deposición para una densidad de corriente de 20 A/dm^2 y para 200 g/l de Na_2SO_4 . Más allá de la densidad de corriente máxima (Régimen III - como se representa en las Figuras 4 y 5, que para 200 g/l de Na_2SO_4 es aproximadamente 25 A/dm^2) la cantidad de metal de Cr cae y el revestimiento se compone cada vez más de óxido de Cr con una densidad de corriente creciente. En el régimen lineal II hacia el máximo, el contenido de metal de Cr aumenta con el aumento del tiempo de electrólisis, principalmente a expensas del óxido de Cr. La cantidad de carburo de Cr es aproximadamente la misma para todos los tiempos de deposición en la Figura 8.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un sustrato de acero revestido con una capa de revestimiento de metal de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) en una línea continua de enchapado de alta velocidad, que opera a una velocidad de línea v_1 de al menos $100 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, en donde uno o ambos lados del sustrato conductor eléctrico en forma de una tira, que se mueve a través de la línea, se reviste con una capa de revestimiento de metal de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) a partir de un solo electrolito de cromo trivalente mediante el uso de un proceso de enchapado basado en un electrolito de cromo trivalente que comprende un compuesto de cromo trivalente, un agente quelante y una sal que mejora la conductividad, en donde el electrolito está libre de iones cloruro, en donde el sustrato es un sustrato de acero que actúa como un cátodo y en donde la deposición de CrOx se impulsa por el aumento del pH en la interfaz sustrato/electrolito debido a la reducción de H^+ a $\text{H}_2(\text{g})$, y en donde el aumento del pH se contrarresta por un flujo de difusión de iones H^+ de la mayor parte del electrolito a la interfaz sustrato/electrolito y en donde este flujo de difusión de iones H^+ de la mayor parte del electrolito a la interfaz sustrato/electrolito se reduce al
 - aumentar la viscosidad cinemática del electrolito mediante el uso de sulfato de sodio como la sal que mejora la conductividad en tal concentración para obtener un electrolito con una viscosidad cinemática de al menos $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (1.0 cSt) cuando se mide a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, y/o
 - mover la tira y el electrolito a través de la línea de enchapado en flujo concurrente, en donde la tira de acero se transporta a través de la línea de enchapado con dicha velocidad v_1 y en donde el electrolito se transporta a través de la línea de enchapado de la tira con una velocidad de v_2 , en donde la relación de v_1/v_2 es al menos 0,1 y como máximo 10,
 de esta manera que se reduce la densidad de corriente para depositar el CrOx y se reduce la cantidad de $\text{H}_2(\text{g})$ formado en la interfaz sustrato/electrolito.
2. Método para producir un sustrato de acero revestido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde uno o ambos lados del sustrato conductor eléctrico que se mueve a través de la línea se reviste con una capa de revestimiento de Cr-CrOx a partir de un solo electrolito mediante el uso de un proceso de enchapado basado en un electrolito de cromo trivalente que está libre del agente regulador de ácido bórico.
3. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la viscosidad cinemática aumenta mediante el uso de una sal que mejora la conductividad adecuada en tal concentración para obtener un electrolito con una viscosidad cinemática de al menos $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (1.0 cSt) cuando se mide a $50 \text{ }^\circ\text{C}$.
4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la viscosidad cinemática aumenta adicionalmente mediante el uso de un agente espesante, preferentemente en donde el agente espesante es un polisacárido.
5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 4, en donde el agente quelante es formiato de sodio.
6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5, en donde una pluralidad de capas de revestimiento de Cr-CrOx se deposita sobre uno o ambos lados del sustrato conductor eléctrico, en donde cada capa se deposita en una sola etapa en celdas de enchapado subsiguientes, en pasos subsiguientes a través de la misma línea de enchapado o en pasos subsiguientes a través de líneas de enchapado subsiguientes.
7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 6, en donde el electrolito consiste en una solución acuosa de sulfato de cromo (III), sulfato de sodio y formiato de sodio, impurezas inevitables y opcionalmente ácido sulfúrico, el electrolito acuoso que tiene un pH a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ entre 2,5 y 3,5, preferentemente al menos 2,7 y/o como máximo 3,1.
8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 7, en donde el sustrato de acero conductor eléctrico antes de revestirse con una capa de revestimiento de metal de cromo-óxido de cromo (Cr-CrOx) es uno de:
 - o hojalata, depositada o fundida por flujo;
 - o hojalata, recocida por difusión con una aleación de hierro-estaño que consiste en al menos 80 % de FeSn (50 al.% de hierro y 50 al.% de estaño);
 - o placa negra completamente dura laminada en frío, simple o doblemente reducida;
 - o placa negra laminada en frío y recocida por recristalización;
 - o placa negra laminada en frío y recocida por recuperación,
 en donde el sustrato de acero revestido resultante se usa para aplicaciones de envasado.
9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde se produce un envase a partir del sustrato de acero revestido resultante.
10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el envase es una lata de dos piezas de Extraer & Volver a extraer o componentes que no tienen que soldarse, tales como extremos, tapas, tapones corona, tapas de rosca, y fondos y tapas de aerosoles.

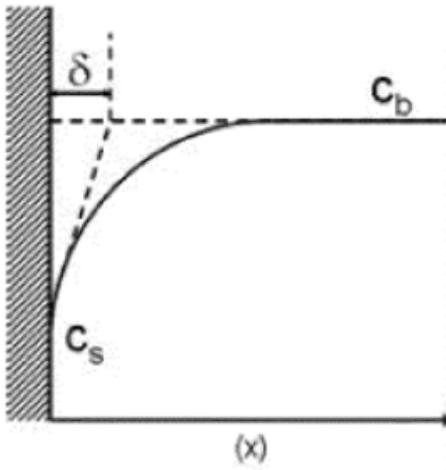


Figura 1

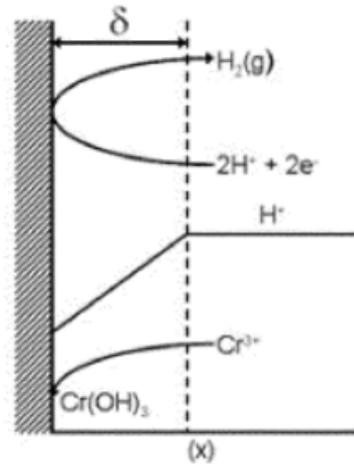


Figura 2

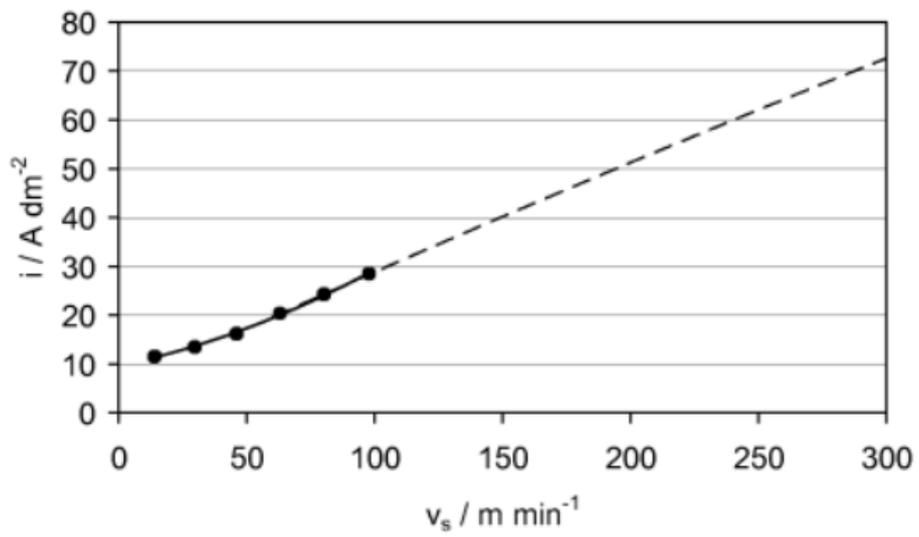


Figura 3

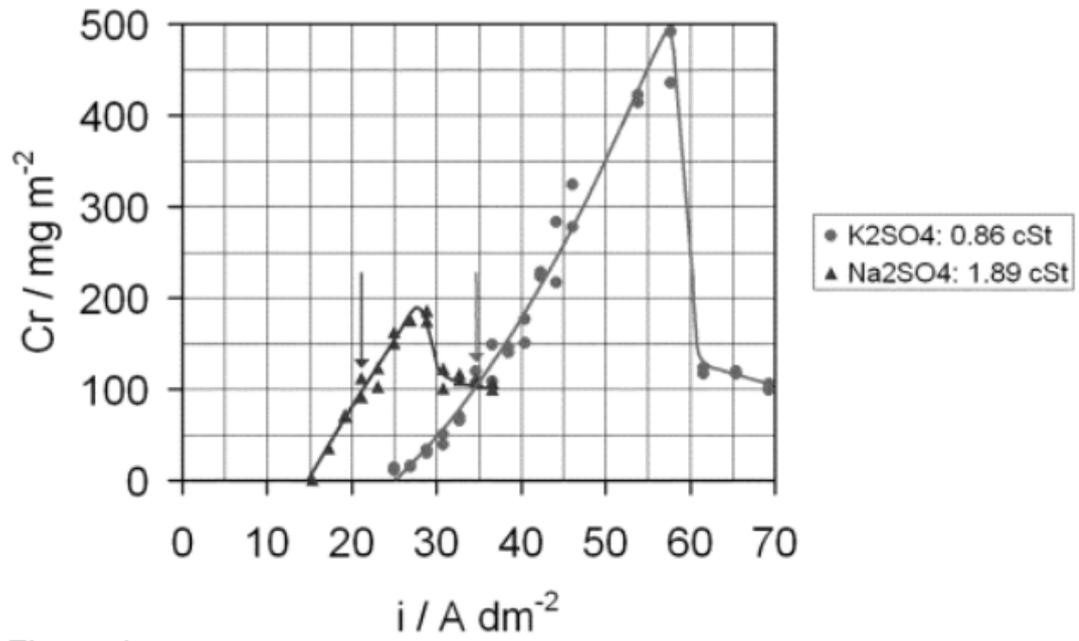


Figura 4

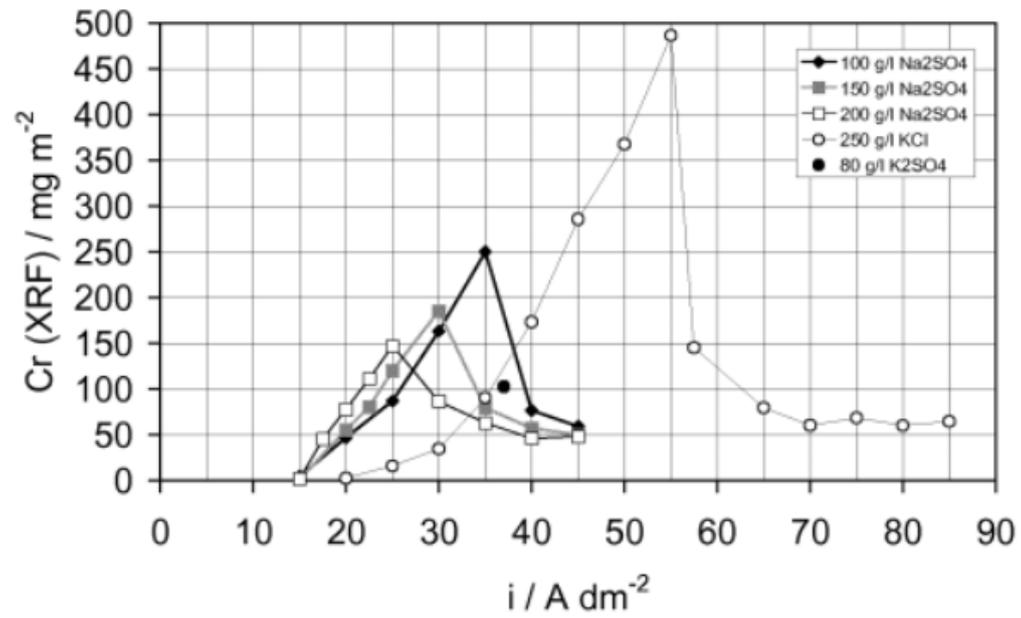


Figura 5

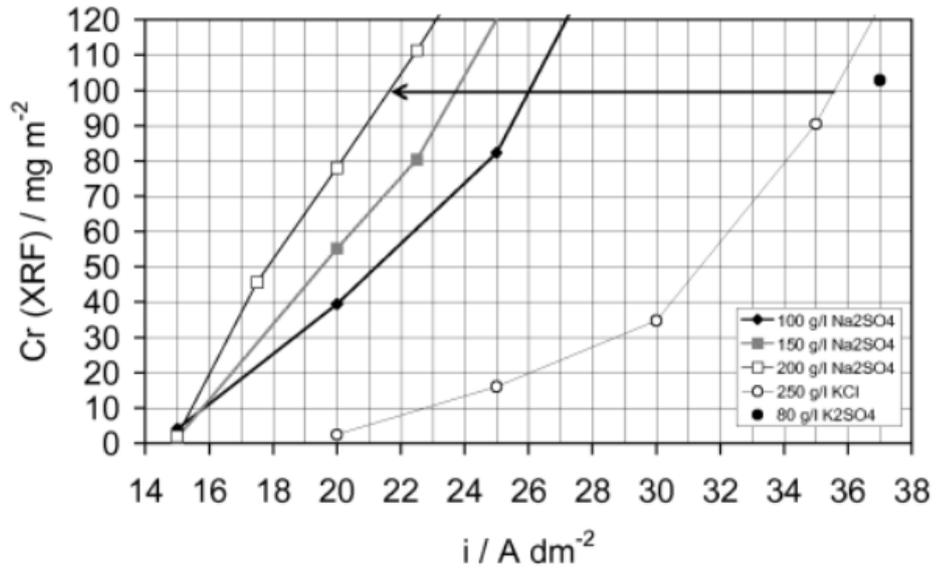


Figura 6

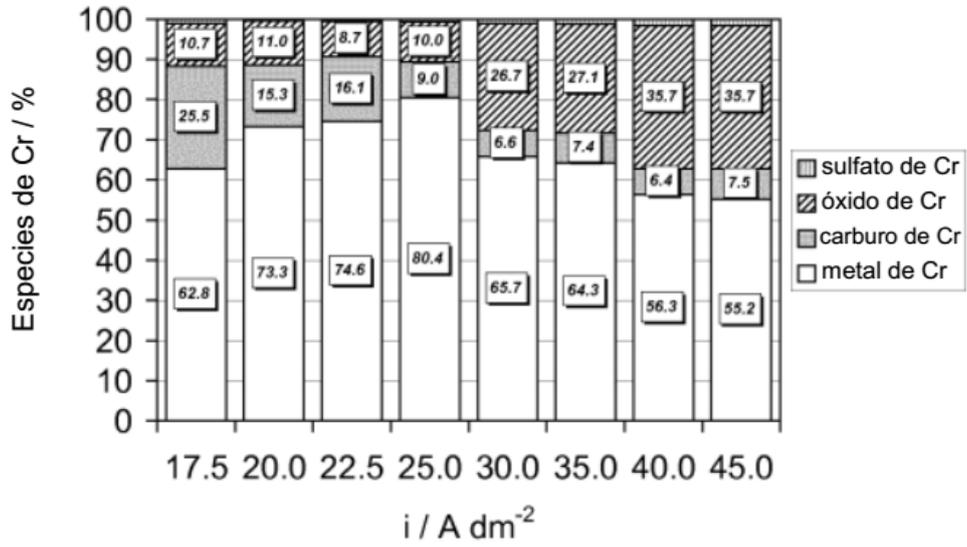


Figura 7

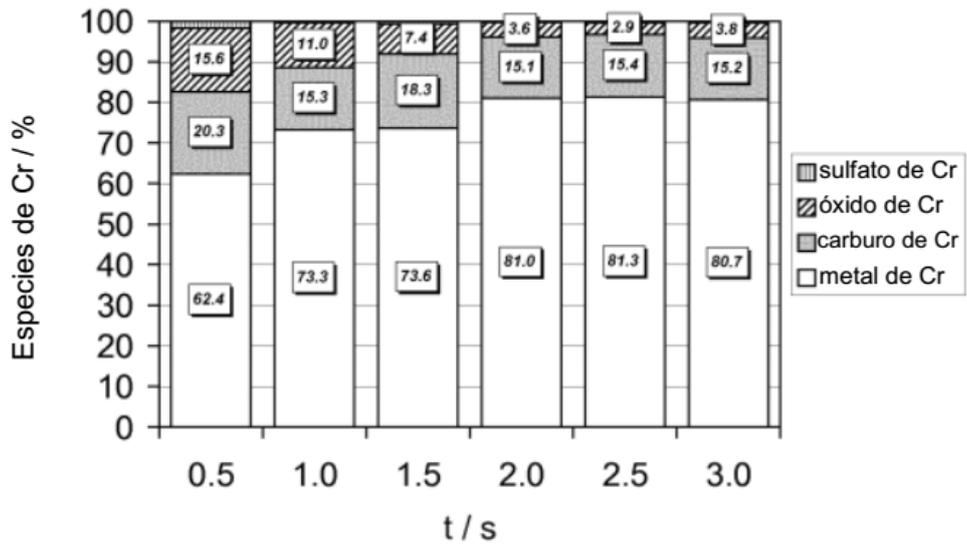


Figura 8