

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 775**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C25D 3/56 | (2006.01) |
| C25D 3/60 | (2006.01) |
| C25D 5/50 | (2006.01) |
| C22C 13/00 | (2006.01) |
| C09D 1/00 | (2006.01) |
| C09D 5/10 | (2006.01) |
| C22C 19/03 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2016 PCT/EP2016/053452**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2016 WO16131916**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2016 E 16705172 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 3259383**

54 Título: **Capa de estaño-níquel con elevada dureza**

30 Prioridad:

18.02.2015 DE 102015202910

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

14.04.2020

73 Titular/es:

**DR.ING. MAX SCHLÖTTER GMBH & CO. KG
(100.0%)
Talgraben 30
73312 Geislingen, DE**

72 Inventor/es:

**FUNK, MARTIN;
FREUDENBERGER, RENATE;
HEITMÜLLER, SEBASTIAN y
JORDAN, MANFRED**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 753 775 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

Capa de estaño-níquel con elevada dureza

- 5 La presente invención se refiere a una capa de estaño-níquel con elevada dureza, a un procedimiento para su producción y a un componente recubierto, que comprende como recubrimiento una capa de estaño-níquel de este tipo.
- 10 Las capas de cromo duras, en lo sucesivo capas de cromo duro, se usan para muchas aplicaciones técnicas. Se caracterizan por una elevada dureza así como buenas propiedades tribológicas, tal como un desgaste reducido así como un bajo rozamiento. Por lo demás, las capas de cromo duro presentan buenas propiedades antiadhesivas, una alta resistencia a la corrosión y una buena capacidad de mecanizado mecánico.
- 15 Las capas de cromo duro se depositan por regla general de manera electrolítica (galvánica) a partir de electrolitos de ácido crómico con ácido crómico (por ejemplo, 250 g/l), cantidades reducidas de ácido sulfúrico (por ejemplo, el 0,5% en peso) y ácido hexafluorosilícico (por ejemplo, de 1,5 a 4 g/l). Los grosores de capa depositados se encuentran habitualmente en el intervalo de desde 5 hasta 20 μm , pero para aplicaciones especiales pueden depositarse también capas de hasta 150 μm de grosor.
- 20 Las capas de cromo duro pueden mecanizarse mecánicamente mediante pulido, torneado, fresado y procedimientos similares. Por tanto, los componentes pueden cromarse en primer lugar más allá del grosor de capa requerido y a continuación llevarse mediante mecanizado mecánico de manera uniforme hasta la dimensión final deseada. Las capas de cromo desgastadas pueden desprenderse de nuevo sin atacar el material de base, de modo que es posible una reparación de componentes bañados con cromo duro.
- 25 Sin embargo, resulta problemático que el ácido crómico necesario para la deposición electrolítica en el sentido del reglamento sobre sustancias peligrosas se clasifica como muy tóxico y cancerígeno (categoría I). Lo mismo es aplicable para compuestos de cromo(VI) que pueden utilizarse alternativamente, tal como, por ejemplo, trióxido de cromo. Debido a estas propiedades, el ácido crómico se incluyó en el anexo XIV del reglamento 1907/2006/CE (el denominado reglamento REACH), con lo que su uso se dificultará considerablemente en el futuro. Por consiguiente, existe una gran demanda de soluciones alternativas para la deposición de capas de cromo duro a partir de electrolitos de ácido crómico.
- 30 Una alternativa evidente es la deposición de cromo a partir de un electrolito de cromo a base de sales de cromo(III). Estos compuestos no son tan tóxicos y tampoco se clasifican como cancerígenos. Los electrolitos de cromo(III) se conocen desde aproximadamente 1970 y también se utilizan técnicamente (en una medida limitada). En los procedimientos de primera generación, que se basaban en el uso de cloruro de cromo(III), resultaba desventajoso que en comparación con los electrolitos de ácido crómico convencionales se obtenían capas de cromo claramente más oscuras. Sin embargo, entretanto se ha conseguido desarrollar procedimientos a base de sulfato de cromo(III), que superan esta desventaja decorativa, dado que las capas depositadas a partir de electrolitos de sulfato de cromo(III) apenas se diferencian ópticamente de las capas depositadas a partir de baños de ácido crómico. Sin embargo, con los procedimientos a base de cloruro de cromo(III) o sulfato de cromo(III) solo pueden depositarse capas muy delgadas de como máximo 0,5 μm de manera uniforme sobre toda la pieza de trabajo. El mecanismo, que conduce a esta limitación del grosor de capa, no se conoce. Se discute que la deposición de iones Cr^{3+} para dar cromo metálico discurre a través del Cr^{2+} más inestable como fase intermedia.
- 35 En el documento EP 2 054 539 B1 se propone separar el espacio de ánodo y de cátodo mediante una membrana de intercambio aniónico, con lo que se impide que los iones Cr^{2+} formados en el cátodo lleguen al ánodo y se oxiden en el mismo de nuevo para dar iones Cr^{3+} . Mediante este procedimiento pretenden conseguirse grosores de capa de más de 10 μm y las capas obtenidas pueden usarse como capas de cromo duro.
- 40 En el documento WO 2012/059473 A1 se describe un procedimiento para la deposición de capas de cromo duro a partir de electrolitos libres de Cr(VI). La disolución de electrolito contiene compuestos de Cr(II) o de Cr(III) o mezclas de los mismos y compuestos de halógeno, que captan el halógeno libre formado en el ánodo (en particular bromo o yodo), formado complejos e impiden así la oxidación de los compuestos de Cr(II) y de Cr(III). De este se pretende que sea posible la deposición de capas de cromo con al menos 10 μm de grosor con durezas Vickers de hasta HV 1630.
- 45 El documento WO 2014/111624 A1 describe un procedimiento, que se compone de la deposición de una combinación de capas a partir de una aleación de níquel-fósforo y de una capa de cromo depositada sobre la misma a partir de un electrolito de cromo a base de compuestos de cromo(III). A este respecto, pueden alcanzarse durezas Vickers de HV 2000 y más.
- 50 A pesar de los procedimientos descritos en el estado de la técnica para la deposición de cromo duro a partir de electrolitos de cromo a base de compuestos de cromo(III), estos procedimientos apenas se utilizan en la técnica.
- 55
- 60
- 65

Aparentemente, los parámetros de procedimiento necesarios no pueden controlarse de manera suficientemente exacta en el funcionamiento práctico, para poder depositar capas de cromo duro con un grosor reproducible.

5 Como alternativa al recubrimiento de cromo duro puede utilizarse la pulverización en caliente de materiales cerámicos. Sin embargo, a este respecto debido al procedimiento solo pueden recubrirse superficies externas de la pieza de trabajo que debe recubrirse. En el recubrimiento de cromo duro galvánico a partir de electrolitos de ácido crómico, debido a la utilización de ánodos auxiliares, también pueden recubrirse superficies internas de componentes. Dado que mediante la pulverización en caliente en primer lugar solo se depositan capas muy rugosas, es necesario un mecanizado posterior mecánico laborioso, que en las capas cerámicas pulverizadas a menudo es muy difícil. Las capas aplicadas mediante pulverización en caliente son a menudo frágiles y muestran de este modo a pesar de valores de dureza muy elevados solo propiedades tribológicas malas.

15 Además, mediante procedimientos de vacío tales como PVD (deposición física en fase de vapor) o CVD (deposición química en fase de vapor) pueden depositarse alternativas de cromo duro, tales como nitruro de titanio (TiN), carburo de wolframio (WC) o nitruro de circonio (ZrN). La tasa de deposición de estos procedimientos es muy baja, de modo que solo pueden depositarse grosores de capa reducidos. Estos procedimientos deben considerarse como alternativa al cromado duro, debido al elevado esfuerzo de aparatos, solo para aplicaciones especiales (tecnología de nicho).

20 Por consiguiente, existe además una gran demanda de alternativas para la deposición de cromo duro.

25 Las capas de estaño-níquel con una composición de aproximadamente el 65% en peso de Sn y aproximadamente el 35% en peso de Ni muestran una alta resistencia a la corrosión y cumplen en este punto una propiedad importante de las capas de cromo duro. Los procedimientos a base de electrolitos de estaño-níquel se caracterizan también porque la relación de aleación es de aproximadamente el 65% en peso de Sn y aproximadamente el 35% en peso de Ni independientemente de la densidad de corriente catódica aplicada en el componente. Los procedimientos muestran también una buena capacidad de distribución, de modo que también pueden recubrirse de manera uniforme componentes geoméricamente complejos. Sin embargo, las capas de estaño-níquel convencionales presentan sólo una dureza reducida de aproximadamente HV 450 a 500 (dureza Vickers) y por consiguiente no pueden servir como alternativa para capas de cromo duro.

35 El documento JP 2014-227602 A se refiere a láminas para el apantallamiento de radiación electromagnética. Sobre una lámina metálica se forma en primer lugar una capa de base delgada de níquel, que pretende impedir la difusión de átomos metálicos a la capa dispuesta sobre la misma de una aleación de estaño. La capa de la aleación de estaño puede estar compuesta de estaño, níquel y dado el caso elementos adicionales (P, W, Fe, Co, Zn, C, S, O) con un porcentaje de desde el 1 hasta el 40% en peso. La capa de la aleación de estaño puede formarse mediante vaporización. Presenta un grosor de desde 0,03 hasta 1,5 μm .

40 En el documento JP H07-34296 A se describe una película de aleación de NiSn para revestir un molde metálico. La película de aleación de NiSn se deposita galvánicamente junto con partículas de un polímero que contiene flúor con un diámetro de desde 2 hasta 8 μm . La película obtenida puede calentarse a continuación a vacío a de 270 a 370°C. En los ejemplos se describe para una capa de estaño-níquel que contiene PTFE con un grosor de capa de 10 μm una dureza de HV 460.

45 El documento JP 2011-007220 A se refiere a una válvula de bola, para la que se recubre galvánicamente una bola de cobre con una capa de estaño-níquel delgada. La capa de estaño-níquel pretende presentar una alta capacidad de deslizamiento. El grosor de capa asciende a de 0,5 a 3 μm .

50 Por consiguiente, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar alternativas a las capas de cromo duro, que superen las desventajas mencionadas anteriormente del estado de la técnica. Objetivos adicionales son proporcionar un procedimiento de producción para ello así como un componente recubierto, que presente como recubrimiento una capa de este tipo.

55 Estos objetivos se alcanzan mediante la capa de estaño-níquel, el procedimiento para su producción y el componente recubierto, que comprende como recubrimiento una capa de estaño-níquel de este tipo, según las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes indican configuraciones ventajosas adicionales.

60 La invención incluye una capa de estaño-níquel con una fase de NiSn, presentando la capa de estaño-níquel una dureza de al menos HV 750 (dureza Vickers) y un grosor de capa de desde 5 hasta 250 μm .

65 Por consiguiente, la capa de estaño-níquel según la invención presenta una dureza claramente mayor que las capas de estaño-níquel convencionales. Por lo demás puede presentar propiedades tribológicas mejoradas significativamente con respecto a las capas de estaño-níquel, que se manifiestan en particular en coeficientes de rozamiento menores. Cuanto menor sea el coeficiente de rozamiento, menor será el desgaste de la capa. Además, debido a la composición de estaño/níquel muestra una resistencia a la corrosión muy alta y también puede

generarse de manera muy uniforme sobre sustratos (componentes) geométricamente complejos. Para ello pueden utilizarse, por ejemplo, procedimientos galvánicos. Por consiguiente, la capa de estaño-níquel según la invención representa una alternativa técnicamente valiosa a las capas de cromo duro.

5 Los inventores descubrieron sorprendentemente que las capas de estaño-níquel según la invención pueden producirse mediante el procedimiento descrito más detalladamente más adelante, que comprende un recocido de una capa de estaño-níquel depositada galvánicamente a al menos 200°C, en particular al menos 380°C. Esta constatación era sorprendente, porque las capas de estaño-níquel por regla general se depositan galvánicamente como fase de NiSn unitaria, es decir con una razón molar de níquel con respecto a estaño de 1:1. La deposición
10 tiene lugar habitualmente en una estructura monofásica y por consiguiente definida y conduce a una composición muy uniforme de la capa. Dado que una capa de estaño-níquel de este tipo ya presenta una estructura definida, dicha fase de NiSn, no era de esperar que mediante el recocido puedan mejorarse significativamente la dureza de la capa de estaño-níquel así como sus propiedades tribológicas.

15 Una mejora de la dureza se encontró, por ejemplo, en capas de níquel-fósforo depositadas sin corriente, que se depositan en primer lugar (totalmente a diferencia de las capas de estaño-níquel) en forma amorfa. Mediante un tratamiento térmico, por ejemplo, entre 300°C y 600°C, se produce la configuración de fases de Ni₃P cristalinas, de las que se asume que son responsables de un aumento de la dureza hasta valores de dureza de hasta HK 1000 (dureza Knoop).

20 Dado que las capas de estaño-níquel, tal como se ha expuesto anteriormente, ya se depositan galvánicamente en una fase definida, hasta la fecha no existía ningún motivo para un experto en la técnica para asumir que el recocido de una capa de estaño-níquel pudiera conducir a una mejora significativa de la dureza y también de las propiedades tribológicas.

25 La capa de estaño-níquel según la invención presenta una fase de NiSn y puede obtenerse por medio de deposición galvánica y recocido posterior, tal como se describirá más detalladamente más adelante. Tras la deposición galvánica, la razón molar de níquel con respecto a estaño asciende a 1:1, lo que corresponde al 67% en peso de estaño y al 33% en peso de níquel, con respecto a el contenido total de estaño y níquel (% en peso = tanto por
30 ciento en peso). El recocido se realiza preferiblemente de tal manera que se evite una difusión de estaño o níquel desde la capa y por consiguiente también en la capa de estaño-níquel final haya una razón molar de níquel con respecto a estaño de 1:1. Para ello, el recocido puede realizarse a una temperatura de desde 200°C hasta 750°C, preferiblemente de 380°C a 650°C. El recocido puede durar de 20 a 240 min, en particular de 25 a 200 min.

35 La composición de la capa de estaño-níquel se determina mediante análisis de fluorescencia de rayos X con un aparato de medición de fluorescencia de rayos X Fischerscope X-Ray XDAL según la norma DIN EN ISO 3497. La precisión de medición es de ± 2% en peso o mejor.

40 La capa de estaño-níquel puede estar compuesta completamente de estaño y níquel y dado el caso impurezas inevitables, que proceden del baño galvánico usado. Sin embargo, es posible que debido al recocido lleguen elementos adicionales a la capa de estaño-níquel. Por ejemplo, pueden difundirse átomos desde un posible sustrato a la capa de estaño-níquel. También es posible que durante el recocido lleguen átomos desde la atmósfera a la capa de estaño-níquel.

45 La capa de estaño-níquel presenta una dureza de al menos HV 750. La capa de estaño-níquel puede presentar en particular una dureza en el intervalo de desde HV 800 hasta 1050, por ejemplo, en el intervalo de desde HV 850 hasta 1000 o en el intervalo de desde HV 850 hasta 950. En el marco de esta solicitud se determina la dureza Vickers según la norma DIN EN ISO 4516. Detalles a este respecto se describen más adelante en los métodos.

50 Tal como ya se ha mencionado anteriormente, la elevada dureza de las capas de estaño-níquel según la invención puede atribuirse a un recocido. Pueden obtenerse durezas de HV 900, por ejemplo, sin más con un tratamiento térmico de una hora en un intervalo de desde 400°C hasta 520°C. Los inventores sospechan que la configuración de fases definidas adicionales durante el recocido es corresponsable del aumento de la dureza de las capas de estaño-níquel. Así pueden observarse dado el caso en el difractograma de rayos X de una capa de estaño-níquel recocida,
55 además de la fase de NiSn original, nuevos reflejos, a los que puede asociarse una composición de SnO₂ o Ni₄₈Sn₅₂.

Por consiguiente, la capa de estaño-níquel puede presentar, además de una fase de NiSn, fases adicionales, que se seleccionan de SnO₂ y/o Ni₄₈Sn₅₂.

60 Habitualmente, la capa de estaño-níquel se deposita galvánicamente durante su producción sobre un sustrato, por ejemplo, un componente. Un sustrato de este tipo puede contener, por ejemplo, uno o varios metales y/o una o varias aleaciones metálicas o estar compuesto totalmente por los mismos. El sustrato puede comprender preferiblemente acero, cobre o latón o estar compuesto totalmente por los mismos. Ejemplos de tales sustratos son, por ejemplo, chapas de acero, cobre o incluso latón.

65 Según un perfeccionamiento de esta forma de realización, el sustrato contiene cobre. También puede estar

compuesto totalmente por cobre. En la capa de estaño-níquel pueden configurarse durante el recocido también fases que contienen cobre, por ejemplo, una fase de NiCuSn, tal como pudo comprobarse en el difractograma de rayos X de una capa de este tipo. Por consiguiente, la capa de estaño-níquel puede contener una fase de NiCuSn. Las capas de estaño-níquel depositadas sobre sustratos que contienen cobre pueden presentar tras el recocido una elevada dureza de en torno a HV 900 (dureza Vickers) y en ocasiones mayor.

Si se desea, puede impedirse una difusión de átomos de cobre a la capa de estaño-níquel, al generar entre el sustrato y la capa de estaño-níquel una barrera de difusión de níquel. Esta puede generarse, por ejemplo, mediante la deposición química o galvánica de níquel.

Cuando la capa de estaño-níquel está configurada sobre un sustrato, entonces forma por regla general la capa superficial final. Una capa superficial final representa la capa más externa en la superficie, sobre la que no se genera ninguna capa adicional. Es decir, la capa de estaño-níquel representa por tanto de manera análoga al uso habitual de una capa de cromo duro una capa superficial más externa, dura.

Tal como ya se ha mencionado anteriormente, los procedimientos de deposición galvánica para capas de estaño-níquel presenta una buena capacidad de distribución, de modo que también pueden recubrirse de manera uniforme sustratos geoméricamente complejos. Una ventaja especial de la capa de estaño-níquel según la invención es que esta puede depositarse galvánicamente con prácticamente cualquier grosor de capa. La capa de estaño-níquel presenta, en particular cuando se utiliza para un propósito de uso similar al de una capa de cromo duro, un grosor de capa de 250 μm o menor, concretamente de 5 a 250 μm . El grosor de capa puede encontrarse en particular en el intervalo de desde 5 hasta 200 μm , preferiblemente en el intervalo de desde 5 hasta 150 μm . El grosor de capa se determina por medio de análisis de fluorescencia de rayos X según la norma DIN EN ISO 3497.

Como aspecto adicional de la invención se indica un procedimiento para la producción de las capas de estaño-níquel descritas anteriormente. El procedimiento según la invención comprende:

(A) depositar galvánicamente una capa de estaño-níquel con una fase de NiSn y un grosor de capa de desde 5 hasta 250 μm , y

(B) recocer la capa de estaño-níquel depositada a al menos 200°C, de modo que la capa de estaño-níquel presenta una dureza de al menos HV 750.

En el marco de esta solicitud, las capas de estaño-níquel depositadas galvánicamente, pero todavía no recocidas, se denominan también "capa de estaño-níquel depositada". Mediante el recocido de una capa de estaño-níquel depositada de este tipo en la etapa (B) se obtiene entonces una capa de estaño-níquel según la invención con una dureza de al menos HV 750 (dureza Vickers). El procedimiento posibilita un acceso fácil a las capas de estaño-níquel con elevada dureza según la invención.

Mediante el procedimiento según la invención se obtienen las capas de estaño-níquel según la invención descritas anteriormente. Por tanto, las explicaciones realizadas anteriormente para las capas de estaño-níquel son también aplicables para el procedimiento según la invención. La deposición galvánica puede tener lugar sobre un sustrato, que comprende uno o varios metales y/o una o varias aleaciones metálicas o está compuesto por los mismos. El sustrato comprende preferiblemente acero, cobre o latón o está compuesto por los mismos. Por regla general, la capa de estaño-níquel forma la capa superficial final sobre el sustrato. Las capas de estaño-níquel se depositan con un grosor de capa de 250 μm o menor, concretamente con un grosor de capa en el intervalo de desde 5 hasta 250 μm , en particular de 5 a 200 μm , preferiblemente de 5 a 150 μm . Debido al recocido, la capa de estaño-níquel presenta una dureza de al menos HV 750. Durante el recocido pueden formarse, además de la fase de NiSn, una o varias de las fases descritas anteriormente. Si la capa de estaño-níquel se deposita sobre un sustrato, entonces por regla general experimenta recocido junto con el sustrato. Tras la deposición galvánica, la razón molar de níquel con respecto a estaño asciende a 1:1, lo que corresponde al 67% en peso de estaño y al 33% en peso de níquel, con respecto al contenido total de estaño y níquel. Preferiblemente, el recocido se realiza de tal manera que se evita una difusión de estaño o níquel desde la capa y por consiguiente también hay en la capa de estaño-níquel final una razón molar de níquel con respecto a estaño de 1:1.

La capa de estaño-níquel se deposita en la etapa (A) como fase de NiSn unitaria. Durante el recocido pueden generarse, tal como se ha descrito anteriormente, fases adicionales en la capa de estaño-níquel. Debido al recocido pueden llegar también elementos adicionales, por ejemplo, desde un sustrato o desde la atmósfera, a la capa de estaño-níquel.

El recocido de la capa de estaño-níquel depositada tiene, tal como ya se ha mencionado anteriormente, una importancia especial en la mejora de la dureza y, según la gestión del procedimiento, de las propiedades tribológicas de la capa de estaño-níquel. Para ello, en la etapa (B) puede recocerse a las temperaturas indicadas durante al menos 20 min. Por regla general, el recocido no dura más de 240 min. Puede recocerse en particular durante de 25 a 200 min, preferiblemente durante de 30 a 120 min, de manera especialmente preferible durante de 35 a 90 min,

por ejemplo, durante aproximadamente 1 hora, a las temperaturas indicadas.

5 En el caso de un recocido a 200°C, en particular al menos 300°C, durante, por ejemplo, 120 min o 180 min se observa ya un aumento significativo de la dureza en comparación con las capas de estaño-níquel no recocidas. Sin embargo, una mejora de las propiedades tribológicas en la mayoría de los casos es sólo moderada. A temperaturas de 380°C y más pudieron observarse durezas mejoradas y también propiedades tribológicas claramente mejoradas. Es decir, en las capas de estaño-níquel no hay una correlación directa entre una elevada dureza y buenas propiedades tribológicas. Por tanto, para el recocido en la etapa (B) se utiliza preferiblemente una temperatura de al menos 380°C. En el caso de temperaturas demasiado elevadas la dureza puede de nuevo disminuir un poco, de modo que la dureza es menor que en las condiciones especialmente preferidas. El recocido se realiza preferiblemente a temperaturas de 750°C y menores, en particular 650°C y menores.

15 Puede recocerse en particular a una temperatura en el intervalo de desde 390°C hasta 550°C, preferiblemente de 400°C a 520°C, de manera especialmente preferible de 400°C a 450°C. Se obtienen capas de estaño-níquel especialmente ventajosas cuando se utiliza una combinación de una duración de tiempo preferida y una temperatura preferida para el recocido. En el caso de recocer demasiado poco y/o a una temperatura demasiado baja se obtienen una dureza menor o peores propiedades tribológicas.

20 El recocido puede, pero no tiene que, realizarse bajo gas protector. Más bien se ha mostrado que un recocido en una atmósfera que contiene oxígeno, en particular en aire, puede tener un efecto ventajoso sobre la dureza o las propiedades tribológicas de la capa de estaño-níquel. Así pueden configurarse, por ejemplo, una o varias fases de SnO₂.

25 Para la deposición galvánica de la capa de estaño-níquel en la etapa (A) pueden usarse procedimientos en sí conocidos para el experto en la técnica. Para ello se usa por regla general una disolución de electrolito que contiene iones estaño e iones níquel. Esto posibilita en particular una deposición uniforme sobre sustratos, que contienen uno o varios metales y/o una o varias aleaciones metálicas o están compuestos por los mismos.

30 Una disolución de electrolito de este tipo puede contener, además de sales de estaño, por ejemplo, un cloruro de estaño(II), y sales de níquel, por ejemplo, un cloruro de níquel(II), también aditivos. Un aditivo de este tipo puede ser, por ejemplo, una sal de flúor soluble en agua, en particular fluoruro de amonio y/o fluoruro de sodio. Se sospecha que los iones fluoruro estabilizan un complejo de dos núcleos de estaño y níquel, que se encarga de una relación de aleación muy constante de las capas de estaño-níquel en una razón molar de 1:1.

35 Para una deposición galvánica es adecuado en particular un electrolito ácido con de 40 a 60 g/l de cloruro de estaño(II) hexahidratado, de 200 a 300 g/l de cloruro de níquel(II) hexahidratado y de 30 a 50 g/l de iones fluoruro, que se añaden como fluoruro de amonio y/o fluoruro de sodio. A este respecto, la concentración de níquel es mayor que la de estaño, dado que es menos noble.

40 La deposición galvánica tiene lugar preferiblemente a temperaturas en el intervalo de desde 60°C hasta 70°C. El valor de pH del electrolito asciende preferiblemente a de 2,5 a 3,5. Las densidades de corriente catódica usadas para la deposición se encuentran preferiblemente en el intervalo de desde 2 hasta 4 A/dm². Así pueden alcanzarse tasas de deposición de aproximadamente 0,8 µm/min.

45 Con el procedimiento según la invención pueden dotarse sustratos o componentes de una capa de estaño-níquel según la invención. Por consiguiente, también se proporciona un procedimiento de producción para un componente recubierto, que como recubrimiento comprende una de las capas de estaño-níquel descritas anteriormente. El procedimiento comprende las etapas de:

50 (A) depositar galvánicamente una capa de estaño-níquel con una fase de NiSn y un grosor de capa de desde 5 hasta 250 µm sobre un componente, y

55 (B) recocer el componente con la capa de estaño-níquel depositada a al menos 200°C, en particular al menos 300°C, preferiblemente al menos 380°C y/o como máximo 750°C, de modo que la capa de estaño-níquel presenta una dureza de al menos HV 750.

Por consiguiente, la capa de estaño-níquel se forma por regla general como capa superficial final sobre el componente.

60 Como aspecto adicional de la solicitud se indica un componente recubierto, que como recubrimiento comprende una capa de estaño-níquel según al menos una de las formas de realización descritas anteriormente. Como componente puede usarse, por ejemplo, uno de los sustratos descritos anteriormente. Por consiguiente, el componente recubierto puede comprender una combinación de sustrato y la capa de estaño-níquel o estar compuesto por la misma. El componente puede estar recubierto por toda la superficie con la capa de estaño-níquel. La capa de estaño-níquel puede formar en particular la capa superficial final sobre el componente.

Ejemplos

Se usaron los siguientes métodos:

5 La medición de la dureza tuvo lugar por parte del Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (FEM), Schwäbisch Gmünd (Alemania) según la norma SOP 7 Met-0108: DIN EN ISO 4516 (octubre de 2002), Recubrimientos metálicos y otros recubrimientos inorgánicos. Ensayos de microdureza Vickers y Knoop. En el marco de la solicitud, la determinación tuvo lugar exclusivamente según Vickers a grosores de capa < 15 µm en el corte transversal y a grosores de capa < 80 µm en superficies.

10 La indicación de la dureza Vickers tiene lugar mediante el signo "HV". Detrás del valor de dureza se indican las siguientes condiciones de ensayo:

15 a) la fuerza de ensayo en Newton (N) (multiplicada por un factor de proporcionalidad de 0,102), y

b) la duración de acción en segundos (s), siempre que difiera de desde 10 hasta 15 segundos.

20 Ejemplo 1: 640 HV 0,1: dureza Vickers 640, determinada con una fuerza de ensayo de 0,9807 N, que actúa durante de 10 a 15 s.

Ejemplo 2: 640 HV 0,1/20: dureza Vickers 640, determinada con una fuerza de ensayo de 0,9807 N, que actuó durante 20 s.

25 A partir de la norma DIN EN ISO 4516 (octubre 2002) se obtiene que la dureza Vickers se indica de manera adimensional. La fuerza de ensayo usada va asociada durante la determinación de la dureza Vickers directamente en el valor de dureza, de modo que también pueden compararse directamente entre sí valores de dureza, que se midieron a diferentes fuerzas de ensayo.

30 Los estudios con respecto a la tribología se realizaron con el aparato de ensayo CSEM Tribometer Pin-Disc-Machine. El cuerpo complementario era una bola con un diámetro de 6 mm de la aleación 100 Cr6, número de material 1.3505.

Parámetros para la medición de la tribología:

35 Fuerza normal: 5 N

Número de revoluciones: 500 min⁻¹

Velocidad de deslizamiento: 52,4 mm/s

Temperatura: 23 ± 2°C

Humedad relativa: 50 ± 6%

40 Giros: 10.000

45 Se realizaron estudios de difracción de rayos X en un difractómetro de rayos X D8 GADDS de la empresa Bruker AXS. El rayo primario de Cu-K_α se orientó en paralelo con un espejo Göbel y se limitó mediante un colimador de 1 mm y un diafragma anular para una medición con resolución local. La detección tuvo lugar con un detector bidimensional Vantec 500.

La medición del grosor de capa tuvo lugar con un aparato de medición de fluorescencia de rayos X Fischerscope X-Ray XDAL según la norma DIN EN ISO 3497.

50 El análisis de la composición de las aleaciones tuvo lugar igualmente mediante análisis de fluorescencia de rayos X con el aparato mencionado anteriormente según la norma DIN EN ISO 3497. Los valores de medición se obtienen con una precisión de ± 2% en peso o mejor.

55 Para los ejemplos 1 y 2 siguientes así como el ejemplo comparativo 1 se usaron chapas de latón con una dimensión de 50 x 50 x 5 mm como sustratos. Estas se limpiaron en un producto de limpieza alcalino, acuoso, y a continuación se decaparon en una disolución ácida de peroxodisulfato de sodio en ácido sulfúrico. El pretratamiento tuvo lugar tal como sigue:

1) Desengrasado por ultrasonidos alcalino en el desengrasador Slotoclean AK 160:

60 Mezcla básica con 30 g/l de sal desengrasante Slotoclean AK 161, a 60°C durante 1 minuto.

Aclarado con agua destilada.

2) Desengrasado catódico en el producto de limpieza Slotoclean DCG-F:

65 Mezcla básica con 60 ml/l de concentrado desengrasante Slotoclean DCG-F, a 20°C durante 1 minuto.

Aclarado con agua destilada.

3) Decapado en activación de cobre S 40:

5 Mezcla básica con 100 g/l de sal de cobre S 40 y 100 ml/l de ácido sulfúrico con una densidad de 1,84 g/cm³, a 20°C durante de 10 segundos a 1 minuto, según el material de base.

Aclarado con agua destilada.

10 Slotoclean AK 161, Slotoclean DCG-F y sal de cobre S 40 son productos de la empresa Dr.-Ing. Max Schlötter.

Ejemplo 1:

15 Sobre una chapa de latón así pretratada se depositó galvánicamente a partir de un electrolito de estaño-níquel a una densidad de corriente de 1 A/dm² y una duración de deposición de 120 minutos una capa de estaño-níquel de 40 μm de grosor. Para ello se recubrió con un electrolito de aleación de estaño-níquel SLOTOLOY NIT 10 de la empresa Dr.-Ing. Max Schlötter.

20 La mezcla básica contiene:
48 g/l de cloruro de estaño(II) hexahidratado
243 g/l de cloruro de níquel(II) hexahidratado
250 ml/l de aditivo SLOTOLOY NIT 11

25 El aditivo SLOTOLOY NIT 11 es un producto comercial de la empresa Dr.-Ing. Max Schlötter.

Temperatura de electrolito: 65°C
Densidad de corriente: 1 A/dm²
Duración de la deposición: 120 minutos

30 Composición de la capa depositada: el 65 ± 2% en peso de estaño y el 35 ± 2% en peso de níquel
Grosor de capa: 40 μm

De la capa de estaño-níquel así depositada se midió la microdureza según Vickers con un aparato de prueba de microdureza. Directamente tras la deposición se midió un valor de 630 HV 0,02.

35 La muestra se recoció a continuación durante 1 hora a 500°C sin gas protector y a continuación se repitió la determinación de la dureza. A este respecto el valor ascendió a 920 HV 0,02.

Ejemplo 2:

40 Se depositó sobre una chapa de latón una capa de estaño-níquel con una estructura muy texturizada. En el difractograma de rayos X sólo podía reconocerse un reflejo, concretamente el reflejo de una fase de NiSn unitaria.

45 La muestra se calentó entonces *in situ* en escalones de en cada caso 50°C hasta 500°C, ascendiendo la duración del intervalo hasta la en cada caso siguiente temperatura a 25 min. Hasta 300°C no puede reconocerse ninguna variación de fase. A partir de 400°C aparecen en el difractograma reflejos nuevos. Esta nueva fase pudo identificarse como óxido de estaño (SnO₂). Se registraron nuevos reflejos adicionales, que pudieron asociarse a una nueva fase generada Ni₄₈Sn₅₂.

50 Ejemplo comparativo 1:

Como ejemplo comparativo sirve la producción de un recubrimiento de cromo duro convencional. La deposición tuvo lugar a partir del baño de cromo duro S de la empresa Dr.-Ing. Max Schlötter.

55 La mezcla básica contiene:
220 g/l de trióxido de cromo
0,75 ml/l de ácido sulfúrico, químicamente puro, densidad 1,84 g/cm³
40 ml/l de aditivo de baño de cromo duro S1

60 El aditivo de cromo duro S1 es un producto de la empresa Dr.-Ing. Max Schlötter y contiene un 20% de ácido hexafluorosilícico.

Condiciones de deposición:
Densidad de corriente: 50 A/dm²
Duración de la deposición: 10 minutos
Temperatura: 54°C

65

Grosor de capa: 10 μm

Una medición de la dureza dio como resultado para la capa de cromo duro así producida un valor de 890 HV 0,015. Presenta un coeficiente de rozamiento (valor medio) de 0,63228 y una profundidad de huella de desgaste (valor medio) de 0,87 μm .

5

Ejemplo 3:

10 Sobre chapas de cobre se depositaron de manera análoga al ejemplo 1 capas de estaño-níquel. Las chapas se pretrataron previamente de manera análoga a las chapas de latón. Se recocieron las muestras 1 a 4 a 200°C, 350°C, 450°C o 550°C durante en cada caso 3 horas bajo atmósfera de gas protector de argón. A continuación se realizaron mediciones de tribología. Los resultados para la dureza, el rozamiento y el desgaste se resumen en la tabla 1.

Tabla 1:

| Muestra | Recocido | Dureza Vickers HV 0,015 (valor medio) | Coeficiente de rozamiento (valor medio) | Profundidad de huella de desgaste (valor medio, μm) |
|---------|----------|---------------------------------------|---|---|
| 1 | 200°C | 791 | 0,60667 | 5,32 |
| 2 | 350°C | 890 | 0,65222 | 4,13 |
| 3 | 450°C | 859 | 0,51169 | 1,56 |
| 4* | 550°C | 591 | 0,50809 | 4,74 |

*Ejemplo de referencia, no según la invención.

15

El ejemplo 1 demuestra que mediante el recocido de una capa de estaño-níquel depositada se aumenta considerablemente la dureza. A este respecto se obtienen durezas Vickers, que se encuentran en el intervalo de las capas de cromo duro habituales (véase el ejemplo comparativo 1). Por consiguiente, una capa de estaño-níquel según la invención representa una alternativa que puede implementarse de manera técnicamente sencilla a las capas de cromo duro.

20

25 El ejemplo 3 muestra que mediante el procedimiento según la invención con una etapa de recocido a 200°C o 350°C ya se observan durezas mejoradas significativamente. Una temperatura mayor condujo entonces a propiedades tribológicas claramente mejoradas de la capa de estaño-níquel. Este ejemplo demuestra que mediante el procedimiento según la invención pueden obtenerse capas de estaño-níquel con propiedades tribológicas muy buenas. La Temperatura en la etapa de recocido tiene aparentemente una clara influencia sobre el coeficiente de rozamiento de la superficie. Se encontró que este disminuye de nuevo en el caso de una temperatura creciente. Un aumento de la temperatura de recocido de 450°C a 550°C condujo en este ejemplo a una disminución de la dureza de desde 845 hasta 950 HV 0,015 hasta 591 HV 0,015. Esto iba asociado también con un empeoramiento de las propiedades tribológicas.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Capa de estaño-níquel con una fase de NiSn, presentando la capa de estaño-níquel una dureza de al menos HV 750 (dureza Vickers), y un grosor de capa, determinado mediante análisis de fluorescencia de rayos X según la norma DIN EN ISO 3497, de desde 5 hasta 250 μm .
2. Capa de estaño-níquel según la reivindicación 1, presentando la capa de estaño-níquel una dureza en el intervalo de desde HV 800 hasta 1050.
- 10 3. Capa de estaño-níquel según la reivindicación 1 ó 2, habiendo en la capa de estaño-níquel una razón molar de níquel con respecto a estaño de 1:1.
4. Capa de estaño-níquel según una de las reivindicaciones 1 a 3, estando aplicada la capa de estaño-níquel sobre un sustrato, que comprende un metal y/o una aleación metálica.
- 15 5. Capa de estaño-níquel según la reivindicación 4, comprendiendo el sustrato acero, cobre o latón.
6. Capa de estaño-níquel según la reivindicación 4 ó 5, conteniendo el sustrato cobre y presentando la capa de estaño-níquel una fase de NiCuSn.
- 20 7. Capa de estaño-níquel según una de las reivindicaciones 4 a 6, formando la capa de estaño-níquel la capa superficial final sobre el sustrato.
8. Capa de estaño-níquel según una de las reivindicaciones 1 a 7, presentando la capa de estaño-níquel un grosor de capa de desde 5 hasta 150 μm .
- 25 9. Procedimiento para la producción de una capa de estaño-níquel según la reivindicación 1, que comprende:
30 (A) depositar galvánicamente una capa de estaño-níquel con una fase de NiSn y un grosor de capa, determinado mediante análisis de fluorescencia de rayos X según la norma DIN EN ISO 3497, de desde 5 hasta 250 μm , y
(B) recocer la capa de estaño-níquel depositada a al menos 200°C, de modo que la capa de estaño-níquel presenta una dureza de al menos HV 750.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, recociéndose durante al menos 20 min.
11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, teniendo lugar el recocido a una temperatura de al menos 380°C y como máximo 750°C.
- 40 12. Componente recubierto, que comprende como recubrimiento una capa de estaño-níquel según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 45 13. Componente recubierto según la reivindicación 12, formando la capa de estaño-níquel la capa superficial final sobre el componente.