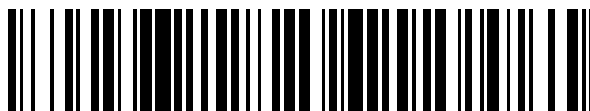


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 566**

51 Int. Cl.:

C25D 5/50 (2006.01)

C25D 9/08 (2006.01)

C25D 5/14 (2006.01)

C25D 9/10 (2006.01)

C25D 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2015 PCT/EP2015/061333**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15177315**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2015 E 15726901 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3146091**

54 Título: **Procedimiento para fabricar sustratos recubiertos con cromo-óxido de cromo**

30 Prioridad:

21.05.2014 EP 14169277

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

25.02.2020

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;

WITTEBROOD, ADRIANUS JACOBUS y

STEEGH, MICHIEL

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 744 566 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar sustratos recubiertos con cromo-óxido de cromo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar sustratos recubiertos con cromo-óxido de cromo y a los sustratos de cromo-óxido de cromo producido de esta manera. La presente invención se refiere además al uso de los sustratos recubiertos con cromo-óxido de cromo en aplicaciones de embalaje.

Electrodeposición es el procedimiento de depositar un recubrimiento metálico sobre un sustrato haciendo pasar una corriente eléctrica a través de una solución de electrolito que contiene el metal que va a depositarse.

10 Tradicionalmente, la electrodeposición de cromo fue lograda haciendo pasar una corriente eléctrica a través de una solución de electrolito que contiene cromo hexavalente (Cr(VI)). Sin embargo, el uso de soluciones de electrolito de Cr(VI) fue prohibido pronto en vista de la naturaleza tóxica y carcinogénica de los compuestos de Cr(VI). Por lo tanto, la investigación en los años recientes se ha enfocado en hallar alternativas adecuadas a los electrolitos a base de Cr(VI). Una alternativa es proporcionar un electrolito a base de cromo trivalente puesto que tales electrolitos son menos tóxicos de manera inherente y permiten recubrimientos de cromo similares a aquellos que se depositan desde soluciones de electrolito de Cr(VI).

15 A pesar del uso de electrolitos de cromo trivalente, una preocupación importante es la posible oxidación de cromo trivalente a cromo hexavalente en el ánodo. Además de agua, un poco de Cr(III) puede oxidarse de modo accidental en Cr(VI) en el ánodo, debido a que los potenciales de electrodo para la oxidación de agua en oxígeno y la oxidación de Cr(III) en Cr(VI) son muy cercanos.

20 La publicación US2010/0108532 divulga un procedimiento para chapar cromo a partir de un baño galvánico de cromo trivalente. Según la publicación US2010/0108532, el electrolito comprende un metal de cromo adicionado como sulfato de cromo básico, sulfato de sodio, ácido bórico y ácido maleico. El electrolito comprende además iones de manganeso para reducir la formación de cantidades excesivas de cromo hexavalente. Aunque se evita la formación de cantidades excesivas de cromo hexavalente, no obstante, todavía se produce cromo hexavalente.

25 A diferencia de la publicación US2010/0108532, la publicación EP0747510 describe un procedimiento para depositar óxidos de cromo a partir de una solución de cromo trivalente que se encuentra libre de regulador de pH adicionado. Debido a la ausencia de un regulador de pH, el pH aumenta en la película del cátodo, lo cual a su vez permite la formación directa de óxido de cromo sobre el cátodo. Según la publicación EP0747510, puede impedirse o reducirse la formación de cromo hexavalente en el ánodo seleccionando un ánodo adecuado, por ejemplo, platino, titanio platinado, níquel-cromo o carbono, y empleando un despolarizador tal como bromuro de potasio. Sin embargo, la solución de electrolito de cromo trivalente empleada en la publicación EP0747510 también contiene cloruro de potasio que se convierte en cloro durante el procedimiento de electrodeposición. El cloro gaseoso es potencialmente dañino para el ambiente y para los trabajadores y, por lo tanto, es indeseable. La publicación WO 2013/143928 también describe un procedimiento para depositar óxidos de cromo a partir de una solución de cromo trivalente que contiene cloro.

35 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para depositar un recubrimiento sobre un sustrato a partir de una solución de cromo trivalente que impide la formación de cromo hexavalente y es bajo en porosidad.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para depositar un recubrimiento sobre un sustrato a partir de una solución de cromo trivalente que impide la formación de cloro gaseoso y es bajo en porosidad.

El primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para fabricar un sustrato recubierto con cromo metálico - óxido de cromo según la reivindicación 1.

40 Esta invención se refiere a la deposición de múltiples capas de cromo y óxido de cromo (Cr-CrO_x) a partir de un electrolito de cromo trivalente por medio de electrólisis en una línea de galvanización de tira. De manera convencional, primero se deposita una capa de cromo y luego se produce una capa de CrO_x encima en una segunda etapa de procedimiento. En el procedimiento según la invención, simultáneamente se forman Cr y CrO_x (es decir, en una etapa), lo cual se indica como una capa de Cr-CrO_x. El óxido de cromo es distribuido en todo el recubrimiento de cromo-óxido de cromo obtenido a partir del procedimiento de deposición de una etapa según la invención. Esto es contrario al procedimiento de dos etapas donde primero se deposita una capa de Cr, seguida por la conversión de la superficie de esta capa de Cr en CrO_x y lo cual conduce en consecuencia a una estructura de capas. Otra diferencia cuando se aplican dos (o más) capas en el procedimiento de dos etapas es que las capas subsiguientes consisten en cromo metálico y solamente después de la última deposición de una capa de Cr se realizaría la conversión de la superficie de esta capa de Cr en CrO_x. De manera que en la capa convencional no se encuentra presente CrO_x, solamente encima de la última capa. En el sustrato recubierto según la invención, cada capa individual contiene CrO_x distribuido por toda la capa de cromo-óxido de cromo. El grado de porosidad se reduce depositando una pluralidad de capas (>1) de recubrimiento de Cr-CrO_x una encima de otra por uno o por ambos lados del sustrato eléctricamente conductor. Cada capa individual de Cr-CrO_x se deposita en una sola etapa y múltiples capas individuales se depositan en celdas galvanizadas subsiguientes o incluso en líneas subsiguientes de galvanizado, o pasando por una celda individual o línea de galvanizado más de una vez. En medio de la deposición de las múltiples capas, tienen que retirarse las burbujas de hidrógeno de la superficie de la tira. Después de la deposición de una o más capas sobre el sustrato, se entiende que el

sustrato con esta una o más capas es la tira. Las burbujas se adhieren a la superficie externa del sustrato recubierto y desde esta superficie las burbujas necesitan retirarse antes de que se deposite la siguiente etapa de Cr-CrO_x.

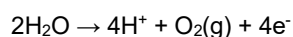
Un agente de regulación de pH es una base o un ácido débil usado para mantener la acidez (pH) de una solución cerca de un valor elegido después de adicionar otro ácido u otra base. Es decir, la función de un agente de regulación de pH es impedir un cambio rápido en el pH cuando se adicionan ácidos o bases a la solución. El ácido bórico es un agente de regulación de pH.

En la invención, las burbujas de hidrógeno se retiran de la superficie de la tira usando un rectificador de enchapado de pulso o mediante una acción de sacudida.

Usando un rectificador de enchapado de pulso o por medio de una acción de sacudida se retiran las burbujas y se depositan luego las siguientes capas de recubrimiento de Cr-CrO_x sobre una superficie de la cual se han retirado las burbujas. El producto recubierto por uno o ambos lados con múltiples capas individuales de capas de recubrimiento de Cr-CrO_x pasa todos los ensayos de desempeño para una aplicación de embalaje si el sustrato de acero con la capa de recubrimiento de Cr-CrO_x es provisto de un recubrimiento polimérico. Su desempeño es comparable o incluso mejor que el material de ECCS convencional (¡a base de Cr(VI)!) con un recubrimiento polimérico. La deposición de CrO_x es activada por el incremento del pH superficial debido a la reducción de H⁺ (más formalmente: H₃O⁺) en H₂ (g) en la superficie de la tira (que es el cátodo). Esto significa que las burbujas de hidrógeno se forman en la superficie de la tira. La mayoría de estas burbujas se quitan durante el procedimiento de galvanizado, pero una minoría se adhiere al sustrato durante un tiempo suficiente para causar un sub-galvanizado en estos sitios, lo cual conduce a porosidad de la capa de cromo y óxido de cromo (Cr-CrO_x). Este sustrato con solamente una capa individual de cromo y óxido de cromo (Cr-CrO_x) pasa todos los ensayos de desempeño para una aplicación de embalaje cuando un sustrato de acero con la capa de recubrimiento de Cr-CrO_x está provista de un recubrimiento polimérico. De esta manera, su desempeño es comparable con el material de ECCS convencional (¡a base de Cr(VI)!) con un recubrimiento polimérico. Sin embargo, todavía existe el deseo de producir un recubrimiento sobre un sustrato a partir de una solución de cromo trivalente que impide la formación de cloro gaseoso y de cromo hexavalente, el cual es incluso más bajo en porosidad. Los inventores encontraron que la adición de una pluralidad de capas de recubrimiento a partir del electrolito y el procedimiento según la invención da lugar a capas de recubrimiento con muy baja o ninguna porosidad. De preferencia no se forman burbujas de hidrógeno en el sitio de una porosidad anterior debido a que la densidad de corriente de intercambio de sustrato en el sitio de la porosidad es similar a aquella de la capa de cromo y óxido de cromo. Por lo tanto, las burbujas se formarán en sitios aleatorios y no preferiblemente en una porosidad. La capa resultante después de que se hayan depositado dos o más capas (es decir, una pluralidad, que es 2 capas o más) es, en consecuencia, de modo sustancial o completo libre de poros y tiene un desempeño igual a los productos con base en Cr(VI) que son estándares de comparación.

Los inventores encontraron que independientemente del material de recubrimiento catalítico (platino, óxido del iridio o un óxido de metal mixto) se formó cloro gaseoso en el ánodo cuando se depositó de modo electrolítico el recubrimiento de cromo-óxido de cromo a partir de un electrolito a base de cromo trivalente que contenía cloruro. Mientras que se encontró que un despolarizador tal como bromuro suprimía fuertemente esta reacción secundaria dañina, la formación de cloro gaseoso no pudo impedirse completamente. Para impedir la evolución de cloro gaseoso en el ánodo, los compuestos que contienen cloruro, por ejemplo, sales que aumentan la conductividad tales como cloruro de potasio, fueron omitidos del electrolito a base de cromo trivalente.

El agente regulador de pH ácido bórico fue omitido inicialmente del electrolito a base de cromo trivalente de modo que el óxido de cromo se formara de manera preferente sobre el cátodo, es decir preferentemente en cromo metálico. La ausencia del agente regulador de pH de ácido bórico en el electrolito tiene el efecto de que luego el ánodo se vuelve muy ácido:



Como resultado de la anterior reacción, se entendió que se evita o al menos se suprime la oxidación de Cr(III) en Cr(VI):



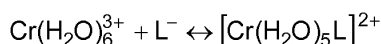
Sin embargo, cuando la electrodeposición del recubrimiento de cromo-óxido de cromo se llevó a cabo en presencia del electrolito de la invención, es decir un electrolito sin iones cloruro y sin agente regulador de pH de ácido bórico, un sulfato que contiene sal que aumenta la conductividad y un ánodo que comprende un recubrimiento catalítico de platino, se observó una cantidad significativa de cromo hexavalente en el ánodo. De manera sorprendente se encontró que se impidió la formación de cromo hexavalente cuando el recubrimiento catalítico de platino fue reemplazado por un recubrimiento catalítico de óxido de iridio u óxido de metal mixto. Sin embargo, cuando se reintrodujo el agente regulador de pH de ácido bórico en el anterior electrolito a base de cromo trivalente sin cloruro, una vez más se formó una cantidad significativa de cromo hexavalente en el ánodo, incluso cuando el ánodo comprendía un recubrimiento catalítico de óxido de iridio o de óxido de metal mixto.

La omisión de ácido bórico del electrolito y la selección de un ánodo recubierto de óxido de iridio o de óxido de metal mixto tiene la ventaja adicional de que no es necesario proveer el electrolito de aditivos, por ejemplo, iones de Mn²⁺, para suprimir o impedir la formación de cromo hexavalente.

Según la publicación US6004448 se requieren dos electrolitos diferentes para la producción de ECCS mediante química de Cr trivalente. Se deposita Cr metálico desde un primer electrolito con un regulador de pH de ácido bórico y, a continuación, se deposita óxido de Cr desde un segundo electrolito sin regulador de pH de ácido bórico. Según esta solicitud de patente, en una línea continua de alta velocidad surge el problema de que el ácido bórico del primer electrolito se introducirá de manera creciente en el segundo electrolito debido al arrastre desde el recipiente que contiene el primer electrolito al recipiente que contiene el segundo electrolito y como resultado se incrementa la deposición de Cr metálico y disminuye o incluso finaliza la deposición de óxido de Cr. Este problema se resuelve agregando un agente formador de complejos al segundo electrolito que neutraliza el regulador de pH que ha sido introducido. Los presentes inventores descubrieron que para la producción de ECCS por medio de química de Cr trivalente sólo se requiere un electrolito simple sin un regulador de pH. Aunque este electrolito simple no contiene un regulador de pH, los presentes inventores encontraron que de manera sorprendente también se deposita Cr metálico desde este electrolito debido a la reducción parcial de óxido de Cr en Cr metálico. Este descubrimiento simplifica enormemente la producción total de ECCS debido a que no se requiere un electrolito con un regulador de pH para depositar Cr metálico como se supone de manera errónea en la publicación US6004488, sino solamente un electrolito simple sin un regulador de pH que también resuelve el problema de contaminación de este electrolito con un regulador de pH.

En una forma preferida de realización, el electrolito comprende una sal que aumenta la conductividad, preferiblemente un sulfato de metal alcalino, más preferiblemente sulfato de potasio. Los inventores encontraron que las sales a base de sulfatos de metal alcalino que aumentan la conductividad eran reemplazos adecuados de las sales que aumentan la conductividad basadas en cloruros porque todavía se obtenía una buena conductividad de electrolito a que en menor grado. Una ventaja adicional es que el uso de tales electrolitos en combinación con un recubrimiento de ánodo de óxido de iridio o de óxido de metal mixto impide la formación de subproductos dañinos tales como cromo hexavalente y cloro. Se encontró que los electrolitos que contenían sulfato de potasio como sal que aumenta la conductividad eran muy adecuados para aumentar la conductividad del electrolito. Las sales de litio, sodio o amonio sin cloruro también son muy adecuadas para incrementar la conductividad del electrolito. Particularmente se prefiere sulfato de sodio puesto que la solubilidad de sulfato de sodio es mucho más alta que la solubilidad de sulfato de potasio. Una concentración de sal más alta incrementa la viscosidad cinemática del electrolito y permite el uso de corrientes más bajas para depositar recubrimientos de cromo-óxido de cromo. Disminuyendo la densidad de corriente se reduce el riesgo de reacciones secundarias no deseadas, por ejemplo, oxidación de Cr(III) en Cr(VI), y pueden prorrogarse la vida útil de operación del recubrimiento catalítico.

En una forma preferida de realización, el agente de quelación comprende un catión de metal alcalino y un carboxilato. El beneficio de usar un catión de metal alcalino es que su presencia hace que aumente en gran medida la conductividad del electrolito. Los cationes de potasio o de sodio son particularmente preferidos para este propósito ya que en comparación con otros cationes de metal alcalino estos ofrecen el aumento más grande de la conductividad. Se usaron agentes de quelación que comprendían aniones carboxilato que tenían preferiblemente entre 1 y 6 átomos de carbono para mejorar las características de recubrimiento del recubrimiento de cromo-óxido de cromo. Aniones carboxilato adecuados incluyen oxalato, malato, acetato y formiato y formiato es el más preferido puesto que se obtienen muy buenas características de recubrimiento. Los aniones carboxilato anteriores son agentes de quelación débiles y pueden usarse solos o en combinación. Estos agentes de quelación débiles desestabilizan el complejo muy estable con seis moléculas de agua (hexa-aqua), donde L⁻ representa el ligando agente de quelación:



Cuando el electrolito comprende sulfato de sodio, se prefiere usar formiato de sodio, por ejemplo, en lugar de formiato de potasio puesto que esto simplifica la composición de electrolito.

En una forma preferida de realización, la solución de electrolito está libre de un regulador de pH. Se ha encontrado que la ausencia de un regulador de pH en el electrolito permite que se deposite óxido de cromo en preferencia al cromo metálico. Además, la omisión de un regulador de pH de ácido bórico del electrolito significa que se impide o al menos se suprimen la oxidación de Cr(III) en Cr(VI) cuando el electrolito comprende un sulfato de metal alcalino como la sal que mejora la conductividad. Omitiendo el regulador de pH del electrolito, el pH superficial en el cátodo se incrementa a un valor entre 6.5 y 11.5, de modo que se depositará óxido de cromo además del cromo metálico.

Según la invención, el compuesto de cromo trivalente comprende sulfato de cromo (III) básico. Sulfato de cromo básico es muy adecuado como alternativa a los compuestos de cromo que contienen cloruro, tal como cloruro de cromo (III). Usando sulfato de cromo básico en el electrolito en lugar de un compuesto de cromo que contiene cloruro, se evita el riesgo de producir cloro gaseoso en el ánodo. Otras sales de cromo trivalentes preferidas comprenden formiato de cromo (III), oxalato de cromo (III), acetato de cromo (III), oxalato de cromo (III) potasio y nitrato de cromo (III). Las sales anteriores, incluyendo el sulfato de cromo (III) básico, pueden proporcionarse solas o en combinación.

En una forma preferida de realización, el óxido metálico mixto comprende óxidos de iridio y tantalio. Normalmente el ánodo se provee de un recubrimiento electro-catalítico basado en platino. Sin embargo, los inventores encontraron que se producía cromo hexavalente cuando este tipo de ánodo se ponía en contacto con un electrolito basado en cromo trivalente libre de cloruro. Se encontró que los recubrimientos electro-catalíticos que comprendían una mezcla de óxido

de iridio y óxido de tantalio no causaban la formación de cromo hexavalente en el ánodo cuando el ánodo se sumergía en el electrolito basado en cromo trivalente libre de cloro.

5 En una forma preferida de realización, la solución de electrolito está libre de un despolarizador, preferiblemente bromuro de potasio. Según la publicación EP0747510, la presencia de un despolarizador tal como un bromuro en un electrolito a base de cromo trivalente suprime la oxidación de Cr(III) en Cr(VI). Sin embargo, los inventores encontraron que a pesar de la ausencia de un despolarizador en el electrolito no se forma cromo hexavalente en el ánodo (recubierto con platino) cuando el electrolito es un electrolito a base de cromo trivalente y cloruro. En lugar de esto, se encontró que el despolarizador suprime la formación de cloro. Los inventores también encontraron que cuando el electrolito a base de cromo trivalente de la invención comprende un despolarizador y una sal a base de sulfato que mejora la conductividad, se forma una cantidad significativa de cromo hexavalente en el ánodo recubierto con platino. Además, se encontró que se forma bromo gaseoso cuando el despolarizador comprende bromuro de potasio. El bromo gaseoso es potencialmente dañino al ambiente y a los trabajadores, por lo tanto, es indeseable. Los inventores descubrieron que para evitar la formación de cromo hexavalente no es necesario proporcionar un despolarizador, por ejemplo, bromuro de potasio cuando la electrodeposición se lleva a cabo en presencia de un electrolito a base de cromo trivalente que comprende una sal a base de sulfato mejoradora de la conductividad y un ánodo recubierto con óxido de metal mixto. Tampoco se forma cromo hexavalente en ánodos recubiertos con óxido de iridio cuando está ausente el despolarizador en el electrolito a base de cromo trivalente.

20 En una forma preferida de realización, el pH de la solución de electrolito se ajusta a un valor entre pH 2.6 y pH 3.4, preferiblemente entre pH 2.8 y pH 3.0. Se encontró que el pH del electrolito influye en la composición, la apariencia de la superficie, por ejemplo, el color y la morfología de la superficie del recubrimiento de cromo-óxido de cromo. Con respecto al efecto del pH en la composición del recubrimiento de cromo-óxido de cromo se encontró que la cantidad de cromo metálico depositada en el cátodo podía incrementarse proporcionando un electrolito a base de cromo trivalente con un pH entre pH 2.6 y 3.0. Por otra parte, si el pH del electrolito se ajusta por encima del pH 3.0, se deposita óxido de cromo en preferencia al cromo metálico.

25 También se entiende que el pH de la superficie tiene un efecto en la apariencia de la superficie del recubrimiento depositado. A este respecto se observó que la apariencia de la superficie del recubrimiento de cromo-óxido de cromo cambio de gris a color pardusco a medida que aumentaba el pH del electrolito. Esto ha sido atribuido a la composición del recubrimiento de cromo-óxido de cromo que contiene más cromo metálico (gris) a pH bajo y más óxido de cromo (pardo) a pH más alto. Con respecto a la apariencia de la superficie se prefiere proporcionar un electrolito que tiene un pH entre 2.6 y 3.0 para obtener un recubrimiento de cromo-óxido de cromo que sea predominantemente gris en su color.

35 El pH del electrolito tiene un impacto directo en la morfología de la superficie del recubrimiento de cromo-óxido de cromo. A este respecto, el uso de un electrolito que tiene un pH por encima de 3.0 da lugar a un recubrimiento de cromo-óxido de cromo con una estructura relativamente abierta y áspera. En contraste, cuando el pH está entre 2.6 y 3.0, preferiblemente entre 2.8 y 3.0, el recubrimiento obtenido de cromo-óxido de cromo se caracteriza por una estructura de recubrimiento más compacta que exhibe una porosidad reducida en relación a los recubrimientos depositados a pH por encima de 3.0. Desde una perspectiva de morfología de superficie se prefiere proporcionar un electrolito que tenga un pH entre 2.8 y 3.0 puesto que puede obtenerse un mejoramiento más grande en las propiedades de pasivación del recubrimiento en vista de la porosidad reducida de tales recubrimientos.

40 También se ha encontrado que el pH del electrolito influye en la velocidad a la cual se deposita el recubrimiento de cromo-óxido de cromo sobre el sustrato. Esto puede entenderse considerando el mecanismo de deposición de óxido de cromo. La deposición de óxido de cromo en el cátodo ocurre a pH entre 6.5 y 11.5 y es activada por la reducción de H^+ (H_3O^+) en H_2 (g). Con este mecanismo en mente, el uso de un electrolito que tiene un pH ácido incrementará el tiempo de electrólisis que se requiere para depositar el recubrimiento de cromo-óxido de cromo puesto que tiene que reducirse más H^+ para incrementar el pH de la superficie a un valor entre 6.5 y 11.5 de modo que se deposite óxido de cromo. Puesto que un incremento en el tiempo de electrólisis dará lugar a un procedimiento de fabricación más costoso, se prefiere proporcionar un electrolito con un pH de al menos 3.4. Sin embargo, en vista de los efectos mencionados antes con respecto a la composición, apariencia y morfología del recubrimiento de cromo-óxido de cromo depositado se prefiere un pH de electrolito de al menos 2.8.

50 Se encontró que la temperatura de la solución de electrolito también influye en la reacción de deposición y la apariencia de la superficie del recubrimiento de cromo-óxido de cromo. Se encontró que una solución de electrolito que tiene una temperatura entre 30 °C y 70 °C es muy adecuada para depositar un recubrimiento de cromo-óxido de cromo con una buena apariencia de superficie. La temperatura de la solución de electrolito se encuentra preferiblemente entre 40 °C y 60 °C puesto que esto conduce a una reacción de deposición más eficiente. Dentro de este intervalo de temperatura, la solución de electrolito exhibe buena conductividad, lo cual significa que se requiere menos potencia para depositar el recubrimiento de cromo-óxido de cromo.

En una forma preferida de realización, el sustrato eléctricamente conductor se proporciona depositando de modo electrolítico un recubrimiento de estaño en uno o en ambos lados de un sustrato de acero y sometiendo el acero recubierto con estaño a tratamiento de recocido de difusión para formar una aleación de hierro-estaño sobre el acero.

De manera preferible, el sustrato de acero comprende un acero reducido individual recocido con recristalización o un acero reducido doble que fue sometido a tratamiento de recocido de recristalización entre un primer tratamiento de laminación y un segundo tratamiento de laminación. El recubrimiento con estaño puede proporcionarse por uno o ambos lados del sustrato de acero en una etapa de galvanización de estaño, donde el peso de recubrimiento con estaño es a lo sumo de 1000 mg/m² y preferiblemente entre al menos 100 y/o a lo sumo 600 mg/m² de la superficie del sustrato. Mediante recocido de difusión, el estaño chapa el sustrato a una temperatura de al menos 513 °C en una atmósfera reductora, la capa de estaño se convierte en una aleación de hierro-estaño que contiene al menos 80 por ciento en peso (% en peso) de FeSn (50 % atómico de hierro y 50 % atómico de estaño). Este sustrato puede enfriarse luego rápidamente en un medio refrigerante inerte, no oxidante, mientras el sustrato recubierto se mantiene en una atmósfera reductora o de gas inerte antes de enfriarse para obtener un óxido de superficie robusto, estable. La capa de aleación de FeSn proporciona protección a la corrosión para el sustrato de acero subyacente. Esto se logra parcialmente protegiendo el sustrato ya que la capa de aleación de FeSn es muy densa y tiene una porosidad muy baja. Además, por naturaleza la capa de FeSn misma es muy resistente a la corrosión.

Según la invención, el sustrato eléctricamente conductor comprende chapa posterior o chapas de estaño. Se encontró que el procedimiento de la invención es muy adecuado para depositar el recubrimiento de cromo-óxido de cromo sobre la chapa posterior (también conocida como acero no recubierto) y la chapa de estaño, las cuales son ambas usadas comúnmente en la industria de embalaje.

En una forma preferida de realización se proporciona un recubrimiento orgánico sobre uno o ambos lados del sustrato recubierto con cromo metálico-óxido de cromo. Se encontró que los recubrimientos orgánicos podrían aplicarse fácilmente sobre el recubrimiento de cromo-óxido de cromo mientras el mismo actúa como una capa de pasivación para proteger el sustrato eléctricamente conductor. En el caso de la chapa de estaño o de un sustrato de acero provisto de una capa de FeSn, se proporciona el recubrimiento de cromo-óxido de cromo para pasivar la superficie de estaño a fin de impedir o al menos reducir el crecimiento de óxido de estaño que, con el tiempo, pueden causar que un recubrimiento orgánico aplicado se deslamine del sustrato. El recubrimiento de cromo-óxido de cromo también exhibió buena adhesión al sustrato eléctricamente conductor y al recubrimiento orgánico aplicado a continuación. El recubrimiento orgánico puede proporcionarse en forma de laca o en forma de un recubrimiento polimérico termoplástico. De manera preferible, el recubrimiento polimérico termoplástico es un sistema de recubrimiento polimérico que comprende una o más capas de resinas termoplásticas tales como poliésteres o poliolefinas, pero también puede incluir resinas acrílicas, poliamidas, policloruro de vinilo, resinas fluorocarbonadas, policarbonatos, resinas de tipo estireno, resinas ABS, poliéteres clorados, ionómeros, resinas de uretano y polímeros funcionalizados. Para clarificación:

- Poliéster es un polímero compuesto por ácido dicarboxílico y glicol. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico y ácido ciclohexano dicarboxílico. Ejemplos de glicoles adecuados incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexano dimetanol, neopentilglicol, etc. Pueden usarse juntos más de dos tipos de ácido dicarboxílico o glicol.
- Poliolefinas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno.
- Resinas acrílicas incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico o acrilamida.
- Resinas de poliamida incluyen, por ejemplo, los llamados nailon 6, nailon 66, nailon 46, nailon 610 y nailon 11.
- Policloruro de vinilo incluye como polímeros y copolímeros, por ejemplo, con acetato de vinilo o etileno.
- Resinas fluorocarbonadas incluyen, por ejemplo, polietileno tetrafluorado, polietileno trifluorado monoclorado, resinas de etileno-propileno hexafluorado, polifluoruro de vinilo y polifluoruro de vinilideno.
- Polímeros funcionalizados, por ejemplo, mediante injerto de anhídrido maleico, incluyen, por ejemplo, polietilenos modificados, polipropilenos modificados, copolímeros modificados de acrilato de etileno y acetatos de etileno-vinilo modificados.

Pueden usarse mezclas de dos o más resinas. Además, la resina puede mezclarse con un antioxidante, estabilizante de calor, absorbente de UV, plastificantes, pigmento, agentes de nucleación, agente antiestático, agente de liberación, agentes de antibloqueo, etc. El uso de tales sistemas de recubrimiento de polímero termoplástico ha mostrado que se proporciona un excelente rendimiento en la fabricación de latas y el uso de la lata, tal como la vida útil.

La invención puede usarse para proporcionar un sustrato recubierto con cromo metálico-óxido de cromo.

En el recubrimiento de cromo-óxido de cromo, en la capa de cromo metálico adyacente al cátodo, estaba presente carburo de cromo (no se encontró en la capa de óxido de cromo). Se entiende que el anión del agente de quelación, por ejemplo, formiato puede ser la fuente del carburo. Se cree que la presencia de carburo de cromo en el cromo metálico promueve el crecimiento en la trayectoria ascendente en relación con el sustrato.

El carbono orgánico se encontró de manera predominante en la capa de óxido de cromo, pero también se encontró en la capa de cromo metálico, más específicamente entre los granos de cromo metálico en la capa de cromo metálico. El carburo de cromo pudo encontrarse en estos límites del grano.

5 También se encontró sulfato de cromo en el recubrimiento de cromo-óxido de cromo. Más específicamente, el sulfato estaba presente en la capa de óxido de cromo, lo cual indica que se incorpora (se enlaza) azufre a la capa de óxido de cromo durante su formación.

La invención será esclarecida ahora por medio de algunos ejemplos. Estos ejemplos tienen la intención de permitir que aquellos versados en la técnica pongan en práctica la invención y de ninguna manera limitan el alcance de la invención tal como se define por las reivindicaciones.

10 Una muestra de acero de embalaje (que consiste en un grado y temple de acero de bajo carbono) fue limpiada en un limpiador alcalino comercial (Chela Clean KC-25 suministrado por Foster Chemicals), enjuagada en agua desionizada, decapada en una solución de ácido sulfúrico al 5% a 25 °C durante 10 s, y enjuagada nuevamente. La muestra fue chapada con un recubrimiento de estaño (600 mg/m²) desde un baño de MSA (ácido metanosulfónico) que comúnmente se usa para la producción de chapa de estaño en una línea de galvanizado continua. Se aplicó una densidad de corriente de 10 A/dm² durante 1 s.

15 Para formar una aleación de hierro-estaño sobre el acero, la muestra de acero chapada con estaño fue recocida en una atmósfera de gas reductor usando HNX con un contenido de 5 % de H₂ (g). Luego se calentó la muestra desde la temperatura ambiente hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 100 °C/s. Inmediatamente después de que la muestra hubo alcanzado su temperatura máxima de 600 °C, la muestra fue enfriada en 1 es a una temperatura de 80 °C por medio de un enfriamiento con agua. La capa de aleación de acero-estaño que se formó contenía más de 90% de la fase de aleación de FeSn.

20 La muestra de acero con la capa de aleación de FeSn fue proporcionada en una celda rectangular de galvanización con surcos a lo largo de las paredes laterales para sostener la muestra y los ánodos. El recubrimiento de cromo-óxido de cromo fue depositado desde un electrolito que contenía 120 g/l de sulfato de cromo básico, 80 g/l de sulfato de potasio y 51 g/l de formiato de potasio. Esta solución de electrolito estaba libre de cloruros, un agente regulador de pH, por ejemplo, ácido bórico y un despolarizador tal como bromuro de potasio. El pH de este electrolito era de aproximadamente 3.85. La temperatura de la solución de electrolito era de 50 °C.

25 Según otra forma de realización, el recubrimiento de cromo-óxido de cromo fue depositado desde un electrolito para depositar una capa de Cr-CrO_x que consiste en una solución acuosa de sulfato de cromo (III), sulfato de sodio y formiato de sodio y opcionalmente ácido sulfúrico; el electrolito acuoso tiene un pH a 25 °C entre 2.5 y 3.5, preferiblemente al menos 2.7 y/o a lo sumo 3.1. Preferiblemente, el electrolito contiene entre 80 y 200 g·l⁻¹ de sulfato de cromo (III), preferiblemente entre 80 y 160 g·l⁻¹ de sulfato de cromo (III), entre 80 y 320 g·l⁻¹ de sulfato de sodio, preferiblemente entre 80 y 320 g·l⁻¹ de sulfato de sodio y entre 30 y 80 g·l⁻¹ de formiato de sodio.

30 Para determinar el efecto de pH sobre el tiempo de electrólisis, densidad de corriente y color al depositar recubrimientos de cromo-óxido de cromo, el pH del electrolito fue ajustado paso a paso desde pH 3.85 a 3.4, 3.2, 3.0, 2.8 y 2.6, respectivamente adicionando ácido sulfúrico (98% en peso). A cada pH se determinó el tiempo de electrólisis para depositar un peso de recubrimiento de Cr total de ~ 60 mg/m², tal como se determina por medio de análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) usando un espectrómetro SPECTRO XEPOS XRF con un detector Si-Drift.

35 De manera similar, la densidad de corriente fue determinada a tiempo de electrólisis fijado de 1 s. En cada uno de estos experimentos se determinó el color del recubrimiento de cromo-óxido de cromo usando un espectrofotómetro Minolta CM-2002 de acuerdo con el bien conocido sistema CIELab. El sistema CIELab usa tres valores de color L*, a* y b* para describir colores, los cuales se calculan a partir de los valores llamados triestímulos X, Y y Z. L* representa la claridad del color (L* = 0 da negro y L* = 100 indica blanco difuso). El valor a* representa el eje cromático verde-rojo en el espacio de color de CIELab. El valor b* representa el eje cromático azul-amarillo. Los resultados de los experimentos de deposición y las mediciones de color se muestran en la tabla 1.

40 Los resultados mostraron que o bien se requiere un largo tiempo de electrólisis, o bien una densidad de corriente más alta para depositar la misma cantidad de cromo cuando el electrolito se vuelve más ácido. También puede verse por las mediciones de color que a medida que se incrementa el pH, el color del depósito de cromo-óxido de cromo cambia de gris puro a color parduzco. De los experimentos anteriores parece que usando un electrolito que tiene un pH de aproximadamente 3.0, se obtiene el mejor compromiso entre la velocidad de deposición y la apariencia. En aplicaciones donde es menos importante y la apariencia del recubrimiento, resulta que el pH del electrolito puede aumentar aún pH más básico para reducir el tiempo de electrólisis o la densidad de corriente. Al hacer esto se obtendrá un procedimiento de fabricación económico.

45 También se realizaron experimentos para investigar el efecto del pH en la morfología de superficie usando un Zeiss-Ultra 55 FEG-SEM (pistola de emisión de campo - microscopio de barrido electrónico). Para una resolución de imagen óptima sobre la superficie exterior de las muestras se usó un bajo voltaje de aceleración de 1 kV en combinación con una corta distancia de operación y pequeña apertura.

Se observó un cambio en la morfología de superficie de la capa de cromo-óxido de cromo al ajustar el pH de electrolito. A este respecto, se obtuvo una estructura de recubrimiento relativamente abierta y áspera cuando el pH del electrolito se ajustó por encima de 3.0. En contraste, cuando el pH del electrolito se ajustó entre 2.6 y 3.0, se obtuvo un recubrimiento relativamente compacto, no poroso, que exhibe buenas propiedades de pasivación.

- 5 Para obtener información química de estas muestras, se llevó a cabo un análisis de rayos X dispersivo de energía (EDX) con un voltaje de aceleración estándar de 15 kV, una apertura y distancia de operación estándar. Estos ajustes dieron lugar a tiempo muerto entre 0 - 35 %. Para todas las muestras se recogió un espectro de EDX promedio en un área de 1000 μm x 750 μm durante 50 segundos.

Tabla 1

pH	Densidad de corriente	Electrólisis time	Cr (XRF)	Resultados de mediciones de color		
	[A/dm ²]			[s]	[mg/m ²]	L*
2.60	15.0	1.45	63.0	71.8	0.1	-0.1
2.80	15.0	1.15	64.0	69.2	0.3	1.3
3.00	15.0	1.00	62.5	69.2	0.3	1.6
3.20	15.0	0.95	62.3	68.9	0.3	1.9
3.40	15.0	0.90	64.7	63.9	0.7	5.1
2.60	17.9	1.00	65.4	73.0	0.0	-0.3
2.80	16.0	1.00	59.4	70.6	0.2	0.7
3.00	15.0	1.00	62.5	69.2	0.3	1.6
3.20	14.5	1.00	61.4	66.7	0.5	3.7
3.40	14.0	1.00	65.8	63.7	0.7	5.5

10

Los espectros obtenidos de EDX mostraron que se incrementó la cantidad de oxígeno en el recubrimiento de cromo-óxido de cromo con un pH creciente, lo que indica que el óxido de cromo se deposita de preferencia a cromo metálico a medida que el electrolito se vuelve menos ácido. Los espectros de EDX también revelaron la presencia de sulfato de cromo en el recubrimiento de cromo-óxido de cromo.

- 15 También se usó espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para caracterizar las muestras (tabla 2). Los espectros de XPS y los perfiles de profundidad fueron registrados en una Kratos Axis Ultra usando rayos X de Mg K α de 1253.6 eV. El tamaño del sitio medido fue de 700 μm x 300 μm . Los perfiles de profundidad fueron registrados usando iones de Ar⁺ de 4 keV creando un cráter de pulverización de 3 mm x 3 mm. La velocidad de pulverización fue calibrada usando un estándar BCR de Ta₂O₅ de 30 nm sobre Ta y fue de 2.15 nm/minuto. Se espera que la velocidad de pulverización para la especie de Cr sea similar a la de Ta₂O₅.

20

- De acuerdo con el análisis de SEM/EDX, la cantidad de óxido de cromo que se deposita aumenta de manera significativa cuando el pH del electrolito está por encima de pH 3.0. Las mediciones de XPS también mostraron que aún pH más alto, el incremento en la cantidad de óxido de cromo depositado es más grande cuando se usa una densidad de corriente constante en comparación a cuando varía la densidad de corriente y el tiempo de electrólisis se mantiene constante. Estas mismas tendencias fueron observadas al analizar el contenido de sulfato en el recubrimiento depositado y etilsulfato estaba presente en toda la capa de óxido de cromo completa, lo cual indica que el sulfato se enlaza al óxido de cromo y no solamente se dispersa en el mismo. Esto fue confirmado cuando las muestras fueron encuadradas a continuación en agua desionizada y no se observó una reducción significativa en el contenido de sulfato. También se encontró que se forma óxido de cromo durante la deposición y no después, cuando las muestras se exponen a la atmósfera, es decir por oxidación de cromo metálico por aire.

25

30

- También pudo verse que tanto el cromo metálico, como el carburo de cromo fueron depositados conjuntamente y que el contenido de cromo metálico se redujo a medida que el pH se volvía menos ácido, particularmente a un pH por encima de 3.0. Además, se encontró carburo de cromo de modo predominante en la capa de cromo metálico adyacente a la aleación de hierro-estaño. Cuando fue omitido el agente de quelación del electrolito, no se observó carburo de cromo en la capa de cromo, lo que indica que el agente de quelación, en este caso formiato de potasio, es la fuente del carburo. El carbono orgánico, es decir el carbono que no está en forma de carburo, fue encontrado en la capa de óxido de cromo.

35

La porosidad de los recubrimientos también fue medida integrando el porcentaje atómico (tal como se determina mediante XPS) de Sn + Fe/Cr sobre el extremo 3.2 nm del recubrimiento. Cada recubrimiento que consiste en una sola capa de recubrimiento con la excepción del valor atípico a pH 2.6, exhibió una porosidad de menos de 3.0%. De la tabla 2 es claro que el grado de porosidad se reduce drásticamente ya después de 2 capas, lo cual, por lo tanto, generalmente es considerado suficiente. El grosor del recubrimiento de 2 capas en la tabla 2 es dos veces la del recubrimiento de la capa individual, pero la reducción en grado de porosidad es independiente del grosor de las dos capas. En consecuencia, en un caso práctico, el grosor total del recubrimiento de una capa y del recubrimiento de dos capas será similar. El grosor total de la capa que consiste en una pluralidad de capas individuales (es decir, 2 o más) se encuentra preferiblemente entre 20 y 150 mg/m² tal como se expresa en Cr total, más preferiblemente entre 25 y 100 mg/m² como se expresa en Cr total, incluso más preferiblemente al menos 40 y/o a lo sumo 85 mg/m². El grosor de la capa de recubrimiento se expresa en mg/m² tal como se expresa en Cr total. Esto también es, por lo tanto, una medida para el peso de recubrimiento tal como se expresa en Cr total. Un grosor de la capa de recubrimiento de cromo - óxido de cromo correspondiente a 25 mg/m² es equivalente a 3.5 nm usando la densidad específica de Cr que es de 7150 kg/m³ (25 mg/m² = 2.5·10⁻² g/m² = 2.5·10⁻⁵ kg/m² de modo que por lo tanto → 2.5·10⁻⁵ kg/m² dividido 7150 kg/m³ da lugar a grosor de 3.5·10⁻⁹ m = 3.5 nm. El grosor de la capa de recubrimiento de 100 mg/m² tal como se expresa en Cr total es, por lo tanto, de 14 nm.

Tabla 2

pH	Densidad de corriente	Tiempo de electrólisis	Cr metal	CrO _x	CrC _x	Cr total	Cr XRF
	[A/dm ²]	[s]	[mg/m ²]	[mg/m ²]	[mg/m ²]	[mg/m ²]	[mg/m ²]
2,6	15,0	1,45	19,2	12,8	16,4	48,3	63,0
2,8	15,0	1,15	23,6	17,2	22,3	63,1	64,0
2,6	15,0	1,45	19,2	12,8	16,4	48,3	63,0
2,8	15,0	1,15	23,6	17,2	22,3	63,1	64,0
3,0	15,0	1,00	25,1	16,1	18,8	60,0	62,5
3,2	15,0	0,95	19,7	25,3	20,1	65,1	62,3
3,4	15,0	0,90	13,3	52,5	17,3	83,0	64,7
2,6	17,9	1,00	27,4	15,0	21,8	64,2	65,4
2,8	16,0	1,00	24,9	17,1	21,2	63,2	59,4
3,0	15,0	1,00	25,1	16,1	18,8	60,0	62,5
3,2	14,5	1,00	20,5	24,6	20,6	65,7	61,4
3,4	14,0	1,00	17,0	30,9	16,2	64,2	65,8

Tabla 2 (continuación)

pH	Densidad de corriente [A/dm ²]	Tiempo de electrólisis [s]	Cr ₂ (SO ₄) ₃ [mg/m ²]	C orgánico [mg/m ²]	Porosidad de recubrimiento 1 capa [%]	Porosidad de recubrimiento 2 capas [%]
2,6	15,0	1,45	0,19	1,05	8,6	0,7
2,8	15,0	1,15	0,26	1,48	1,7	0,0
3,0	15,0	1,00	0,26	1,45	2,9	0,1
3,2	15,0	0,95	0,35	1,03	1,6	0,0

pH	Densidad de corriente [A/dm ²]	Tiempo de electrólisis [s]	Cr ₂ (SO ₄) ₃ [mg/m ²]	C orgánico [mg/m ²]	Porosidad de recubrimiento 1 capa [%]	Porosidad de recubrimiento 2 capas [%]
3,4	15,0	0,90	0,58	0,51	0,8	0,0
2,6	17,9	1,00	0,12	1,16	2,1	0,0
2,8	16,0	1,00	0,23	1,42	2,4	0,1
3,0	15,0	1,00	0,26	1,45	2,9	0,1
3,2	14,5	1,00	0,41	1,51	1,4	0,0

5 También se llevó a cabo una investigación para entender en qué circunstancias se formaron en el ánodo subproductos de cromo hexavalente y/o otros subproductos dañinos. Cada electrolito contenía 120 g/l de sulfato de cromo básico. El área de superficie electro-activa fue de 122 mm x 10 mm. La densidad de corriente anódica fue de 60 A/dm². El aire del ambiente por encima de la solución fue analizado por medio de cloro 0.2/a Dräger-tubes®. La concentración de Cr(VI) en el electrolito de Cr(III) fue analizada por medio de polarografía de pulso diferencial (DPP). Los resultados de la investigación después de electrólisis de 5 h se muestran en la tabla 3.

10 Los resultados (tabla 3) muestran que cuando el electrolito contiene iones cloruro (ensayo no.1 y no.2), se produce cloro gaseoso en el ánodo y que la presencia de un despolarizador tal como un bromuro en el electrolito suprime mucho, pero no elimina esta reacción secundaria dañina (ensayo no.1). Los resultados también muestran que la presencia de bromuro en el electrolito no desempeña un papel en impedir la formación de cromo hexavalente en el ánodo cuando el electrolito contiene iones cloruro (cf. ensayo no.1 y ensayo no.2).

15 Cuando la sal que mejora la conductividad comprende sulfatos en lugar de cloruros, se forman cantidades significativas de cromo hexavalente en el ánodo cuando el ánodo comprende un recubrimiento catalítico de platino (cf. ensayo no. 3 y no. 4). Puede verse que la presencia de bromuro en un electrolito que contiene sulfato incluso incrementa la formación de cromo hexavalente. Sin embargo, cuando el recubrimiento catalítico de platino fue reemplazado por un recubrimiento catalítico de un óxido de metal mixto de óxido de tantalio y óxido de iridio, no se formó cromo hexavalente en el ánodo (ensayo no.5 y no.6). La presencia de bromuro de potasio en el electrolito (ensayo no.5) pareció no desempeñar un papel en la prevención de la formación de cromo hexavalente. La formación de cromo hexavalente en el ánodo también se impidió cuando el ánodo comprendía un recubrimiento catalítico de óxido de iridio (ensayo no.7 y no.8). Sin embargo, cuando el electrolito libre de cloruro comprendía sulfatos y ácido bórico, una vez más se observó cromo hexavalente en el ánodo (ensayo no.9). Los resultados sugieren que cuando un electrolito esta libre de iones de cloruro (para impedir la formación de cloro en el ánodo) y se usa un sulfato de metal alcalino como una sal que mejora la conductividad, el electrolito debe ser libre de regulador de pH de ácido bórico y el ánodo no debe comprender un recubrimiento catalítico de platino o a base de platino (para impedir la formación de cromo hexavalente en el ánodo).

25

Tabla 3

Ensayo no.	KCl [g/l]	K ₂ SO ₄ [g/l]	KBr [g/l]	CHKO ₂ [g/l]	H ₃ BO ₃ [g/l]	Recubrimiento de ánodo	Cl ₂ (g) y/o Br ₂ (g) [ppm]	Cr(VI) [mg/l]
1	250	0	15	51.2	0	Pt	0.2	0
2	250	0	0	51.2	0	Pt	> 30 Cl ₂ (g)	0
3	0	80	15	51.2	0	Pt	0.5 Br ₂ (g)	1281
4	0	80	0	51.2	0	Pt	0	732
5	0	80	15	51.2	0	MMO	0	0
6	0	80	0	51.2	0	MMO	0	0
7	0	80	0	51.2	0	IrO ₂	0	0
8	0	80	0	0	0	IrO ₂	0	0
9	0	80	0	0	75	IrO ₂	0	212

5 También se llevaron a cabo experimentos de recubrimientos de cromo-óxido de cromo que (i) fueron depositados de acuerdo con el procedimiento de la presente invención (procedimiento de un paso) o (ii) fueron depositados de acuerdo con el procedimiento de la publicación EP0747510 (procedimiento de dos pasos). Se encontró que el uso de un procedimiento de deposición de un paso o de uno de dos pasos influían la composición del recubrimiento depositado de cromo-óxido de cromo. Específicamente, los recubrimientos de cromo-óxido de cromo obtenidos a partir de un procedimiento de dos pasos contenían menos óxido de cromo que los recubrimientos de cromo-óxido de cromo obtenidos de un procedimiento de un paso. Además, cuando se usó un procedimiento de deposición de dos pasos, se concentró una proporción mayor de óxido de cromo en la superficie del recubrimiento de cromo-óxido de cromo, mientras que el óxido de cromo se distribuyó de manera más uniforme en todo el recubrimiento de cromo-óxido de cromo obtenido de un procedimiento de deposición de un paso. También se encontró que el contenido de carburo de cromo era significativamente más alto para recubrimientos de cromo-óxido de cromo obtenidos de un procedimiento de dos pasos en comparación con aquellos obtenidos de un procedimiento de un paso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar un sustrato recubierto con cromo metálico - óxido de cromo - carburo de cromo - sulfato de cromo mediante deposición electrolítica de una capa de recubrimiento que comprende una pluralidad de capas de recubrimiento de cromo metálico - óxido de cromo - carburo de cromo - sulfato de cromo sobre una chapa posterior eléctricamente conductora o un sustrato de chapa de estaño para aplicaciones de embalaje desde una solución de electrolito que comprende un compuesto de cromo trivalente que comprende sulfato de cromo (III) básico y un agente de quelación, donde la solución de electrolito se encuentra libre de iones de cloruro y de un regulador de pH de ácido bórico, donde el sustrato eléctricamente conductor actúa como un cátodo, y donde se elige un ánodo que comprende un recubrimiento catalítico de óxido de iridio o un óxido metálico mixto para reducir o eliminar la oxidación de iones de Cr(III) en iones de Cr(VI) para impedir la formación de cloro gaseoso y de cromo hexavalente, donde durante la deposición de cada capa de recubrimiento de cromo metálico - óxido de cromo - carburo de cromo - sulfato de cromo se forman burbujas de hidrógeno en la superficie de la tira, y donde entre la deposición de las capas de recubrimiento de cromo metálico - óxido de cromo - carburo de cromo - sulfato de cromo, se retiran las burbujas de hidrógeno de la superficie de la tira, donde el óxido de cromo se distribuye por toda la capa de recubrimiento y donde las burbujas de hidrógeno se retiran de la superficie de la tira usando un rectificador de chapa de pulso o mediante una acción de sacudida.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el electrolito comprende una sal mejoradoras de conductividad, preferiblemente un sulfato de metal alcalino, más preferiblemente sulfato de potasio o sulfato de sodio.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente de quelación comprende un carboxilato de metal alcalino, preferiblemente formiato de potasio o formiato de sodio.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el óxido de metal mixto comprende óxidos de iridio y tantalio.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución de electrolito es libre de bromuro de potasio.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde the pH de la solución de electrolito se ajusta entre pH 2.6 y pH 3.4, preferiblemente entre pH 2.8 y pH 3.0.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se proporciona un recubrimiento orgánico sobre uno o ambos lados del sustrato recubierto con cromo metálico - óxido de cromo - carburo de cromo - sulfato de cromo.
8. Procedimiento según la reivindicación 7 donde el recubrimiento orgánico proporcionado sobre uno o ambos lados del sustrato recubierto con cromo metálico - óxido de cromo - carburo de cromo - sulfato de cromo comprende una o varias capas de poliéster o poliolefinas.
9. Procedimiento según la reivindicación 7 donde el recubrimiento orgánico es una laca.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el peso del recubrimiento de la capa de recubrimiento que consiste en una pluralidad de capas individuales se encuentra entre 20 y 150 mg/m², preferiblemente entre 25 y 100 mg/m² como se expresa en Cr total.
11. Procedimiento según la reivindicación 10 donde el peso del recubrimiento de la capa de recubrimiento que consiste en una pluralidad de capas individuales es de al menos 40 y/o a lo sumo 85 mg/m² como se expresa en Cr total.