

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 869**

51 Int. Cl.:

C25D 3/66 (2006.01)

C25D 3/06 (2006.01)

C25D 3/10 (2006.01)

C25D 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2016** **PCT/GB2016/050248**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016** **WO16124921**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2016** **E 16707509 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020** **EP 3253906**

54 Título: **Electrólito para galvanoplastia**

30 Prioridad:

03.02.2015 GB 201501751

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

02.03.2021

73 Titular/es:

UNIVERSITY OF LEICESTER (100.0%)
University Road
Leicester LE1 7RH, GB

72 Inventor/es:

ABBOTT, ANDREW PETER;
RYDER, KARL SCOTT y
HARRIS, ROBERT

74 Agente/Representante:

PADIAL MARTÍNEZ, Ana Belén

ES 2 808 869 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

Electrólito para galvanoplastia

La presente invención se refiere al uso de líquidos iónicos en galvanoplastia, y en particular para galvanoplastia de cromo duro y grueso a partir de sales trivalentes.

La galvanoplastia es un procedimiento de electrodeposición para producir un revestimiento grueso, uniforme y adherente, comúnmente de metal o aleaciones, sobre una superficie por acción de una corriente eléctrica (véase, M. Kulkarni *et al*, Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, 2013, 48, 205-212). El revestimiento formado cambia las propiedades del sustrato subyacente y, en general, se aplica para mejorar la resistencia al desgaste y la corrosión de la interfase o mejorar las propiedades estéticas del objeto. La pieza que se va a someter a galvanoplastia se convierte en el electrodo negativo en una celda electroquímica y se pasa una corriente a través de un electrólito que contiene los iones del metal que se va a electrodepositar.

Ha habido pocos cambios en el procedimiento de galvanoplastia durante más de 100 años y casi todos los procedimientos se basan en soluciones acuosas de sales de metales con una variedad de aditivos para controlar la morfología y las propiedades. La industria está dominada por un número relativamente pequeño de materiales de revestimiento. Los revestimientos antidesgaste son principalmente Cr, Ni y Co y sus aleaciones con otros metales (M. Schlesinger y M. Paunovic, Modern Electroplating, John Wiley & Sons, 2010; y Z. Zeng y J. Zhang, Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41, 185303).

S. Survilene *et al*. Journal of Applied Electrochemistry, 2011, 41 (1), 107-114 describe la electrodeposición de revestimientos de cromo negro a partir de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio líquido iónico con cloruro de cromo, y la composición química de los depósitos.

El documento WO2013/182631 describe un procedimiento para la deposición electroquímica de un revestimiento de metal sobre un sustrato de metal usando un líquido iónico como electrólito, comprendiendo el sustrato un primer elemento metálico que es el componente principal de dicho sustrato y dicho revestimiento está compuesto principalmente de un material de revestimiento, comprendiendo dicho material de revestimiento un segundo elemento metálico.

El documento WO2007/003956 describe una mezcla con un punto de congelación de hasta 50 °C, formado por reacción entre: (A) un equivalente molar de una sal de fórmula I ($M^{n+}(X^-)_n$) o un hidrato de la misma; y (B) de uno a ocho equivalentes molares de un agente complejante que comprende uno o más compuestos orgánicos no cargados, cada uno de los cuales tiene (i) un átomo de hidrógeno que puede formar un enlace de hidrógeno con el anión X^- ; y (ii) un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en O, S, N y P que puede formar un enlace coordinador con el ion de metal M^{n+} , cuya reacción se realiza en ausencia de disolvente externo, en la que M, X^- y n tienen el significado dado en la descripción de la

S. Eugnio *et al*. Electrochimica Acta, 2011, 56 (28), 10347-10352 describe el comportamiento electroquímico del cromo trivalente (Cr^{3+}) en las soluciones líquidas iónicas de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIm][BF₄] como se estudia mediante voltametría cíclica y cronoamperometría.

El documento WO02/26381 describe compuestos iónicos que tienen un punto de congelación de no más de 50 °C, formados por la reacción de al menos una sal de amina de la fórmula $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$ (I) con al menos una sal hidratada, que es un cloruro, nitrato, sulfato o acetato de Li, Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Bi, La o Ce. Los compuestos son útiles como disolventes, electrólitos y catalizadores, y tienen una aplicación particular en disolventes/electrólitos para procedimientos de chapado de metales y electropulido, en particular chapado en cromo.

El documento WO2007/093574 describe un procedimiento para galvanoplastiar o electropulir un metal sobre un sustrato en el que un líquido iónico seleccionado del grupo de $N^+R_1R_2R_3R_4X^-$ o $N^+R_5R_6R_7R_8Y^-$ se emplea como electrólito, y una sal de un metal añadida al líquido iónico se emplea como fuente de metal o se usa un ánodo de metal como fuente de metal.

E. S. C. Ferreira *et al*. Journal of electroanalytical chemistry, 707, 52-58, describe el comportamiento electroquímico de un líquido iónico formado entre el cloruro de colina (ChCl) y el cloruro de cromo hexahidrato ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) en una proporción de 2,5:1 que contiene un 20 % en peso de agua ultrapura añadida, usando voltametría cíclica y cronoamperometría.

El uso de soluciones acuosas tiene muchos problemas para la galvanoplastia, principalmente debido a la estrecha ventana de potencial, por lo que los metales con un gran potencial de reducción negativa, por ejemplo, Cr y Zn, se depositan con eficiencias de corriente pobres y sufren fragilidad por hidrógeno (A. P. Abbott y K. J. McKenzie, Physical chemistry chemical physics: 2006, 8, 4265-4279).

Además, aunque el agua es un solvente verde, la inclusión de altas concentraciones de metales significa que el agua se tiene que limpiar ampliamente antes de que pueda volver al medio ambiente (R. D. Rogers, K. R. Seddon, A. C. S. Meeting, Ionic Liquids As Green Solvents: Progress and Prospects, American Chemical Society, 2003). El

procedimiento de galvanoplastia también es una serie compleja de etapas previas y posteriores al tratamiento para preparar el sustrato y retirar el electrolito después del revestimiento.

Existen una serie de ventajas clave del uso de soluciones acuosas, tales como:

- Bajo coste
 - 5 • No inflamables
 - Alta solubilidad de electrolitos
 - Altas conductividades que dan como resultado bajas pérdidas óhmicas y buen poder de penetración
 - Alta solubilidad de sales metálicas
 - Altas tasas de transferencia de masa
 - 10 Por estas razones, el agua seguirá siendo la columna vertebral de la industria de chapado de metales. Sin embargo, también hay limitaciones de soluciones acuosas que comprenden:
 - Ventanas de potencial limitado
 - Los procedimientos de evolución de gases pueden no ser técnicamente fáciles de manejar y dan como resultado una fragilización por hidrógeno
 - 15 • La pasivación de metales puede causar problemas con los materiales anódicos y catódicos
 - Requisito de agentes complejantes tales como cianuro
 - Toda el agua se debe devolver a las aguas superficiales.
- Estos problemas impiden que las soluciones acuosas sean útiles para la deposición de diversos materiales técnicamente vitales. Las principales áreas de investigación en galvanoplastia incluyen el reemplazo de revestimientos de metales tóxicos para el medio ambiente (como el cromo), la deposición de novedosas aleaciones y semiconductores y nuevos procedimientos de recubrimiento para metales reactivos.
- El cromo desempeña un papel importante en una serie de industrias modernas, por ejemplo, como material de protección en aplicaciones automotrices y aeroespaciales, así como para propósitos decorativos. Tiene una dureza casi incomparable y se usa ampliamente para sistemas hidráulicos. El cromo se galvanoplastia tradicionalmente a partir del ácido crómico, que es una mezcla de CrO_3 y H_2SO_4 . Aunque esta ha sido la base de una tecnología de éxito durante más de 50 años, es altamente tóxica y cancerígena. Ha habido ansiedad acumulada debido a preocupaciones ambientales, de salud y seguridad relacionadas con la emisión, el tratamiento y el almacenamiento, lo que ha dado lugar a un uso reducido de compuestos de cromo hexavalente (K. Legg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales y B. Sartwell, *Surface and Coatings Technology*, 1996, 81, 99-105).
- 25 En general, los baños de galvanoplastia de cromo hexavalente producen iones de cromo trivalente y gas hidrógeno en el cátodo, mientras que el gas oxígeno es el producto principal en el ánodo. El cromo hexavalente está estrechamente relacionado con el cáncer de pulmón y también provoca quemaduras, úlceras de la piel y las membranas mucosas, y pérdida de la sensación respiratoria.
- Además de su toxicidad, existen otros problemas asociados con la deposición de cromo a partir de electrolitos de ácido crómico. Estos han sido resumidos por Smart *et al* (*Trans. Inst. Met. Finish.*, 1983, 61, 105-110) como sigue:
- 35 • La electrodeposición de cromo que utiliza Cr(VI) tiene una baja eficiencia, es decir, un 15-22 %, donde el resto de la corriente aplicada se usa en la evolución del hidrógeno.
 - Las densidades de corriente catódica promedio son altas (típicamente 10-15 Adm^{-2}).
 - El procedimiento tiene poca capacidad de revestimiento en áreas de baja densidad de corriente.
 - 40 • Se observa combustión como depósitos grises en zonas de alta densidad de corriente.
 - La galvanoplastia de cromo tiene un bajo poder de penetración, lo que da como resultado electrodepositos gruesos en los límites y partes sobresalientes de los cátodos y depósitos finos sobre el resto de la superficie.
 - Los cortes de energía durante la electrodeposición producen depósitos lechosos conocidos como lavado blanco.
 - 45 • El ácido crómico presenta efectos nocivos instantáneos en el tejido humano, quemando la piel, e incluso las soluciones diluidas causan úlceras.

- El ácido crómico es un potente agente oxidante, por lo que tiene riesgo de ignición.
- Alto coste del tratamiento químico.

5 Numerosos estudios han intentado desarrollar formulaciones de cromo trivalente para el cromado y, aunque se han comercializado varias, todas se usan para revestimientos decorativos. El cromo trivalente es al menos 100 veces menos tóxico para los humanos y el medio ambiente que el hexavalente. Las técnicas de pulverización térmica, los revestimientos a base de níquel y la galvanoplastia de cromo trivalente se han usado todas como alternativas al Cr(VI), pero ninguna tiene una dureza comparable.

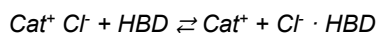
10 Los solicitantes han descubierto líquidos iónicos que se pueden usar para reemplazar las soluciones acuosas usadas típicamente y superar los problemas identificados anteriormente. Los líquidos iónicos se pueden expresar mediante los siguientes equilibrios:



o potencialmente:



15 Los disolventes eutécticos profundos de tipo III son tipos de líquidos iónicos que no incluyen especies metálicas en el líquido a granel, sin que usen un donante de enlace de hidrógeno (HBD), tal como urea o etilenglicol para formar un complejo del anión de la sal (véase, por ejemplo, Abbott *et al.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. Chem. Comm., 70, 2003; y Abbott *et al.* Deep Eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids, J. Am. Chem. Soc., 26: 9142, 2004).



20 Los disolventes eutécticos profundos (DES) se pueden usar en procedimientos de galvanoplastia. Son sencillos de preparar, son insensibles al contenido de agua y no necesitan registrarse ya que se conocen sus propiedades toxicológicas. Lo más importante, para aplicaciones a gran escala como galvanoplastia, son económicos. Los DES comprenden sales de amonio cuaternario (por ejemplo, cloruro de colina, ChCl), sales de metales o hidratos de sales de metales y donantes de enlaces de hidrógeno (por ejemplo, urea) y se dividen comúnmente en cuatro grupos:

- 25
- (i) sal de metal + sal orgánica
 - (ii) hidrato de sal de metal + sal orgánica
 - (iii) sal orgánica + donante de enlace de hidrógeno
 - (iv) hidrato de sal de metal + donante de enlace de hidrógeno.

30 En los que (i) describe un DES de tipo I, (ii) describe un DES de tipo II, (iii) describe un DES de tipo III y (iv) describe un DES de tipo IV.

Preferentemente, en los que el DES de tipo I es una sal de amonio cuaternario + cloruro de metal; el DES de tipo II es una sal de amonio cuaternario + hidrato de cloruro de metal; el DES de tipo III es una sal de amonio cuaternario + donante de enlace de hidrógeno; y el tipo IV es un hidrato de cloruro de metal + donante de enlace de hidrógeno.

35 En base a los líquidos iónicos mencionados anteriormente, los solicitantes han descubierto sorprendentemente un electrólito mejorado para la electrodeposición de cromo duro y grueso para eludir los problemas que se producen cuando se usa cromo hexavalente (Cr(VI)).

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un electrólito para la electrodeposición de cromo que comprende:

- 40
- (A) agua;
 - (B) al menos una sal de cromo; y
 - (C) al menos un agente complejante,

en el que la proporción molar de los componentes B:C está en el intervalo de 1:1 a 1:50.

Preferentemente, la sal de cromo se selecciona de al menos uno de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

45 El agente complejante se selecciona de acetamida, urea, etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o glicerol,

, o el agente complejante es un haluro de amonio cuaternario o cloruro de colina.

Opcionalmente, el electrolito comprende además un aditivo seleccionado de al menos uno de ácido bórico, ácido láctico, ácido cítrico, etilendiamina, borato de sodio, citrato de sodio, fosfato de sodio, ácido nicotínico, dimetil hidantoína y nicotinato de metilo. Preferentemente, la concentración del aditivo está en el intervalo de 0,05 a 0,5 mol dm⁻³.

- 5 El electrolito comprende además al menos una sal de bromuro o yoduro, preferentemente en el que la sal es yoduro de sodio o yoduro de litio. La sal está presente en una concentración de 0,05 a 0,2 mol dm⁻³.

El electrolito comprende de un 10 a un 25 % en peso de agua.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de electrodeposición de metal de cromo sobre un sustrato conductor que comprende las etapas de:

- 10 (i) poner en contacto el sustrato y un contraelectrodo con el electrolito como se define en el presente documento; y
(ii) Pasar una corriente a través del electrolito para electrodepositar el cromo sobre el sustrato.

Preferentemente, el sustrato conductor se selecciona de acero dulce, cobre, aluminio, acero inoxidable, latón, cobalto o aleaciones de los mismos.

- 15 Opcionalmente, la densidad de corriente está en el intervalo de 50 a 300 mAcm⁻².

Preferentemente, la electrodeposición se lleva a cabo a una temperatura de entre 30 y 60 °C.

De acuerdo con la presente invención, el cátodo se mueve a través del electrolito durante el procedimiento de electrodeposición, ya sea por:

- 20 De acuerdo con la presente invención, el cátodo se mueve a través del electrolito durante el procedimiento de electrodeposición, ya sea por:

- (i) rotación, en la que las frecuencias de rotación están en el intervalo de 0,1 a 10 Hz; o bien
(ii) movimiento horizontal, en el que las frecuencias de oscilación están en el intervalo de 0,1 a 10 Hz.

Preferentemente, el cromo depositado tiene un grosor de entre 5 a 500 µm. Opcionalmente, el cromo depositado tiene una dureza de > 600 HV.

- 25 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un producto de galvanoplastia que comprende un sustrato conductor que se ha sometido a galvanoplastia de acuerdo con un procedimiento divulgado en el presente documento.

- 30 De acuerdo con la presente invención, se proporcionan electrolitos para la electrodeposición de cromo grueso y duro para eludir los problemas del uso de Cr(VI), para mejorar la eficiencia de corriente y optimizar la dureza y el acabado estético del depósito. Si bien se han usado previamente soluciones acuosas de cromo trivalente, los depósitos son normalmente finos (< 3 µm). La presente invención permite que se formen depósitos gruesos de cromo sobre un sustrato. Preferentemente, en los que el cromo tiene un grosor de desde 5 a 500 µm.

- 35 Los depósitos también son duros. Cuando se usa la prueba de dureza Vickers, el cromo tiene una dureza >600 HV (en la que HV es el número de la pirámide de Vickers). El procedimiento de la prueba de dureza Vickers consiste en sangrar el material de prueba con un penetrador de diamante, en forma de una pirámide derecha con una base cuadrada y un ángulo de 136 grados entre caras opuestas sometidas a una carga de 1 a 100 kgf. La carga completa se aplica normalmente durante 10 a 15 segundos.

- 40 Los solicitantes han descubierto que, usando el electrolito de acuerdo con la presente invención, se obtuvieron depósitos amorfos de cromo sin grietas. Los revestimientos negros producidos tenían un aspecto similar a los revestimientos de 'cromo negro' producidos a partir de soluciones acuosas hexavalentes sin sulfato. Además, los grosores de los revestimientos fueron mayores que los obtenidos a partir de baños acuosos.

En un modo de realización preferente, el electrolito comprende tres componentes; agua, una sal de cromo y un agente complejante. Opcionalmente, se pueden usar aditivos adicionales para mejorar el brillo, la adherencia y las condiciones de funcionamiento del procedimiento.

- 45 **Componente A:** El agua es el componente menor (en masa) pero desempeña el papel de controlar la especiación del complejo de cromo. Si bien el cromo se puede depositar en ausencia de agua, la morfología y dureza óptimas se obtienen con entre un 10 y un 25 % en peso de agua, preferentemente con un 20 % de agua. El agua controla la especiación de la sal de cromo y los complejos de metales catiónicos son importantes. El transporte de masa hacia y desde la superficie del electrodo es vital y el agua controla la viscosidad del líquido.

Componente B: Es una sal de cromo. Preferentemente, la sal de cromo se selecciona de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Componente C: Este componente es un agente complejante que interactúa con la sal de cromo que afecta a la especiación. El agente complejante puede ser una amida, tal como urea o acetamida, un glicol tal como glicerol o un haluro de amonio cuaternario tal como cloruro de colina. Preferentemente, el componente C está en exceso molar del componente B.

Preferentemente, la proporción molar del **componente B: C** debería estar óptimamente en el intervalo de 1:1 a 1:50, preferentemente 1:1,5 a 1,3.

El electrolito puede comprender opcionalmente aditivos, que son comunes en los sistemas de chapado de metales y pueden modificar el transporte de masa, la especiación o la adsorción en la superficie del electrodo. Preferentemente, los aditivos se seleccionan de aquellos que mejoran la morfología del depósito, mediante la adsorción en la interfase electrodo/solución. Preferentemente, el aditivo se selecciona de al menos uno de ácido bórico, ácido láctico, ácido cítrico, etilendiamina, borato de sodio, citrato de sodio, fosfato de sodio, ácido nicotínico, dimetil hidantoína y nicotinato de metilo. La concentración óptima para estos aditivos está en el intervalo de 0,05 a 0,5 mol dm^{-3} .

En ausencia de aditivos, la reacción anódica en un ánodo dimensionalmente estable será una mezcla de la evolución del oxígeno (por descomposición del agua) y la evolución del cloro por la oxidación del cloruro. Esto último es claramente indeseable debido a su toxicidad y al gran sobrepotencial requerido para impulsar la reacción a una tasa adecuada para soportar la deposición de metal en el cátodo. Para eludir estos problemas, se pueden añadir sales de bromuro o yoduro con cationes en el intervalo de concentración de 0,05 a 0,2 mol dm^{-3} . Preferentemente, en las que la sal es yoduro de sodio, cloruro de sodio o yoduro de litio.

Los productos anódicos Br_2Cl^- e I_2Cl^- son solubles en el líquido debido a la alta fuerza iónica. El menor sobrepotencial requerido para oxidar el bromuro o el yoduro disminuye el potencial de deposición e incrementa la densidad de corriente que se puede lograr. La incorporación de metal de cromo en forma de grumos o polvo grueso cerca del ánodo permitirá que el Br_2Cl^- o I_2Cl^- oxide el metal y mantenga un contenido de cromo aproximadamente constante en el electrolito de galvanoplastia. El papel de los aditivos en el control de la morfología se puede ver claramente en las figuras 1 y 2.

La **figura 1** muestra una fotografía óptica, imagen SEM, sección transversal del grosor y condiciones de revestimiento de un depósito de cromo obtenidas de la electrorreducción de 2 urea: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con y sin aditivos, durante 1 hora a 40 °C y 4-5 V.

La **figura 2** muestra una fotografía óptica, imagen SEM, sección transversal del grosor y condiciones de revestimiento de un depósito de cromo obtenidas de la electrorreducción de 2 urea: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ con y sin aditivos, durante 1 hora a 40 °C y 4-5 V.

La **figura 3** muestra el efecto de la densidad de corriente y las secuencias de pulso potenciales sobre la morfología del depósito.

La **figura 4** muestra el efecto de la densidad de corriente sobre la morfología del depósito obtenida en una cubeta de lectura con un caudal de 72,2 cm^3/s .

La **figura 5** muestra el efecto de la densidad de corriente sobre la morfología del depósito obtenida usando la cubeta de lectura con un caudal de 72,2 cm^3/s usando alumbre de cromo:urea:solución eutéctica a base de agua.

La densidad de corriente óptima está en el intervalo de 50 a 300 mAcm^{-2} .

La temperatura puede afectar a la especiación y al transporte de masa. La temperatura a la que se llevan a cabo los métodos de electrodeposición descritos anteriormente puede ser, por ejemplo, cualquier temperatura entre 20 y 60 °C. La temperatura óptima está entre 30 y 60 °C.

El transporte de masa es vital para controlar la morfología y se obtiene una dureza y un aspecto óptimos cuando el cátodo se mueve a través del electrolito durante el procedimiento de electrodeposición. El movimiento se controla mediante rotación (donde las frecuencias de rotación están en el intervalo de 0,1 a 10 Hz) o movimiento horizontal (donde las frecuencias de oscilación están en el intervalo de 0,1 a 10 Hz). Esto repone el electrolito cerca de la superficie del electrodo.

En relación con el procedimiento de electrodeposición descrito anteriormente, el sustrato conductor puede ser cualquier material sólido y conductor adecuado, tal como acero dulce, cobre, aluminio, acero inoxidable, latón, cobalto o aleaciones de los mismos.

Además, el potencial reductor aplicado al sustrato conductor puede ser, por ejemplo, un potencial constante. De forma alternativa, la deposición se puede lograr utilizando una corriente constante. La densidad de corriente se calcula en base al tamaño del sustrato que se está chapando.

En modos de realización particulares de la invención, la electrodeposición en los procedimientos descritos anteriormente se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte (por ejemplo, bajo una atmósfera de argón o, en particular, nitrógeno).

En un modo de realización preferente, el electrolito comprende un 20 % en peso de agua $1\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 2ChCl .

- 5 Como se analiza anteriormente, la morfología del depósito se puede ver significativamente afectada por el transporte de masa. Al mover mecánicamente la muestra en la solución, esto proporciona una mejor morfología del depósito y una dureza mejorada.

En un experimento, el chapado se realizó a partir de un volumen de 40 litros de Chromline 50 (20 % H_2O m/m) con NaBr 0,1 M y H_3BO_3 0,1 M. Las condiciones fueron las siguientes:

- 10
- Un cátodo - placa de acero dulce (grosor de 1 mm para todas las muestras)
 - Dos ánodos - malla de Ti revestida con IrO_2 (área del electrodo = 1056 cm^2), la distancia ánodo/cátodo fue de 13 cm
 - La temperatura del baño fue de $40 (\pm 3)^\circ\text{C}$
 - La muestra chapada se movió lateralmente a una frecuencia de aprox. 0,5 Hz

- 15 En la figura 3 se muestran ejemplos de depósitos obtenidos por este procedimiento. Pulsar el potencial aplicado también afectó a la morfología del depósito como se muestra en la figura 3.

Una cubeta de lectura también puede mejorar la morfología y el grosor del depósito a densidades de corriente menores, como se muestra en la figura 4.

- 20 En un experimento adicional, el chapado se llevó a cabo a partir de un volumen de 11,8 litros de Chromline 50 (20 % H_2O m/m) en una cubeta de lectura. Las condiciones fueron las siguientes:

- Un cátodo - placa de acero dulce (grosor de 1 mm para todas las muestras)
- Un ánodo - malla de Ti con revestimiento de IrO_2 ($\text{EA } 35 = \text{cm}^2$), distancia ánodo/cátodo ajustada a 3,6 cm
- La temperatura de reacción se controló a $38 (\pm 4)^\circ\text{C}$
- El voltaje estaba a $15 (\pm 4)\text{ V}$ pero se requerían densidades de corriente menores
- 25 • El caudal estaba en $72,2\text{ cm}^3/\text{s}$

La adherencia de la capa de cromo sobre un sustrato de acero dulce también puede depender del protocolo de pretratamiento. Un protocolo adecuado para lograr un desengrasado eficaz implica el siguiente procedimiento.

- Desengrasar durante 1 minuto en hexano a temperatura ambiente con agitación
- Desengrasar durante 10 minutos en Anapol C con agitación a 60°C
- 30 • Enjuagar con agua
- Enjuagar con acetona
- Secar con aire comprimido

- 35 El uso de líquidos a base de alumbre de cromo con agua produce revestimientos con menos grietas y una superficie más dura (véase la figura 5). En otro experimento, el chapado se realizó a partir de un volumen de 0,3 litros de alumbre de cromo/DES de urea con un 30 % en peso de agua. Las condiciones fueron las siguientes:

- Un cátodo - placa de acero dulce (grosor de 1 mm para todas las muestras)
- Un ánodo - malla de Ti revestida con IrO_2 (área = 4 cm^2), la distancia ánodo/cátodo fue de $2,5 (\pm 0,2)\text{ cm}$
- La temperatura de reacción se controló a $17 (\pm 2)^\circ\text{C}$
- Llevado a cabo en la misma cubeta de lectura que se analiza anteriormente.

40

REIVINDICACIONES

1. Un electrolito para la electrodeposición de cromo que comprende:
(A) de un 10 a un 25 % en peso de agua;
(B) al menos una sal de cromo;
5 (C) al menos un agente complejante seleccionado de acetamida, urea, etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, haluro de amonio cuaternario o cloruro de colina, en el que la proporción molar de los componentes B:C está en el intervalo de 1:1 a 1:50; y
(D) al menos una sal de bromuro o yoduro, en el que la sal presente está en una concentración de 0,05 a 0,2 mol dm⁻³.
- 10 2. El electrolito de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de cromo se selecciona de al menos uno de CrCl₃·6H₂O, KCr(SO₄)₂·12H₂O y Cr₂(SO₄)₃·10 H₂O.
3. El electrolito de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende además un aditivo seleccionado de al menos uno de ácido bórico, ácido láctico, ácido cítrico, etilendiamina, borato de sodio, citrato de sodio, fosfato de sodio, ácido nicotínico, dimetil hidantoína y nicotinato de metilo.
- 15 4. El electrolito de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la concentración del aditivo está en el intervalo de 0,05 a 0,5 mol dm⁻³.
5. El electrolito de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende una sal de yoduro que es yoduro de sodio o yoduro de litio.
- 20 6. Un procedimiento de electrodeposición de metal de cromo sobre un sustrato conductor que comprende las etapas de:
(i) poner en contacto el sustrato y un contraelectrodo con el electrolito como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y
(ii) pasar una corriente a través del electrolito para electrodepositar el cromo sobre el sustrato.
- 25 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el sustrato conductor se selecciona de acero dulce, cobre, aluminio, acero inoxidable, latón, cobalto o aleaciones de los mismos.
8. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en el que la densidad de corriente está en el intervalo de 50 a 300 mAcm⁻².
9. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 a 8, en el que la electrodeposición se lleva a cabo a una temperatura de entre 30 y 60 °C.
- 30 10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el cátodo se mueve a través del electrolito durante el procedimiento de electrodeposición, ya sea por
(i) rotación, en la que las frecuencias de rotación están en el intervalo de 0,1 a 10 Hz; o bien
(ii) movimiento horizontal, en el que las frecuencias de oscilación están en el intervalo de 0,1 a 10 Hz.
- 35 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que el cromo depositado tiene un grosor de entre 5 a 500 µm.

Figura 1

DES + <i>(densidad de corriente/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)</i>	Imagen óptica	Imagen SEM	Grosor de la sección transversal	Dureza/ HV
2urea: $\text{CrCl}_3\cdot$ $6\text{H}_2\text{O}$ (200)				650 ± 10
DES + 20 % H_2O (122)				715 ± 10
DES + ácido bórico 0,1 M (250)				610 ± 10
DES + NaBr 0,1 M (550)				600 ± 10
DES + 20 % H_2O + ácido bórico 0,1 M (150)				850 ± 10
DES + 20 % H_2O + NaBr 0,1 M (180)				700 ± 10

Figura 2

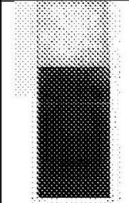
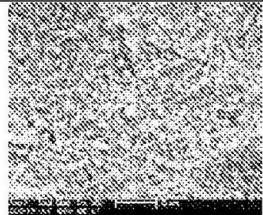
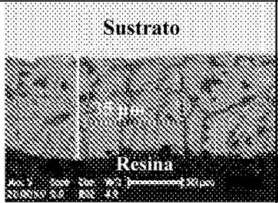
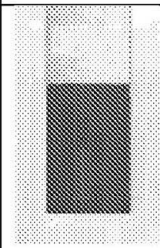
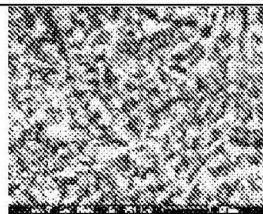
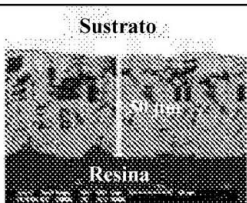
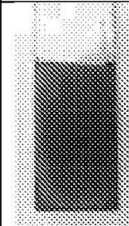
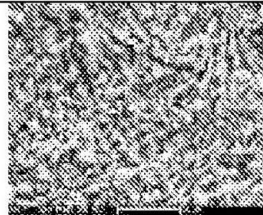
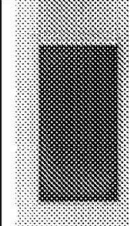
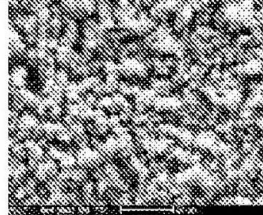
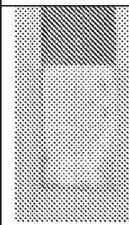
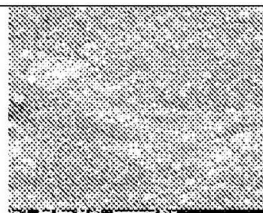
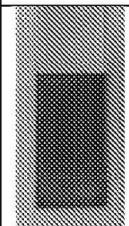
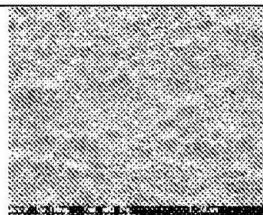
DES + (densidad de corriente/ mAcm^{-2})	Imagen óptica	Imagen SEM	Grosor de la sección transversal	Dureza/ HV
2urea: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12$ H_2O (150)				680 ± 10
DES + 20 % H_2O (125)				700 ± 10
DES + ácido bórico 0,1 M (150)				680 ± 10
DES + NaBr 0,1 M (150)				650 ± 10
DES + 20 % H_2O + ácido bórico 0,1 M (130)				800 ± 10
DES + 20 % H_2O + NaBr 0,1 M (120)				780 ± 10

Figura 3

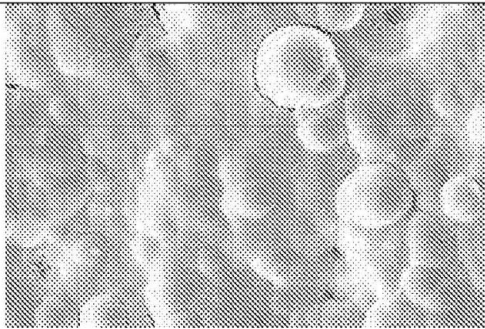
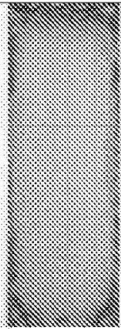
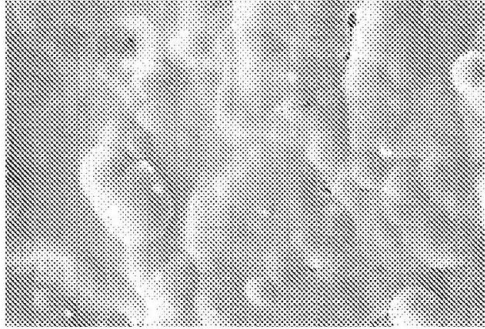
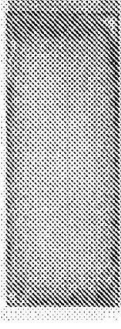
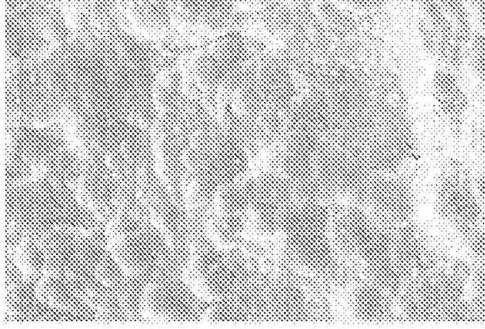
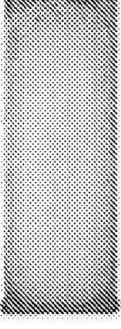
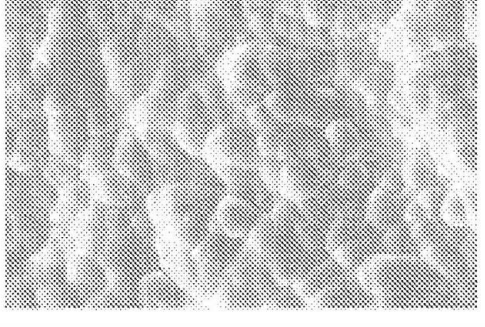
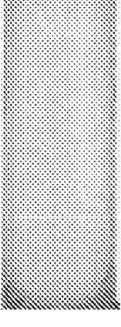
Densidad de corriente / Acm^{-2}	Tiempo / min	EEM 	Fotografía
0,3	30		
0,4	30		
0,3 chapado durante 2 minutos, polaridad invertida durante 30 s	30		
0,3 chapado durante 2 minutos, polaridad invertida durante 12 s	30		

Figura 4

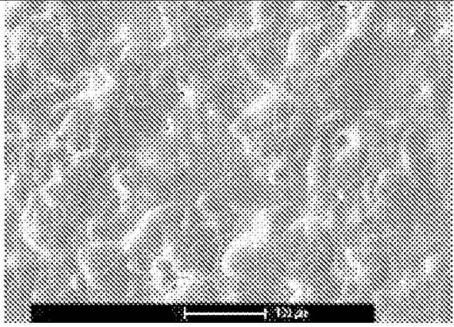
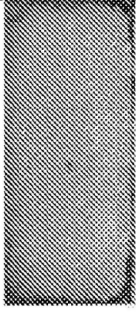
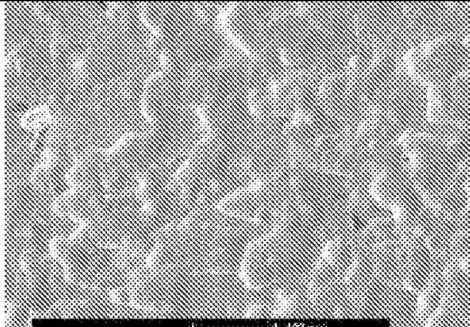
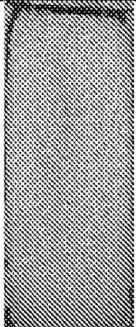
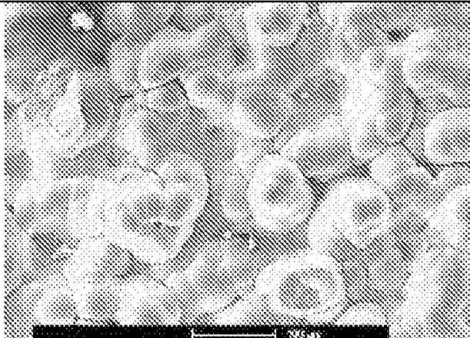
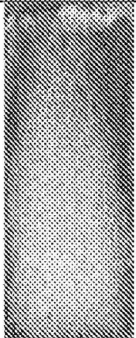
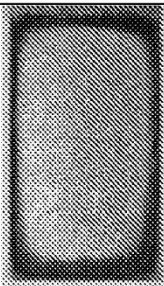
Densidad de corriente / Acm^{-2}	Tiempo / min	EEM	Fotografía
0,15	120		
0,2	120		
0,30	120		

Figura 5

Densidad de corriente / Acm^{-2}	Tiempo / min	EEM	Fotografía
0,2	30		
0,3	30	