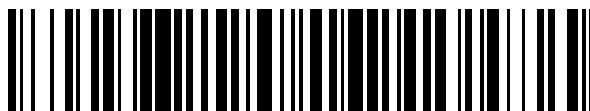


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 173**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 5/14 (2006.01)

C25D 5/36 (2006.01)

C25D 5/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2016 PCT/FI2016/050625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2017 WO17042438**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2016 E 16843730 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3350359**

54 Título: **Revestimiento basado en cromo, procedimiento para producir un revestimiento basado en cromo y objeto revestido**

30 Prioridad:

09.09.2015 WO PCT/FI2015/050587

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.10.2020

73 Titular/es:

**SAVROC LTD (100.0%)
Lukkokuja 4,
70420 Kuopio, FI**

72 Inventor/es:

RÄISÄ, JUSSI

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 788 173 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

Revestimiento basado en cromo, procedimiento para producir un revestimiento basado en cromo y objeto revestido

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un revestimiento basado en cromo.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

El revestimiento de cromo se utiliza ampliamente como revestimiento de superficie para diferentes artículos, debido a su valor de dureza elevado, apariencia atractiva y resistencia al desgaste y a la corrosión superiores. Tradicionalmente, la deposición de Cr se realiza mediante galvanoplastia o electrodeposición a partir de un baño electrolítico que contiene iones Cr hexavalentes. El procedimiento es de naturaleza altamente tóxica. Se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar revestimientos y procedimientos de revestimiento alternativos para reemplazar el Cr hexavalente en galvanoplastia. Entre esos procedimientos alternativos, la galvanoplastia de Cr trivalente parece ser atractiva, debido a su bajo coste, la conveniencia de fabricación mediante la utilización de productos químicos respetuosos con el medio ambiente y no tóxicos, y la capacidad para producir un depósito brillante de Cr. Sin embargo, sigue siendo difícil de conseguir un procedimiento a escala industrial que proporcione un depósito de Cr duro y resistente a la corrosión mediante una solución acuosa de cromo trivalente.

Muchos procedimientos de deposición de la técnica anterior no son capaces de producir revestimientos con un valor de microdureza Vickers de 1.500 HV o más, medida según la norma SFS-EN ISO 4516. Otros defectos de los revestimientos basados en cromo conocidos son sus resistencias al desgaste y a la corrosión inadecuadas. El revestimiento de cromo como tal tiene un carácter muy frágil. El número de grietas y microgrietas en un revestimiento de cromo aumenta junto con el espesor del revestimiento, lo que perjudica la resistencia a la corrosión del revestimiento.

La deposición de níquel, mediante deposición por vía química o galvanoplastia, se ha propuesto también como una alternativa al cromo duro. Entre los inconvenientes de la deposición de níquel se incluyen deficiencias en la dureza, el coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste. La deposición de níquel y el cromo no son revestimientos intercambiables. Los dos tienen propiedades de depósito únicas y, por lo tanto, cada uno tiene sus aplicaciones distintas.

Se han propuesto soluciones parciales al problema en las Patentes WO 2015/107256 A1, WO 2015/107255 A1, WO 2014/111624 A1 y WO 2014/111616 A1, en las que se describen revestimientos que contienen cromo.

Además, en el documento de Huang et al. de 2009 (Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr-Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath, Surface & Coatings Technology 203: 3686), se da a conocer un procedimiento para la producción de un revestimiento basado en aleación de Cr-Ni. El revestimiento adolece de una resistencia a la corrosión deficiente si se trata térmicamente a una temperatura superior a 350 °C. Por lo tanto, se recomienda un procedimiento de electrodeposición secuencial de dos etapas.

Por otra parte, en Huang et al. 2014 (Microstructure analysis of a Cr-Ni multilayer pulse-electroplated in a bath containing trivalent chromium and divalent nickel ions, Surface & Coatings Technology 255: 153), se preparó con éxito una capa múltiple, mediante electrodeposición pulsada, de Cr-Ni compuesta de subcapas ricas en Cr de tamaño nanométrico amorfo y ricas en Ni cristalino, en un baño de revestimiento que contenía iones Cr^{3+} y Ni^{2+} . En Huang et al. 2009 y Huang et al. 2014, la concentración de níquel en el baño de galvanoplastia fue de 0,2 M y 0,4 M, respectivamente.

La Patente GB1482747 da a conocer un procedimiento de electrodeposición de depósitos que contienen cromo sobre un sustrato, procedimiento que comprende proporcionar un ánodo y un cátodo en un baño de galvanoplastia de cromo acuoso que contiene iones de cromo trivalentes disueltos y iones de hipofosfito en una concentración de, como mínimo, el 0,08 molar, y hacer pasar una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo para depositar cromo sobre el cátodo.

M. EI-SHARIF et al., "Effect of heat treatment on microstructure of Cr-Ni-Fe coatings prepared by electrodeposition", MATERIALS SCIENCE FORUM, vol. 163-165, 1994, páginas 633-638, da a conocer un procedimiento para la electrodeposición de revestimientos de Cr-Ni-Fe.

60 OBJETIVO DE LA INVENCION

El objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento para producir un revestimiento basado en cromo.

CARACTERÍSTICAS

El procedimiento para producir un revestimiento basado en cromo, según la presente divulgación, se caracteriza por lo que se presenta en la reivindicación 1.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

Los dibujos adjuntos, que se incluyen para proporcionar una comprensión adicional de la divulgación y constituyen una parte de la presente memoria descriptiva, ilustran realizaciones de la presente invención y, junto con la descripción, ayudan a explicar los principios de la presente invención. En los dibujos:

La figura 1 es una ilustración de diagrama de flujo de una realización del procedimiento, según la presente divulgación.

La figura 2 es una presentación esquemática de una realización de un revestimiento, según la presente divulgación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un aspecto, se da a conocer un revestimiento basado en cromo que comprende cromo (Cr), carbono (C) y hierro (Fe), electrodepositándose Cr a partir de un baño de Cr trivalente. El revestimiento se caracteriza por que el revestimiento comprende, además, níquel (Ni) electrodepositado a partir del baño de Cr que contiene, como mínimo, $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de cationes de Ni, por que el C está, como mínimo, parcialmente en forma de, como mínimo, un compuesto de carburo de cromo, por que el revestimiento ha sido tratado térmicamente a una temperatura de $400\text{-}1.200^\circ\text{C}$, o a una temperatura de $400\text{-}650^\circ\text{C}$, o a una temperatura de $650\text{-}820^\circ\text{C}$, o a una temperatura de $820\text{-}1.200^\circ\text{C}$, y por que la dureza del revestimiento es de, como mínimo, 1.500 HV en una escala de microdureza de Vickers, medida según la norma SFS-EN ISO 4516. La norma se basa en un ensayo de microindentación de revestimientos inorgánicos, entre los que se incluyen revestimientos metálicos. La temperatura del tratamiento térmico puede ser, por ejemplo, de $650\text{-}1.200^\circ\text{C}$. Alternativamente, la temperatura del tratamiento térmico puede ser de $700\text{-}800^\circ\text{C}$. La temperatura del tratamiento térmico puede ser de $650\text{-}820^\circ\text{C}$. También es posible realizar el tratamiento térmico a una temperatura de $830\text{-}900^\circ\text{C}$. De este modo, dentro del intervalo de temperatura de $400\text{-}1.200^\circ\text{C}$, existen diversas alternativas. Se puede utilizar una temperatura de $400\text{-}650^\circ\text{C}$ en algunas situaciones. Alternativamente, se puede utilizar una temperatura de $650\text{-}800^\circ\text{C}$. También se puede utilizar una temperatura de $800\text{-}1.200^\circ\text{C}$.

En la presente memoria descriptiva, por tratamiento térmico se entiende, a menos que se indique lo contrario, un tratamiento en el que la temperatura del revestimiento alcanza la temperatura dada, como mínimo, de manera momentánea. El revestimiento, según la presente divulgación, comprende normalmente el 90-95 % en peso de Cr. El contenido de Fe del revestimiento es, normalmente, del 5-8 % en peso. El contenido de Ni es, normalmente, del 0,5-3 % en peso. La composición de revestimiento se puede analizar mediante espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS, *energy dispersive spectroscopy*). El revestimiento comprende además C, pero la cantidad no se puede medir con una medición EDS. El carbono está presente como, como mínimo, un carburo. Debido al procedimiento de fabricación, el revestimiento normalmente contiene elementos adicionales además de Cr, Ni, Fe y C. Por ejemplo, pueden estar presentes cobre (Cu) y zinc (Zn). Pueden existir como elementos puros o en diversos compuestos o mezclas con Cr, Ni Fe y C o entre sí.

En la presente divulgación, a menos que se indique lo contrario, galvanoplastia, chapado electrolítico y electrodeposición deben entenderse como sinónimos. En la presente memoria descriptiva, depositar una capa sobre el objeto significa depositar una capa directamente sobre el objeto a revestir o sobre la capa anterior que se ha depositado sobre el objeto. En la presente divulgación, el Cr se deposita mediante galvanoplastia a partir de un baño de Cr trivalente. A este respecto, la frase "galvanoplastia a partir de un baño de cromo trivalente" se utiliza para definir una etapa del procedimiento en la que se deposita una capa basada en cromo a partir de un baño electrolítico en el que el cromo está presente sustancialmente solo en la forma trivalente.

La fuente de Ni para el presente revestimiento es el baño de Cr. El baño contiene, como mínimo, $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de cationes de Ni. Los cationes pueden ser cationes Ni^{2+} o cationes Ni^{4+} . Es posible que tanto los cationes Ni^{2+} como los cationes Ni^{4+} sean la fuente del Ni en el revestimiento. En una realización, el baño de Cr contiene de 20 a $150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de cationes de Ni. En una realización, el baño de Cr contiene de 20 a $80 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de cationes de Ni. Además, es posible que el baño contenga, como mínimo, $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de cationes de Ni. Por ejemplo, el baño puede contener de 50 a $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de cationes de Ni.

El espesor de la o las capas que contienen Cr puede variar ampliamente dependiendo de la aplicación. Para aplicaciones de revestimiento decorativo, es necesaria una capa más delgada que para aplicaciones de revestimiento resistente a la corrosión o al desgaste. El espesor del revestimiento depende del número y espesor de las capas que comprende. El espesor del revestimiento puede variar entre $0,05\text{-}200 \mu\text{m}$. El espesor del revestimiento puede ser, por ejemplo, de $0,5\text{-}100 \mu\text{m}$. Alternativamente, el espesor del revestimiento puede ser de $0,3\text{-}5 \mu\text{m}$.

El espesor y la composición, tanto del revestimiento como de sus capas constituyentes opcionales, determinan

conjuntamente las propiedades del revestimiento. Normalmente, los revestimientos según la presente divulgación son duros. Se pueden utilizar para reemplazar los revestimientos tradicionales de cromo duro.

5 En una realización, la dureza del revestimiento es de, como mínimo, 1.500 HV_{0,05}. Se pueden prever realizaciones en las que la dureza del revestimiento sea de, como mínimo, 2.000 HV.

10 En una realización el, como mínimo, un compuesto de carburo de cromo comprende Cr₃C₂, Cr₇C₃ o Cr₂₃C₆, o una combinación de los mismos. En la presente memoria descriptiva, se debe entender que el término carburo de cromo incluye todas las composiciones químicas de carburo de cromo, tales como Cr₃C₂, Cr₇C₃ y Cr₂₃C₆. La cantidad y la proporción entre los diferentes compuestos de carburo de cromo pueden variar. Los carburos de cromo mejoran de manera ventajosa la dureza del revestimiento.

15 En una realización, como mínimo, parte del Ni y Cr se disuelven entre sí. El Ni y el Cr son solubles entre sí en diferentes concentraciones. En otras palabras, los metales se pueden disolver completamente entre sí. Alternativamente, los metales pueden estar solo parcialmente disueltos entre sí. La disolución mutua puede tener lugar durante un tratamiento térmico del revestimiento según la presente divulgación. Cuando los dos metales están, como mínimo, parcialmente disueltos entre sí, el Ni no es necesariamente detectable en una medición del espectro de XRD.

20 Es posible que el revestimiento comprenda uno o más óxidos de cromo. Sin pretender limitar la presente divulgación por ninguna teoría específica, se pueden formar óxidos de cromo durante el tratamiento térmico. Entre los ejemplos de óxidos de cromo que pueden estar presentes en el revestimiento están CrO₃, CrO, Cr₂O₃ o sus combinaciones.

25 Además, es posible que el revestimiento comprenda nitruro de cromo (CrN). Sin pretender limitar la presente divulgación por ninguna teoría específica, se puede formar nitruro de cromo durante el tratamiento térmico.

Tanto el o los óxidos de cromo como el nitruro de cromo pueden influir en las propiedades del revestimiento según la presente divulgación.

30 El desgaste por abrasión de un revestimiento se puede medir, por ejemplo, mediante el ensayo de abrasión Taber. El resultado se expresa como un índice Taber, en el que un valor menor indica una mayor resistencia a la abrasión. Los valores típicos de revestimientos de cromo duro van de 2 a 5, cuando se hace el ensayo según la norma ISO 9352. El ensayo se realizó con un TABER 5135 Abraser, el tipo de rueda era CS 10, velocidad de rotación 72 rpm, carga 1.000 g y el número total de ciclos 6.000. El desgaste se determinó midiendo el peso inicial del objeto, los pesos intermedios después de cada 1.000 ciclos y el peso final del objeto después de terminar el ensayo. El revestimiento, según la presente divulgación, tiene una resistencia a la abrasión excelente, indicada por un índice Taber de 2 y menor en las mismas condiciones de ensayo. En una realización, el índice Taber del revestimiento medido mediante el ensayo de abrasión Taber, según la norma ISO 9352, es inferior a 2 o inferior a 1.

40 En una realización, el revestimiento forma, como mínimo, dos capas con composiciones elementales distintivas. En otras palabras, el revestimiento, según la presente divulgación, se puede utilizar como una combinación con otras capas de revestimiento. Las otras capas de revestimiento pueden comprender diferentes materiales, que se pueden seleccionar entre metales y sus aleaciones o entre otras sustancias utilizadas para revestimientos. En la presente memoria descriptiva, se entiende por una capa un segmento de un revestimiento que es sustancialmente paralelo a la superficie de un revestimiento y se distingue en una micrografía electrónica (como una micrografía electrónica de transmisión, TEM o micrografía electrónica de barrido, SEM), una micrografía óptica o por energía-espectroscopía de rayos X dispersiva (EDS). La visibilidad de las capas se puede mejorar mediante la utilización de procedimientos, tales como el grabado o el grabado con iones durante el corte transversal del revestimiento a analizar. Los límites entre capas no necesitan estar bien definidos. Por el contrario, durante un tratamiento térmico, los límites de las capas se mezclan hasta cierto punto. Sin pretender limitar la invención según la presente divulgación por ninguna teoría específica, podría existir cierta cantidad de migración o difusión de los componentes de la capa durante el tratamiento térmico. La medida en la que los componentes podrían estar migrando o difundiendo depende, por ejemplo, de la duración e intensidad del tratamiento térmico y los componentes de la capa.

55 En una realización, hay una capa mixta entre el sustrato y el revestimiento basado en cromo, comprendiendo dicha capa mixta tanto material de sustrato como componentes de revestimiento y produciéndose mediante tratamiento térmico del sustrato revestido.

60 En la presente memoria descriptiva, se entiende por capa mixta una capa que comparte algunas propiedades con las capas vecinas, pero que se puede distinguir de ellas. Se puede ubicar una capa mixta entre el sustrato y el revestimiento basado en cromo. En los casos en los que el revestimiento comprende más de una capa, la capa mixta se puede ubicar de manera adicional o alternativa entre dos capas de revestimiento. Si el revestimiento, según la presente divulgación, comprende una capa intermedia, se puede ubicar la capa mixta de manera adicional o alternativa entre una capa intermedia y una capa de revestimiento.

65 Si el revestimiento forma, como mínimo, dos capas con composiciones elementales distintivas, puede estar presente

una capa mixta entre dos capas cualesquiera con composiciones elementales distintivas.

La capa mixta puede ser una capa multifásica. Por ejemplo, una capa mixta que es una capa multifásica puede comprender Ni-Cr y el revestimiento basado en Cr, según la presente divulgación. Una capa multifásica puede comprender Fe-Cr y el revestimiento basado en Cr, según la presente divulgación. Una capa multifásica puede comprender X-Cr y el revestimiento basado en Cr, según la presente divulgación. X denota cualquier elemento o compuesto con el que se puede mezclar el revestimiento basado en Cr, según la presente divulgación.

En la presente memoria descriptiva, se entiende por una fase una región en la que las propiedades físicas de la sustancia son constantes. Una capa puede comprender una sola fase o puede comprender más de una fase, cada una de las cuales puede estar formada por uno o más elementos, sustancias o compuestos. Una capa puede comprender más de un elemento, sustancia o compuesto, en cuyo caso cada uno de ellos puede comprender independientemente una o más fases. En todos los casos en los que hay dos o más fases en una capa, que representan uno o más elementos, sustancias o compuestos, la capa se denomina capa multifásica.

Cuando el revestimiento, según la presente divulgación, comprende más de una capa, puede haber una capa intermedia entre las dos capas de revestimiento. Por ejemplo, la capa intermedia puede contener cobre o una aleación de cobre. Por ejemplo, la capa intermedia puede contener molibdeno o una aleación de molibdeno. La capa intermedia puede contener un sólido inorgánico no metálico seleccionado entre el grupo que comprende óxidos metálicos, carburos metálicos, boruros metálicos, nitruros metálicos, siliciuros metálicos y mezclas de los mismos.

Además, se puede mejorar la adhesión entre dos capas vecinas. Por ejemplo, se puede colocar una capa de impacto o "strike" entre las capas. Una capa de impacto es una posible alternativa de una capa intermedia. La capa de impacto puede comprender sulfato de níquel, níquel brillante, tal como níquel Watts o níquel Woods, titanio o cualquier otro material adecuado. La estructura superficial de la capa que se aplica como revestimiento en primer lugar sobre el sustrato se puede modificar, por ejemplo, mediante grabado. La superficie de la primera capa se puede tratar con ácido fuerte, preferentemente, con ácido clorhídrico al 30 % (p/p), antes de depositar la capa de impacto.

En una realización, el revestimiento se aplica directamente sobre un sustrato. En la presente memoria descriptiva, se entiende por sustrato cualquier superficie sobre la cual se aplica el revestimiento, según la presente divulgación. Generalmente, el revestimiento, según la presente divulgación, se puede utilizar sobre sustratos variables. Por lo tanto, en muchas aplicaciones, no hay necesidad de proporcionar una capa inferior o una capa de impacto sobre el sustrato antes del revestimiento. El sustrato puede estar producido de un metal o de una aleación metálica. Por ejemplo, el sustrato puede ser acero, cobre o níquel. El sustrato puede estar producido de material cerámico. El sustrato no necesita ser un material homogéneo. En otras palabras, el sustrato puede ser material heterogéneo. El sustrato puede ser en capas. Por ejemplo, el sustrato puede ser un objeto de acero revestido por una capa de aleación de níquel fósforo (Ni-P). El espesor de la capa de Ni-P puede ser, por ejemplo, 1-5 μm . El sustrato revestido con una capa de Ni-P se puede tratar previamente en un horno (a una temperatura de 300-500 °C) para mejorar la difusión de Ni-P y su mezcla con el material del sustrato. Dicho sustrato se puede tratar posteriormente térmicamente a una temperatura más elevada de, por ejemplo, 500, 600 u 850 °C. En una realización, el revestimiento basado en cromo se aplica sobre una capa de Ni-P.

Es posible que el sustrato comprenda una capa de impacto de Ni debajo del revestimiento, según la presente divulgación.

En una realización, el revestimiento comprende, además, una capa superior. Se puede utilizar la deposición de película delgada, tal como la deposición física en fase de vapor (PVD, *physical vapor deposition*), la deposición química en fase de vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) o la deposición por capas atómicas (ALD, *atomic layer deposition*) para producir la capa superior. En la presente memoria descriptiva, se entiende por una capa superior una capa situada sobre la superficie externa del objeto revestido. El proporcionar una capa superior sobre el objeto revestido se puede utilizar para ajustar el color del objeto revestido o para alterar las propiedades de resistencia a la fricción y/o al desgaste del objeto revestido. La capa superior puede comprender metal, aleación de metal, material cerámico o carbono de tipo diamante.

En un aspecto, se da a conocer un procedimiento para producir un revestimiento basado en cromo, según la presente divulgación, sobre un objeto mediante galvanoplastia a partir de un baño de Cr trivalente. El procedimiento se caracteriza por que comprende las etapas de

- a) depositar una capa de Cr a partir de un baño de Cr trivalente sobre un objeto, comprendiendo el baño, como mínimo, una fuente de Cr trivalente, como mínimo, 20 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de cationes de Ni, como mínimo, una fuente de C y, como mínimo, una fuente de Fe, de modo que el Ni, el C y el Fe se incorporan a la capa de Cr; y
- b) someter el objeto revestido a, como mínimo, un tratamiento térmico a una temperatura de 400-1.200 °C, o a una temperatura de 400-650 °C, o a una temperatura de 650-820 °C, o a una temperatura de 820-1.200 °C, para modificar las propiedades mecánicas y físicas del revestimiento. La temperatura del tratamiento térmico puede ser, por ejemplo, 650-1.200 °C. Alternativamente, la temperatura del tratamiento térmico puede ser de

700-800 °C. La temperatura del tratamiento térmico puede ser de 650-800 °C. También es posible realizar el tratamiento térmico a una temperatura de 830-900 °C. De este modo, dentro del intervalo de temperaturas de 400-1.200 °C, existen diversas alternativas. Se puede utilizar una temperatura de 400-650 °C en algunas situaciones. Alternativamente, se puede utilizar una temperatura de 650-800 °C. También se puede utilizar una temperatura de 800-1.200 °C.

En la etapa a) del procedimiento, se deposita una capa de Cr sobre un objeto revestible. Durante la deposición de Cr, el Ni y el Fe se depositan conjuntamente desde el baño. El C también se incluye en la capa depositada. La etapa de galvanoplastia de Cr se puede llevar a cabo utilizando cualquier baño de Cr (III) disponible en el mercado. Un ejemplo de una solución electrolítica que se ha utilizado en la etapa de revestimiento de cromo trivalente es la comercializada por Atotech Deutschland GmbH, con el nombre comercial Trichrome Plus®. En una realización la, como mínimo, una fuente de Ni es NiCl_2 o Ni metálico. La concentración de cationes de Ni en el baño de Cr puede ser, por ejemplo, de 20 a 150 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. La concentración de cationes de Ni en el baño de Cr puede ser, por ejemplo, de 20 a 80 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Además, es posible que la concentración de cationes de Ni en el baño de Cr sea de, como mínimo, 50 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Por ejemplo, el baño puede contener de 50 a 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de cationes de Ni.

La determinación de la concentración de Ni en el baño se realiza con procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede utilizar la espectroscopía de absorción atómica (AAS, *atomic absorption spectroscopy*). Los procedimientos requieren una gran dilución de la solución de baño para llevar a cabo el análisis. Normalmente, se utiliza un factor de dilución de 25. Por lo tanto, los valores de medición son propensos a tener imprecisiones en el intervalo de algunos $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

La densidad de corriente durante la galvanoplastia puede influir en la composición de revestimiento exacta, dado que las eficiencias relativas de revestimiento de diferentes iones varían según la densidad de corriente. En una realización, la densidad de corriente durante el revestimiento es 10-50 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$, o 15 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$. De este modo, es posible utilizar una densidad de corriente de 15 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$. También son adecuadas densidades de corriente, tales como 20 o 40 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

En la etapa b) del procedimiento, el objeto revestido se somete a un tratamiento térmico para modificar las propiedades mecánicas y físicas del revestimiento.

Además, dependiendo del material del objeto revestido (es decir, material del sustrato), se pueden modificar también las propiedades del objeto. Por ejemplo, si el objeto revestido es acero y el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura adecuada, se puede endurecer el acero en la etapa b). Este tratamiento térmico se puede realizar a una temperatura de, por ejemplo, 700 °C u 800 °C.

El endurecimiento es un procedimiento metalúrgico utilizado para aumentar la dureza de un metal. Como ejemplo, el acero se puede endurecer enfriando por encima del intervalo crítico de temperatura a una velocidad que impide la formación de ferrita y perlita y da como resultado la formación de martensita (temple). El endurecimiento puede implicar el enfriamiento en agua, aceite o aire, según la composición y el tamaño del artículo y la templabilidad del acero. En el caso en el que el endurecimiento de un objeto metálico se lleve a cabo en conexión con un tratamiento térmico del objeto revestido, es posible someter posteriormente el objeto a recocido o revenido en un segundo tratamiento térmico, que se lleva a cabo después del enfriamiento. También es posible someter un objeto metálico ya endurecido a un endurecimiento adicional durante el tratamiento térmico del objeto revestido, aunque el objeto metálico se haya endurecido originalmente antes del revestimiento.

El procedimiento puede comprender tratamientos térmicos adicionales, especialmente dirigidos a modificar las propiedades mecánicas y físicas del objeto revestido.

En la etapa b), por ejemplo, se pueden formar formas cristalinas de los constituyentes del revestimiento. Dependiendo de la duración y la temperatura del tratamiento térmico, es posible también que tenga lugar la difusión entre el revestimiento y el sustrato. Esto puede conducir a la formación de capas mixtas. Sin embargo, es posible que la difusión sea tan limitada que no se forme una capa mixta. Después del o de los tratamientos térmicos, el límite entre dos capas o entre el revestimiento y el sustrato generalmente no está bien definido, sino que puede haber tenido lugar cierta cantidad de difusión.

El procedimiento, según la presente divulgación, puede comprender más de un tratamiento térmico. El procedimiento puede comprender, por ejemplo, dos tratamientos térmicos. El procedimiento puede comprender, por ejemplo, tres tratamientos térmicos. El procedimiento puede comprender más de tres tratamientos térmicos. Los tratamientos térmicos no necesitan ser idénticos. La duración de un tratamiento térmico puede ser de 5-60 minutos, por ejemplo, de 15-60 minutos. El objeto revestido se puede enfriar después de, como mínimo, un tratamiento térmico. Se puede utilizar agua o aire para enfriar.

El tratamiento térmico se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un horno de gas convencional en atmósfera ambiental de gas o en una atmósfera de gas protector. En una realización, la etapa b) se realiza en una atmósfera ambiental. La duración de dicho tratamiento térmico puede ser, por ejemplo, 30 minutos.

El tratamiento térmico se puede llevar a cabo mediante inducción, calentamiento por llama, calentamiento por láser o tratamiento térmico en baño salino. Para el calentamiento por inducción, el calentamiento por llama, el calentamiento por láser y el tratamiento térmico en baño salino, la duración del tratamiento térmico es normalmente más corta que para el calentamiento en horno. La duración de un tratamiento térmico puede ser de algunos segundos, por ejemplo, 0,5-30 segundos, tal como 10 segundos.

En una realización el, como mínimo, un tratamiento térmico en la etapa b) es calentamiento por inducción o calentamiento en horno. El calentamiento por inducción es un procedimiento sin contacto que produce rápidamente un calor intenso, localizado y controlable. Con la inducción, es posible calentar solo partes seleccionadas del sustrato de metal revestido. El calentamiento por llama se refiere a procedimientos en los que el calor se transfiere al objeto por medio de una llama de gas sin que el objeto se derrita o se elimine el material. El calentamiento por láser produce cambios locales en la superficie del material, sin afectar a las propiedades del grueso de un componente dado. El tratamiento térmico con láser implica una transformación de estado sólido, de modo que la superficie del metal no se derrita. Las propiedades mecánicas y químicas de un artículo revestido a menudo se pueden mejorar considerablemente a través de las reacciones metalúrgicas producidas durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento.

En una realización, el objeto a revestir es de metal y el endurecimiento del metal del objeto se lleva a cabo al mismo tiempo que el objeto revestido se trata térmicamente. Para el tratamiento térmico y el endurecimiento simultáneos del objeto, es especialmente adecuado el calentamiento por inducción, ya que es uniforme y el endurecimiento del objeto metálico solo se puede conseguir en las proximidades de la superficie, en el intervalo de unos pocos milímetros debajo de la superficie.

En una realización, el, como mínimo, un tratamiento térmico en la etapa b) es calentamiento por inducción y el objeto se enfría mediante enfriamiento con líquido durante 0,1-60 segundos, o durante 0,5-10 segundos, o durante 0,8-1,5 segundos, después del fin del calentamiento. De este modo, el objeto se puede enfriar durante 0,1-60 segundos. El objeto se puede enfriar durante 0,5-10 segundos. El objeto se puede enfriar durante 0,8-1,5 segundos. Una forma de realizar el calentamiento por inducción y el enfriamiento posterior es hacer pasar el objeto a tratar a través de una bobina de inducción estacionaria que se encuentra a una distancia predeterminada de un chorro estacionario de líquido refrigerante. Después de que el objeto salga de la bobina de inducción, se moverá al chorro de líquido refrigerante. Alternativamente, el objeto a tratar puede estar estacionario y la bobina de inducción y la corriente de enfriamiento en movimiento. De este modo, se puede controlar el tiempo de retraso entre el final del calentamiento y el comienzo del enfriamiento líquido mediante las velocidades relativas del objeto a tratar y los medios de calentamiento y enfriamiento. Por ejemplo, el tratamiento térmico de la etapa c) puede ser calentamiento por inducción, la distancia entre la bobina de calentamiento y el chorro de enfriamiento ser de 25 mm y la velocidad de la bobina de inducción y el chorro de líquido refrigerante en relación con el objeto a calentar ser 500- 3.000 mm·min⁻¹, preferentemente 1.500 mm·min⁻¹. El líquido refrigerante puede ser, por ejemplo, agua o emulsión adecuada.

El procedimiento, según la presente divulgación, puede comprender una etapa de depositar una capa intermedia. La capa intermedia puede comprender un metal o aleación de metal o material cerámico. El procedimiento, según la presente divulgación, puede comprender una etapa de galvanoplastia de una capa intermedia de níquel entre las dos capas del revestimiento basado en cromo, según la presente divulgación. Si el revestimiento comprende más de una capa con una composición elemental distintiva, la capa intermedia se puede ubicar entre cualquiera de estas capas.

En una realización del procedimiento, se aplica como revestimiento una capa de Ni-P sobre el objeto antes de la etapa a).

En una realización, el procedimiento comprende una etapa adicional c) de depositar una capa superior después de la etapa b) por deposición de película delgada, tal como deposición física en fase de vapor (PVD), deposición química en fase de vapor (CVD), deposición por capas atómicas (ALD)) o galvanoplastia o deposición por vía química. Los procedimientos para producir una capa superior están bien establecidos y la selección del adecuado y el ajuste de sus parámetros está dentro del conocimiento del experto en la materia. La capa superior puede estar hecha de cualquier material adecuado que pueda dar a la superficie revestida las propiedades deseadas. Los materiales adecuados comprenden, por ejemplo, metales, aleaciones metálicas, materiales cerámicos, nitruros (TiN, CrN) y carbono de tipo diamante (DLC). Se puede depositar Ni-P como la capa superior. Los compuestos de fosfato de níquel se dan para colorear u otras modificaciones. Como ejemplo, se pueden utilizar procedimientos de inmersión ácida para producir una superficie de color más oscuro, que puede ser negra en casos extremos. Los procedimientos para producir revestimientos negros de NiP son conocidos en la técnica.

En la mayoría de las aplicaciones, el objeto revestido se trata en primer lugar térmicamente y posteriormente se deposita una capa superior.

En una realización, el procedimiento comprende una etapa adicional c) de depositar una capa superior antes de la etapa b) mediante deposición de película delgada, tal como deposición física en fase de vapor (PVD), deposición

química en fase de vapor (CVD), deposición por capas atómicas (ALD)) o galvanoplastia o deposición por vía química. En otras palabras, es posible producir una capa superior de película delgada depositada sobre el objeto revestido antes de un tratamiento térmico. También es posible que la etapa c) comprenda un tratamiento térmico por sí solo. En este caso, el tratamiento térmico está optimizado para completar la capa superior y, por lo tanto, sus parámetros pueden ser diferentes de los del tratamiento térmico en la etapa b) del presente procedimiento. La selección de parámetros de tratamiento térmico para finalizar la capa superior está dentro del conocimiento del experto en la materia.

En una realización, las etapas a) y b) se repiten, como mínimo, una vez antes de la etapa c). En otras palabras, la etapa de galvanoplastia a) y el tratamiento térmico b) se pueden repetir una o más veces antes de depositar una capa superior. En una realización, las etapas a), b) y c) se repiten, como mínimo, una vez.

En una realización, el objeto a revestir es de metal y el procedimiento comprende una etapa adicional i) de cementación del objeto antes de la etapa a). El contenido de carbono de un sustrato de acero aumenta mediante la cementación.

El procedimiento, según la presente divulgación, puede comprender etapas de procedimiento adicionales. Estas pueden ser, por ejemplo, etapas de pretratamiento. Un ejemplo de esto es el desengrasado químico y/o electrolítico para eliminar el aceite y la suciedad de la superficie a revestir. Otro ejemplo es el decapado para activar la superficie antes de las etapas reales de revestimiento y deposición. También se pueden utilizar capas protectoras adicionales. Como ejemplo, se puede utilizar un revestimiento que comprende cobre o zinc como una capa protectora temporal. Este revestimiento se puede eliminar, por ejemplo, disolviéndolo con una solución adecuada (por ejemplo, ácido) o moliendo, para exponer el revestimiento, según la presente divulgación. Estas etapas anteriores y posteriores al tratamiento pertenecen al conocimiento del experto en la materia y se pueden seleccionar, según la aplicación prevista.

En un aspecto, se da a conocer un objeto revestido. El objeto revestido se caracteriza por que comprende un revestimiento, según la presente divulgación o un revestimiento producido mediante un procedimiento, según la presente divulgación. Por ejemplo, el objeto revestido puede ser una turbina de gas, un amortiguador, un cilindro hidráulico, un pasador conectado, una válvula de bola o una válvula de motor. El objeto que se reviste puede ser de cualquier material, tal como material cerámico, metálico o de aleación metálica que se utilice para funciones que requieren dureza y resistencia a la corrosión elevadas. Hay muchas aplicaciones en las que se puede utilizar un objeto revestido, según la presente divulgación.

Las realizaciones de la presente invención descritas anteriormente en la presente memoria descriptiva se pueden utilizar en cualquier combinación entre sí. Varias de las realizaciones se pueden combinar entre sí para formar una realización adicional de la presente invención. Un procedimiento, un revestimiento o un objeto, al que se refiere la presente invención, puede comprender, como mínimo, una de las realizaciones de la presente invención descritas anteriormente en la presente memoria descriptiva.

El procedimiento y el revestimiento, según la presente divulgación, ofrecen, como mínimo, una de las siguientes ventajas con respecto a la técnica anterior:

- Una ventaja del revestimiento, según la presente divulgación, es que se puede aplicar sobre muchos tipos diferentes de sustratos. El revestimiento puede ser electrodepositado directamente sobre un sustrato.
- Una ventaja del revestimiento, según la presente divulgación, es que tiene una alta dureza y buena resistencia al desgaste. La resistencia a la corrosión del revestimiento se puede mejorar con respecto a las soluciones de la técnica anterior. La resistencia del revestimiento al ácido sulfúrico se puede mejorar con respecto a las soluciones de la técnica anterior.
- Una ventaja adicional del revestimiento, según la presente divulgación, es que el revestimiento basado en Cr que contiene Ni se puede endurecer a una temperatura que es lo suficientemente elevada como para endurecer el sustrato.

EJEMPLOS

La siguiente descripción da a conocer algunas realizaciones de la presente invención con tal detalle que un experto en la materia puede utilizar la presente invención basándose en la divulgación. No todas las etapas de las realizaciones se discuten en detalle, ya que muchas de las etapas serán obvias para el experto en la materia basándose en la presente memoria descriptiva.

FIGURA 1

La figura 1 es una presentación de diagrama de flujo de una realización del presente procedimiento. En la etapa a) del procedimiento, se deposita una capa basada en Cr sobre un sustrato. El Cr se deposita a partir de un baño de Cr trivalente que contiene, como mínimo, $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de cationes de Ni. La presencia de Ni y Fe en el baño conduce a su deposición conjunta en la capa basada en Cr. El C también se incluye en el revestimiento. En la etapa b) del

procedimiento, el objeto revestido se somete a, como mínimo, un tratamiento térmico a una temperatura de 400-1.200 °C. Como resultado del tratamiento térmico, se modifican las propiedades mecánicas y físicas del revestimiento, lo que conduce a la formación de un revestimiento duro con una microdureza Vickers de, como mínimo, 1.500 HV, según la norma SFS-EN ISO 4516. Dependiendo de las condiciones específicas del tratamiento térmico, es posible que también las propiedades mecánicas y físicas del sustrato se vean afectadas a una profundidad predeterminada. Si el sustrato es de acero, normalmente, el sustrato está endurecido.

FIGURA 2

La figura 2 es una presentación esquemática de una estructura de un revestimiento, según la presente divulgación. La capa de revestimiento C se representa con gris claro. La superficie de la capa de revestimiento C en la figura está en la parte superior de la figura 2. El sustrato S se representa con color negro en la parte inferior de la figura. Entre la capa de revestimiento C y el sustrato, es visible una capa mixta M. La capa de revestimiento C significa el revestimiento, según la presente divulgación. Se muestra que la capa mixta M tiene, aproximadamente, el mismo espesor que la capa de revestimiento C. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones, la capa mixta M es más delgada que la capa de revestimiento C. Por ejemplo, la capa de revestimiento C puede tener 7 µm de espesor y la capa mixta M puede tener 1 µm de espesor.

EJEMPLO 1

Se preparó un baño trivalente que contenía cromo, tal como se conoce en la técnica. Por ejemplo, se puede utilizar una solución electrolítica que comprende 20-23 g·l⁻¹ iones de cromo trivalentes y 60-65 g·l⁻¹ de ácido bórico (tal como la comercializa Atotech Deutschland GmbH, con el nombre comercial Trichrome Plus®). Se añadió NiCl₂ a la solución electrolítica para lograr una concentración de Ni²⁺ de 50 mg·l⁻¹ (aproximadamente 0,85 mM). El baño se sometió a una deposición inicial normal, después de la cual estuvo listo para su utilización.

Se aplicó un revestimiento de cromo sobre un sustrato a una densidad de corriente de 15 A·dm⁻² durante 30 minutos, a un pH de 2,6 (etapa a) del procedimiento) con una proporción de superficie ánodo/cátodo de 2:1. Se utilizaron dos ánodos, cada uno con su propia fuente de alimentación. Esto fue para comprobar la distribución uniforme de la densidad de corriente sobre el objeto a revestir.

Posteriormente, el sustrato se enjuagó y se trató térmicamente a 700 °C durante 30 minutos (etapa b) del procedimiento). El espesor del revestimiento fue de, aproximadamente, 15-20 µm y la dureza de 1.500-1.700 HV_{0,05}. El revestimiento comprendía, aproximadamente, el 1 % (p/p) de Ni medido a través de una medición de EDS. Se prestó atención a la uniformidad del movimiento del aire y del líquido, así como a su eficiencia, para comprobar la uniformidad del revestimiento.

En una variación del procedimiento del ejemplo 1, el sustrato se trató térmicamente a una temperatura de 400 °C durante 30 minutos en la etapa b). En otra variación del ejemplo 1, el tratamiento térmico de la etapa b) se realizó durante 30 minutos a una temperatura de 840 °C.

EJEMPLO 2

Se cementa un objeto de acero antes de electrodepositar un revestimiento, según la presente divulgación. El objeto se cementa a la misma profundidad que se realizará el endurecimiento del objeto en la etapa b) del procedimiento. El contenido de carbono es, como mínimo, aproximadamente el 0,5 % (p/p) en la parte cementada del objeto.

Después de la cementación, el objeto se reviste y el revestimiento se trata térmicamente a una temperatura de 500-700 °C durante 30 minutos. El objeto metálico se endurece mediante endurecimiento por inducción. La cementación puede ser ventajosa, ya que permite el endurecimiento del acero a temperaturas inferiores a 800 °C.

EJEMPLO 3

Se preparó un baño trivalente que contenía cromo, tal como en el ejemplo 1, de modo que se logró una concentración de Ni²⁺ de 50 mg·l⁻¹ (aproximadamente, 0,85 mM) y el baño se sometió a una deposición inicial normal.

Se aplicó un revestimiento de cromo sobre un sustrato a una densidad de corriente de 15 A·dm⁻² durante 40 min, a un pH de 2,6 (etapa a) del procedimiento) con una proporción de superficie ánodo/cátodo de 2:1. Se utilizaron dos ánodos, cada uno con su propia fuente de alimentación.

Posteriormente, el sustrato se enjuagó y se trató térmicamente a 700 °C durante 30 minutos. El espesor del revestimiento fue de, aproximadamente, 15-20 µm y la dureza de 1.500-1.700 HV_{0,05}. El revestimiento comprendía, aproximadamente, el 1 % (p/p) de Ni, medido mediante una medición de EDS. El sustrato revestido se trató posteriormente térmicamente en un horno o mediante calentamiento por inducción a una temperatura de 820-860 °C, después de lo cual el sustrato revestido se templó en agua o en aceite.

Para un experto en la materia, es obvio que, con el avance de la tecnología, la idea básica de la presente invención se puede implementar de diversas maneras. La presente invención y sus realizaciones, por lo tanto, no se limitan a los ejemplos descritos anteriormente; en cambio, pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un revestimiento basado en cromo sobre un objeto mediante galvanoplastia, a partir de un baño de Cr trivalente, en el que el revestimiento basado en cromo comprende cromo (Cr), carbono (C) y hierro (Fe), en el que el C está, como mínimo, parcialmente en forma de, como mínimo, un compuesto de carburo de cromo, y en el que la dureza del revestimiento es de, como mínimo, 1.500 HV en una escala de microdureza Vickers, medida según la norma SFS-EN ISO 4516, **caracterizado por que** el procedimiento comprende las etapas de
- 5
- 10 a) depositar una capa de Cr a partir de un baño de Cr trivalente sobre un objeto, comprendiendo el baño, como mínimo, una fuente de Cr trivalente, como mínimo, 20 mg·l⁻¹ de cationes de Ni, como mínimo, una fuente de C y, como mínimo, una fuente de Fe, de modo que el Ni, el C y el Fe se incorporan a la capa de Cr; y
- 15 b) someter el objeto revestido a, como mínimo, un tratamiento térmico a una temperatura de 400-1.200 °C, o a una temperatura de 400-650 °C, o a una temperatura de 650-820 °C, o a una temperatura de 820-1.200 °C, para modificar las propiedades mecánicas y físicas del revestimiento.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la, como mínimo, una fuente de Ni es NiCl₂ o Ni metálico.
3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la etapa b) se realiza en una atmósfera ambiental.
- 20 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la densidad de corriente durante el revestimiento es de 10-50 A·dm⁻², o 15 A·dm⁻².
- 25 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el, como mínimo, un tratamiento térmico en la etapa b) es calentamiento por inducción y el objeto se enfría mediante líquido refrigerante durante 0,1-60 segundos, o durante 0,5-10 segundos, o durante 0,8-1,5 segundos, después del final del calentamiento.
- 30 6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el procedimiento comprende una etapa adicional c) de depositar una capa superior después de la etapa b) mediante deposición de película delgada, tal como deposición física en fase de vapor (PVD), deposición química en fase de vapor (CVD), deposición por capas atómicas (ALD) o galvanoplastia o deposición por vía química; y/o en el que el procedimiento comprende una etapa adicional c) de depositar una capa superior antes de la etapa b) por deposición de película delgada, tal como deposición física en fase de vapor (PVD), deposición química en fase de vapor (CVD), deposición por capas atómicas (ALD) o galvanoplastia o deposición por vía química.
- 35 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que las etapas a) y b) se repiten, como mínimo, una vez antes de la etapa c) y/o en el que las etapas a), b) y c) se repiten, como mínimo, una vez.
- 40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el objeto a revestir es de metal y el procedimiento comprende una etapa adicional i) de cementación del objeto antes de la etapa a); y/o en el que se aplica como revestimiento una capa de Ni-P sobre el objeto antes de la etapa a).
- 45 9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el objeto a revestir es de metal y el endurecimiento del metal del objeto se lleva a cabo al mismo tiempo que el objeto revestido se trata térmicamente.

Fig. 1

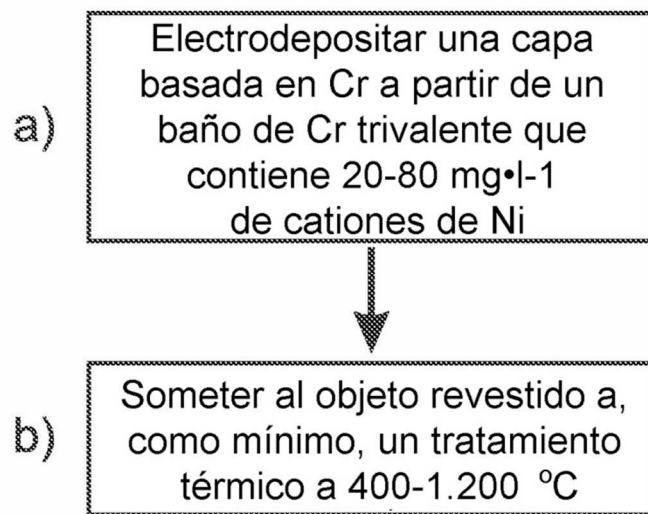
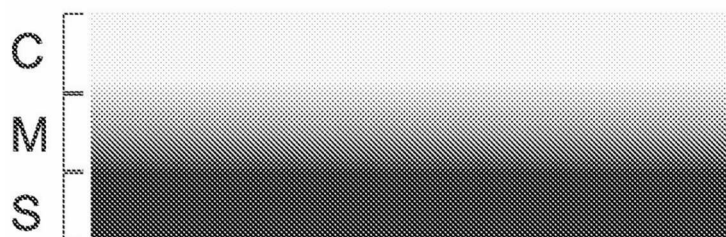


Fig. 2



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 2015107256 A1
- WO 2015107255 A1
- WO 2014111624 A1
- WO 2014111616 A1
- GB 1482747 A

Literatura no patente citada en la descripción

- **HUANG et al.** Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr-Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface & Coatings Technology*, 2009, vol. 203, 3686
- **HUANG et al.** Microstructure analysis of a Cr-Ni multilayer pulse-electroplated in a bath containing trivalent chromium and divalent nickel ions. *Surface & Coatings Technology*, 2014, vol. 255, 153
- **M. EI-SHARIF et al.** Effect of heat treatment on microstructure of Cr-Ni-Fe coatings prepared by electrodeposition. *MATERIALS SCIENCE FORUM*, 1994, vol. 163-165, 633-638