(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 823 149**

(51) Int. CI.:

C25D 3/06 (2006.01)
C25D 9/08 (2006.01)
C25D 5/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2017 E 17209956 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3502320**

(54) Título: **Un método para incrementar la resistencia a la corrosión de un sustrato que comprende una capa externa de aleación de cromo**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2021

(73) Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE

(72) Inventor/es:

ÖZKAYA, DR. BERKEM y
WACHTER, DR. PHILIPP

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Un método para incrementar la resistencia a la corrosión de un sustrato que comprende una capa externa de aleación de cromo

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para incrementar la resistencia, frente a la corrosión causada por la lluvia ácida, de un sustrato que comprende una capa externa de aleación de cromo obtenida a partir de cromo hexavalente.

Antecedentes de la invención

Las capas de níquel y cromo depositadas electrolíticamente sobre un sustrato metálico o un sustrato plástico, son bien conocidas con fines decorativos y funcionales. También es conocido que tales sustratos muestran una buena y aceptable resistencia a la corrosión, en particular si la capa externa se obtiene a partir de cromo hexavalente.

Sin embargo, el cromo hexavalente, por ejemplo, el ácido crómico, es muy tóxico, carcinógeno y peligroso para el medio ambiente. En particular, el proceso es muy costoso y requiere de un derroche de agua y de un gran esfuerzo. Por lo tanto, es deseable minimizar la utilización del cromo hexavalente. Como consecuencia, las capas de cromo externas que se obtienen a partir de cromo hexavalente, que normalmente muestran una buena resistencia a la corrosión y se fabrican mediante procedimientos bien establecidos, se reemplazan cada vez más por capas de cromo externas obtenidas a partir de cromo trivalente. Desde entonces, se están haciendo esfuerzos por optimizar tales capas de cromo para alcanzar propiedades que sean al menos equivalentes a las capas de cromo obtenidas a partir del cromo hexavalente, por ejemplo, en términos de una alta resistencia a la corrosión.

Para optimizar la resistencia a la corrosión de las capas de cromo externas obtenidas a partir de cromo trivalente, normalmente se aplican tratamientos superficiales, tales como tratamientos de inmersión y/o pasivación electrolítica.

El documento US 2015/0252487 A1 se refiere a un método para impartir una protección mejorada a la corrosión de sustratos cromados, que se han cromado con cromo a partir de un baño cromado de Cr^{3+}, que reivindica un método para tratar un sustrato, en donde el sustrato comprende una capa cromada que comprende cromo depositado a partir de un electrolito de cromo trivalente, el método comprende las etapas de:

(a) proporcionar un ánodo y el sustrato como un cátodo en un electrolito que comprende (i) una sal de cromo trivalente; y (ii) un complejante;

(b) hacer pasar una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo para depositar una película pasivada sobre el sustrato.

El documento JP 2009-235456 se refiere a (i) una disolución para tratamiento electrolítico para una película cromada formada a partir de una disolución cromada de cromo trivalente y (ii) un método para tratar electrolíticamente una película cromada formada a partir de una disolución cromada de cromo trivalente en donde la disolución comprende un compuesto de cromo trivalente soluble en agua, por ejemplo, sulfato de cromo, sulfato de cromo básico, nitrato de cromo, acetato de cromo, cloruro de cromo, y fosfato de cromo. Describe además que un artículo se trata electrolíticamente como un cátodo.

El documento JP 2010-209456 A se refiere a una disolución de tratamiento de inmersión para prevenir la oxidación de una película cromada con cromo, y al método para realizar un tratamiento para prevenir la oxidación de una película cromada con cromo (método de tratamiento que previene la oxidación) en el que la disolución de tratamiento se emplea en donde se puede aplicar el método para una película cromada con cromo hexavalente o una película cromada con cromo trivalente.

El documento WO 2008/151829 A1 se refiere a un método para crear una capa de recubrimiento anticorrosiva, en donde una superficie a tratar se pone en contacto con una disolución de tratamiento acuosa que comprende iones de cromo (III) y al menos un compuesto fosfato, en donde la proporción de la concentración de la cantidad de iones de cromo (III) para la concentración del al menos un compuesto fosfato (calculado en relación al ortofosfato) oscila entre 1:1,5 y 1:3. El método mejora la protección anticorrosiva de las superficies metálicas, particularmente de superficies metálicas que contienen zinc, mejoradas con capas de conversión. Los iones de cromo (III) se proporcionan bien mediante sales de cromo (III) inorgánicas o bien mediante compuestos de cromo hexavalentes reducidos de manera adecuada.

El documento WO 2011/147447 A1 se refiere a un proceso para producir esencialmente capas de protección a la corrosión libres de iones cromo (VI) sobre superficies de zinc, aluminio o magnesio, y también aleaciones de estos metales. La superficie a tratar se pone en contacto en sucesión directa con dos disoluciones de tratamiento acuoso que contienen iones cromo (III), iones metálicos de la superficie del sustrato a tratar y al menos un agente complejante. La primera disolución de tratamiento tiene un pH en el intervalo de 1,0 a 4,0, mientras que la segunda

disolución de tratamiento tiene un pH de 3,0 a 12,0. La reivindicación 12 divulga que el tratamiento de pasivación en la etapa 1 se apoya mediante la conexión del sustrato como cátodo en la disolución de pasivación.

El documento US 6.004.448 se refiere a una composición de materia soluble y el proceso para la precipitación de manera electrolítica de un recubrimiento de óxido de cromo sobre un sustrato metálico a partir de un baño que contiene un compuesto de cromo trivalente.

La corrosión metálica normalmente está causada por varias condiciones y/o compuestos corrosivos. Normalmente, un sustrato que comprende una capa externa de aleación de cromo responde de manera diferente a estas diversas condiciones y compuestos. En muchos casos, un sustrato y su capa externa de aleación de cromo no protege de manera suficiente frente a todos los tipos de corrosión.

Por ejemplo, un tipo de corrosión medioambiental agresiva y bien conocida es la causada por la lluvia ácida. Los sustratos que comprenden una capa externa de aleación de cromo obtenida a partir de cromo trivalente y que están expuestos de forma natural al medioambiente, en particular los objetos empleados en los automóviles, son susceptibles normalmente a este tipo particular de corrosión. Los defectos causados por la corrosión deterioran rápidamente la impresión óptica, y, por tanto, se deben evitar en la medida de lo posible. Sin embargo, en muchos casos este tipo de corrosión no se suprime de manera suficiente. Además, los requerimientos en la resistencia de corrosión se incrementan continuamente para obtener una larga duración de los respectivos productos. Por tanto, existe una demanda constante por mejorar la resistencia a la corrosión; en el presente caso para incrementar la resistencia a la corrosión de las capas externas de aleación de cromo obtenidas a partir de cromo trivalente frente a la corrosión causada por la lluvia ácida.

Objetivo de la presente invención

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención, en base a lo mencionado anteriormente en la técnica anterior, incrementar la resistencia a la corrosión de un sustrato que comprende una capa externa de aleación de cromo obtenida a partir de cromo trivalente, especialmente a la resistencia frente a la corrosión de dicho sustrato causada por la lluvia ácida.

Descripción de la invención

El objetivo mencionado anteriormente se resuelve mediante un método para incrementar la resistencia a la corrosión de un sustrato que comprende una capa externa de aleación de cromo, preferiblemente para incrementar la resistencia, frente a la corrosión causada por la lluvia ácida, de un sustrato que comprende una capa externa de aleación de cromo, el método comprende las etapas de

(i) proporcionar un sustrato que comprende dicha capa externa, la capa

- tiene un espacio de color definido por CIELAB con una luminosidad L* de 79 o más,
- comprende oxígeno y carbono, y
- comprende hierro en una cantidad total de 0% átomos a 1 átomos %, basado en el número total de átomos en dicha capa externa,

(ii) proporcionar una disolución de pasivación ácida acuosa, la disolución comprende

- iones de cromo trivalente,
- iones fosfato,
- uno o más de un anión de un resto de ácido orgánico,

(iii) poner en contacto el sustrato con la disolución de pasivación y hacer pasar una corriente eléctrica entre el sustrato como un cátodo y un ánodo en la disolución de pasivación, tal que la capa de pasivación se deposita en la capa externa,

en donde

en la etapa (i) la capa de aleación de cromo externa se deposita de manera electrolítica a partir de una composición de precipitación ácida acuosa, la composición comprende

- iones de cromo trivalente,
- al menos un ácido orgánico que comprende un resto isotioureido y/o sales del mismo, y
- iones cloruro en una cantidad total de 0 % en peso a 0,1% en peso, en base al peso total de la composición de precipitación.

En el contexto de la presente invención las palabras ”iones de cromo trivalente” se refieren a iones Cr^{3+} en una forma libre y complejada.

Además, en el contexto de la presente invención, el término “al menos” en combinación con un valor particular indica (y es intercambiable con) este valor o más de este valor. Por ejemplo, “al menos 90% en peso” indica (y es intercambiable con) “90% en peso o más de 90% en peso”. De forma similar, “al menos uno” indica (y es intercambiable con) “uno, dos, tres o más de tres”.

Una capa externa de cromo obtenida a partir de cromo trivalente es normalmente una capa de aleación de cromo, que comprende normalmente elementos tales como carbono y/o oxígeno, en particular carbono. Experimentos propios han demostrado que el sorprende beneficio del método de la presente invención depende de la combinación de dos aspectos. En primer lugar, la corrosión causada por la lluvia ácida se suprime de forma significativa si la capa de aleación de cromo externa está casi libre de hierro, es decir, en el contexto de la presente invención, el hierro está presente sólo en una cantidad total de 0 % átomos a 1% átomos, en base al número total de átomos en dicha capa de aleación de cromo externa. Esto se consigue normalmente mediante la utilización de una composición de precipitación ácida acuosa que comprende iones de cromo trivalente pero nada o casi nada de iones cloruro. En tales composiciones de precipitación normalmente no se disuelven compuestos de hierro/iones de hierro. Además, tales composiciones de precipitación dan como resultado capas externas brillantes, satinadas, luminosas, caracterizadas normalmente por un espacio de color definido por CIELAB con una luminosidad L* de 79 o más. Como se muestra en la sección experimental, el sorprendente beneficio del método de la presente invención no ocurre básicamente para capas de cromo externas “oscuras”, que normalmente comprenden hierro y que se depositan a partir de una composición de precipitación que contienen iones cloruro. En el contexto de la presente invención, “oscuro” indica una luminosidad significativamente inferior a 79, definido por CIELAB, por ejemplo L* de 72 o significativamente por debajo. En segundo lugar, dicha capa de aleación de cromo externa se pone en contacto con una disolución de pasivación ácida acuosa que comprende iones de cromo trivalente, iones fosfato, y uno o más de un anión de resto de ácido orgánico. Además, la puesta en contacto se lleva a cabo de forma electrolítica y se obtiene la pasivación de la capa de aleación de cromo externa. Esta combinación particular (capa de aleación de cromo externa brillante combinada con dicha pasivación) proporciona de manera sorprendente una resistencia a la corrosión aumentada perfectamente, en particular una resistencia aumentada perfectamente frente a la corrosión causada por la lluvia ácida (para más detalles véase la sección experimental de a continuación).

Después de la etapa (iii) del método de la presente invención, se obtiene un sustrato con una capa de aleación de cromo externa brillante, pasivada, que proporciona un aumento significativo de la resistencia frente a la corrosión causada por la lluvia ácida en comparación con un sustrato con una capa de aleación de cromo externa brillante, el cual no se ha sometido a pasivación y en comparación con un sustrato con una capa de aleación de cromo externa “oscura” (con o sin pasivación de la capa; para más detalles véase la sección experimental de a continuación en el texto). La resistencia a la corrosión causada por la lluvia ácida normalmente se evalúa por medio del ensayo de Kesternich (véase también la sección experimental).

En la etapa (i) del método de la presente invención se proporciona el sustrato que comprende la capa de aleación de cromo externa (abreviado frecuentemente a lo largo del presente texto como “la capa externa”).

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la capa externa

(a) está directamente sobre la superficie de un sustrato-base para formar el sustrato como se define en la etapa (i), o

(b) es una capa de una capa de apilamiento, la capa de apilamiento está sobre una superficie de sustrato-base, y comprende preferiblemente una o más de una capa seleccionada del grupo que consiste en una capa de níquel, una capa de aleación de níquel, una capa de cobre, una capa de aleación de cobre, y una capa de metal noble.

Si la capa externa es una capa de dicha capa de apilamiento, la capa de apilamiento está sobre una superficie de dicho sustrato-base, en donde dicho sustrato-base y dicha capa de apilamiento forman juntas el sustrato como se define en la etapa (i) del método de la presente invención.

En algunos casos se prefiere que una o más de una capa en la capa de apilamiento (preferiblemente una capa de níquel o de aleación de níquel) comprende adicionalmente partículas no conductoras, preferiblemente partículas de dióxido de silicio y/o partículas de óxido de aluminio.

El sustrato-base es preferiblemente un sustrato-base metálico o un sustrato-base orgánico.

Preferiblemente, el sustrato-base metálico comprende uno o más de un metal seleccionado del grupo que consiste en hierro, magnesio, níquel, zinc, aluminio, y cobre, preferiblemente hierro, cobre, y zinc. En muchos casos se prefieren los sustrato-base de los metales mencionados anteriormente.

Lo más preferido es un método de la invención en donde el sustrato-base metálico se selecciona del grupo que consiste en sustratos de acero, sustratos fundidos basados en zinc, sustratos de latón, sustratos de cobre, y

sustratos de aluminio. Los sustratos fundidos basados en zinc comprenden normalmente más de un elemento o todos los elementos de zinc, aluminio, magnesio, y cobre. Marcas comerciales típicas para tales productos son, por ejemplo, ZAMAC, y Superloy.

Los sustratos de latón con una capa externa de aleación de cromo se emplean en particular en la fabricación de material sanitario. Los sustratos de acero y los sustratos fundidos basados en zinc se emplean normalmente en una gran variedad de productos y normalmente dicha capa externa de aleación de cromo muestra fines decorativos.

En algunos casos se prefiere un método de la presente invención, en donde la capa externa está directamente sobre la superficie de un sustrato-base, en donde el sustrato-base es un sustrato-base metálico, más preferiblemente el sustrato-base metálico comprende hierro, más preferiblemente el sustrato-base metálico es un sustrato de acero. Una capa externa de aleación de cromo directamente sobre la superficie de un sustrato de acero normalmente muestra buenas características tribológicas. En muchos casos se desea incrementar de manera adicional la resistencia de tal sustrato frente a la corrosión causada por la lluvia ácida.

El método de la presente invención es en particular beneficioso si el sustrato-base es un sustrato-base metálico, preferiblemente un sustrato-base de aleación metálica, más preferiblemente como se define anteriormente. Sin embargo, la capa de pasivación obtenida mediante el método de la presente invención protege también una capa externa de cromo depositada en un sustrato-base orgánico frente al daño corrosivo y el deterioro óptico causado por la lluvia ácida.

Preferiblemente, el sustrato-base orgánico se selecciona del grupo que consiste en plásticos, más preferiblemente se selecciona del grupo de plásticos que consiste en acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), acrilonitrilo butadieno estireno-policarbonato (ABS-PC), polipropileno (PP), y poliamida (PA).

Los sustratos-base orgánicos se emplean también para fabricar material sanitario y una gran variedad de productos empleados en la industria automovilística, imitando metales o sustratos-base de aleación metálica.

Generalmente, los sustratos-base orgánicos se vuelven conductores por medio de una capa para posterior metalización. Dicha capa es normalmente una capa metálica depositada mediante precipitación química. En el contexto de la presente invención, tal capa pertenece a la capa de apilamiento anteriormente mencionada. Preferiblemente, la capa es una capa de cobre o una capa metálica de un metal noble. Una capa de un metal noble preferida se selecciona del grupo que consiste en una capa de paladio y una capa de plata.

En muchos casos la capa externa es una capa de una capa de apilamiento, estando la capa de apilamiento sobre una superficie del sustrato-base, lo más preferiblemente si el sustrato-base es un sustrato-base orgánico.

Sin embargo, si el sustrato-base comprende níquel o la capa de apilamiento comprende níquel y/o una capa de aleación de níquel se prefiere que la capa externa en la etapa (i) del método de la presente invención sea cobre o una capa de aleación de cobre. Esto podría ser beneficioso para prevenir la filtración de iones de níquel.

En muchos casos se prefiere un método de la presente invención, en donde la capa de apilamiento comprende una capa de cobre o de aleación de cobre, y una o más de una capa externa de níquel o de aleación de níquel, y dicha capa externa se define en la etapa (i) del método de la presente invención. El sustrato base es preferiblemente un sustrato-base de aleación metálica, más preferiblemente que contiene zinc, o un sustrato base orgánico, preferiblemente como se describe anteriormente.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la capa externa tiene un espesor máximo de la capa de 600 nm o menos, preferiblemente 500 nm o menos. Dicho espesor de la capa es común para capas de aleación de cromo decorativas. En el método de la presente invención se prefiere que la capa externa sea una capa decorativa.

La capa de aleación de cromo externa:

En la etapa (i) del método de la presente invención, está presente una capa de aleación de cromo externa, que comprende cromo, y oxígeno y carbono como elementos de aleación. En el contexto de la presente invención, un elemento de aleación es un elemento que se co-precipita con cromo. Preferiblemente, la capa externa se compone de uno o más de un elemento de aleación distinto a carbono y oxígeno. Preferiblemente, el elemento o elementos de aleación se selecciona del grupo que consiste en azufre y nitrógeno. En algunos casos se prefiere un método de la presente invención, en donde la cantidad total de los otros elementos de aleación en la capa de aleación de cromo externa es de 5% átomos o menos, en base a la cantidad del número total de átomos en la capa de aleación de cromo externa, preferiblemente de 4% átomos o menos, más preferiblemente de 3% de átomos o menos, incluso más preferiblemente de 2% átomos o menos. En algunos casos se prefiere que capa externa no contenga otros elementos de aleación.

Es muy preferible un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la capa de carbono externa se presente en una cantidad total en el intervalo de 2% átomos a 10%, átomos en base al número total de átomos en la capa externa, preferiblemente en el intervalo de 4% átomos a 9% átomos, más preferiblemente en el intervalo de 5%

átomos a 8% átomos, incluso más preferiblemente en el intervalo de 6% a 7% átomos. Por el contrario, la capa de cromo externa obtenida a partir de cromo hexavalente normalmente no contiene carbono.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la capa de oxígeno externa se presente en una cantidad total en el intervalo de 2% átomos a 15% átomos, en base al número total de átomos en la capa externa, preferiblemente en el intervalo de 5% átomos a 12% átomos, más preferiblemente en el intervalo de 7% átomos a 11% átomos, incluso más preferiblemente en el intervalo de 8% átomos a 10,5% átomos.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la capa externa comprende azufre, preferiblemente en una cantidad total en el intervalo de 0,3% átomos a 3,0% átomos, en base al número total de átomos en la capa externa, preferiblemente en el intervalo de 0,4% átomos a 2,5% átomos, más preferiblemente en el intervalo de 0,6% átomos a 1,5% átomos. Si la capa externa comprende azufre, preferiblemente en una cantidad como se describe anteriormente, la luminosidad de la capa externa se afecta de forma positiva. Sin embargo, si la cantidad total de azufre excede significativamente el 3,0% la luminosidad de la capa externa se reduce y, adicionalmente, se vuelve de una coloración amarillenta.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la cantidad total de los elementos de aleación (que incluyen todos los átomos excepto cromo) en la capa de aleación de cromo externa es de 28% átomos o menos, en base al número total de átomos en la capa de aleación de cromo externa, preferiblemente 23,5% átomos o menos, más preferiblemente 20,5% átomos o menos, incluso más preferiblemente 18% átomos o menos.

Preferiblemente, carbono, oxígeno, y azufre son los únicos elementos de aleación; exceptuando las impurezas de hierro.

En el método de la presente invención, en la etapa (i) la capa externa está casi libre de hierro, es decir, se toleran sólo pequeñas cantidades (0% átomos a 1% átomos), por ejemplo, impurezas. Esta cantidad se refiere a todas las formas de hierro que incluyen todos los estados de oxidación posibles. Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la capa externa comprende hierro en una cantidad total de 0% átomos a 0,7% átomos, en base al número total de átomos en dicha capa externa, preferiblemente de 0% átomos a 0,5% átomos, más preferiblemente de 0% átomos a 0,3%, incluso más preferiblemente de 0% átomos a 0,2% átomos, lo más preferiblemente de 0% átomos a 0,1% átomos, incluso lo más preferiblemente de 0% átomos a 0,05%. Lo más preferiblemente es que el hierro no sea detectable. Preferiblemente significa que el hierro que contiene los compuestos y los iones de hierro, respectivamente, no se comprende en la composición de precipitación ácida acuosa. Sin embargo, el hierro y el hierro que contienen los compuestos/iones, respectivamente, se podrían incluir como impurezas en la capa externa y en la composición de precipitación ácida acuosa, respectivamente. Estas cantidades se añaden involuntaria y/o inevitablemente.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la capa de aleación de cromo externa comprende cromo en una cantidad total de al menos 72% átomos, en base al número total de átomos en la capa de aleación de cromo externa, preferiblemente al menos 76,5% átomos, más preferiblemente al menos 79,5% átomos, incluso más preferiblemente al menos 82% átomos.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la capa de aleación de cromo externa comprende cromo, oxígeno, carbono, y azufre en una cantidad total de 95% átomos o más, en base al número total de átomos en la capa de aleación de cromo externa, preferiblemente de 97% átomos o más, más preferiblemente de 98% átomos o más, incluso más preferiblemente de 99% átomos o más, lo más preferiblemente de 99,8% átomos o más. Preferiblemente, la capa externa consiste sustancialmente en cromo, oxígeno, carbono y azufre.

En algunos casos se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la capa de aleación de cromo externa está sustancialmente libre, preferiblemente no comprende, fósforo.

En el método de la presente invención la capa externa es una capa brillante. Como ya se mencionó anteriormente, en el método de la presente invención, las capas brillantes muestran normalmente una resistencia aumentada significativamente frente a la corrosión causada por la lluvia ácida. Por tanto, la luminosidad L* basada en el espacio de color CIELAB es 79 o más. Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) dicha capa externa tiene un espacio de color definido por CIELAB con una luminosidad L* de 80 o más, preferiblemente de 81 o más, más preferiblemente de 82 o más. Por razones comparativas, una capa externa obtenida a partir de cromo hexavalente normalmente tiene un valor L* en el intervalo de 84 a 85, y se considera normalmente como muy brillante y satinada. Generalmente, un valor de L* de 0 (cero) corresponde al negro, en donde un valor L* de 100 corresponde al blanco.

En el contexto de la presente invención el espacio de color CIELAB (especificado mediante la Comisión Internacional en Iluminación) se determina mediante los parámetros L*, a*, y b*, en donde L* oscila de 0 a +100.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) dicha capa externa tiene un espacio de color definido por CIELAB con un canal de color a* y b* independientemente en el intervalo de -5,0 a +5,0. Dentro de este intervalo la apariencia de la capa externa es principalmente gris/grisáceo y tiene un tono cromado.

Se prefiere más un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) dicha capa externa tiene un espacio de color definido por CIELAB con un canal de color a* en el intervalo de -2,0 a +2,0, preferiblemente de -1,0 a +1,0, más preferiblemente de -0,9 a +0,1, incluso más preferiblemente de -0,9 a -0,1. El canal de color a* describe la parte del rojo (valores positivos) y verde (valores negativos), respectivamente.

Se prefiere más un método de la presente invención, en donde la etapa (i) dicha capa externa tiene un espacio de color definido por CIELAB con un canal b* en el intervalo de -4,0 a +4,0, preferiblemente de -2,0 a +3,0, más preferiblemente de -0,5 a +2,0, incluso más preferiblemente de -0,25 a +1,0, incluso más preferiblemente de -0,25 a +1,0. El canal de color b* describe la parte del amarillo (valores positivos) y azul (valores negativos), respectivamente. Se prefiere que el canal de color b* sea negativo porque se prefiere una coloración ligeramente azulada en comparación con una coloración ligeramente amarillenta, obtenida a partir de un canal de color b* ligeramente positivo.

"Capa de aleación de cromo externa" significa que en la etapa (i) no se deposita o presenta una capa de aleación metálica o no metálica adicional sobre dicha capa externa. Preferiblemente, la capa sin pasivación (orgánica y/o inorgánica) se presenta sobre dicha capa externa en la etapa (i). Sin embargo, esto no excluye en el contexto de la presente invención una etapa de lavado anterior a la etapa (iii). Además, en algunos casos se prefiere un método de la presente invención, en donde se lleva a cabo un pre-tratamiento de la capa de aleación de cromo externa anterior a la etapa (iii) (por ejemplo, una etapa de inmersión). Se prefiere un método de la presente invención que comprende antes de la etapa (iii) la etapa adicional de

(ii-a) sumergir el sustrato obtenido después de la etapa (i) en una disolución de tratamiento de inmersión acuosa que comprende

- iones de cromo trivalente,
- iones fosfato,
- uno o más de un anión de un resto de ácido orgánico,

en donde durante la etapa de inmersión no se aplica una corriente eléctrica.

La disolución de tratamiento de inmersión acuosa (en el contexto de la presente invención también abreviada simplemente como la disolución de inmersión) tiene preferiblemente un pH en el intervalo de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 1,5, y comprende fosfato de cromo trivalente soluble en agua y ácido fosfórico. La concentración total de iones de cromo trivalente está en el intervalo de 1 g/L a 50 g/L, en base al volumen total de la disolución de tratamiento de inmersión acuosa, preferiblemente de 8 g/L a 12 g/L. Opcionalmente, la disolución de tratamiento de inmersión acuosa comprende una concentración total de 1 g/L a 100 g/L, en base al volumen total de la disolución de tratamiento de inmersión acuosa, de uno o más de un compuesto regulador del pH, preferiblemente de uno o más de un ácido orgánico alifático soluble en agua, más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glucónico, ácido málico, ácido cítrico, y sales de los mismos solubles en agua, preferiblemente sales de los mismos de sodio y potasio. En algunos casos del método de la presente invención el sustrato como se define en la etapa (i) se sumerge preferiblemente en tal disolución de tratamiento de inmersión acuosa durante 3 segundos a 120 segundos antes de la etapa (iii), preferiblemente durante 5 segundos a 30 segundos. Durante la inmersión, la temperatura de la disolución de tratamiento de inmersión acuosa está preferiblemente en el intervalo de 20 ºC a 50 ºC, más preferiblemente en el intervalo de 21 ºC a 35 ºC. Después del pre-tratamiento se prefiere que el sustrato se aclare a fondo con agua desionizada (DI).

Preferiblemente, la disolución de inmersión es diferente a la disolución de pasivación, en particular, en la disolución de inmersión la concentración de iones de cromo trivalente es mayor que en la disolución de pasivación, del mismo modo que la concentración de iones fosfato. Además, el pH de la disolución de inmersión es preferiblemente inferior que la disolución de pasivación.

Además de una composición química específica, la capa externa tiene también otras características físicas específicas. Preferiblemente, la capa externa en la etapa (i) no tiene fisuras ni poros. "Sin poros" indica que el número de poros está por debajo de 2000 poros/cm^2, preferiblemente por debajo de 1000 poros/cm^2, más preferiblemente por debajo de 500 poros/cm^2, lo más preferiblemente por debajo de 200 poros/cm^2. El número de poros se puede determinar mediante ensayos conocidos, por ejemplo, el Ensayo de Dupernell o el Ensayo de Cass. "Sin fisuras" indica que el número de fisuras está por debajo de 500/cm, preferiblemente por debajo de 300/cm, más preferiblemente por debajo de 200/cm.

La composición de precipitación ácida acuosa:

En la etapa (i) del método de la presente invención, la capa externa se precipita de manera electrolítica a partir de una composición de precipitación ácida que comprende (abreviada a lo largo del presente texto como la composición de precipitación)

- iones de cromo trivalente,
- al menos un ácido orgánico (preferiblemente carboxílico) que comprende una fracción isotioureido y/o sales del mismo, y
- iones cloruro en una cantidad total de 0% en peso a 0,1% en peso, en base al peso total de la composición de precipitación.

La composición de precipitación es acuosa, lo que significa que el agua es el disolvente principal, preferiblemente el único disolvente. Por tanto, el al menos único ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido y sales del mismo indica preferiblemente sólo compuestos solubles en agua. El pH es ácido, es decir, es preferiblemente 6,5 o inferior. Se prefiere más un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la composición de precipitación tiene un pH en el intervalo de 2,0 a 4,0, preferiblemente en el intervalo de 2,8 a 3,8, lo más preferiblemente en el intervalo de 3,2 a 3,6. El pH hace referencia a 55 ºC.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la capa externa se precipita de forma electrolítica con una densidad de corriente catódica en el intervalo de 2 A/dm^2 a 15 A/dm^2, preferiblemente en el intervalo de 3 A/dm^2 a 7 A/dm^2. Sin embargo, en cada caso, la densidad de corriente catódica utilizada para obtener la capa externa es preferiblemente mayor a la densidad de corriente catódica utilizada en la etapa (iii) para obtener la capa de pasivación. Si la densidad de corriente excede significativamente 15 A/dm^2 se forma cromo hexavalente indeseado y en algunos casos se dañan los ánodos. Si la densidad de corriente está significativamente por debajo de 2 A/dm^2 la capa externa se precipita de manera incompleta.

Para la precipitación de forma electrolítica se requiere que la capa externa tenga al menos un ánodo, preferiblemente al menos un ánodo inerte, más preferiblemente al menos un ánodo que se selecciona del grupo del grupo que consiste en un ánodo de grafito, un ánodo de titanio platinado, un ánodo de platino, un ánodo de titanio recubierto de platino, y un ánodo de titanio recubierto por óxido de iridio, lo más preferiblemente al menos un ánodo que se selecciona del grupo que consiste en un ánodo de titanio platinado, un ánodo de titanio recubierto de platino, y un ánodo de titanio recubierto por óxido de iridio.

La capa de aleación de cromo externa se precipita de manera electrolítica a partir de una composición de precipitación ácida acuosa (como se describe a lo largo del presente texto), que tiene preferiblemente una temperatura en el intervalo de 40 ºC a 65 ºC. La precipitación electrolítica se lleva a cabo preferiblemente durante 1 minuto a 15 minutos, más preferiblemente durante 2 minutos a 12 minutos.

Los iones de cromo trivalente en la composición de precipitación son preferiblemente de al menos una sal de cromo trivalente. Respecto a las sales de cromo trivalente, no hay restricciones especiales salvo que se eviten sales de cromo trivalente que contengan cloruro. Las sales de cromo trivalente preferidas se seleccionan del grupo que consiste en sulfato de cromo (básico y/o ácido), fumarato de cromo, y acetato de cromo.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde los iones de cromo trivalente en la composición de precipitación se presentan en una concentración total en el intervalo de 4 g/L a 25 g/L, en base al volumen total de la composición de precipitación, más preferiblemente en el intervalo de 5 g/L a 15 g/L, y lo más preferiblemente en el intervalo de 6 g/L a 12 g/L. Dicha concentración se basa en el peso molecular de 52 g/mol para cromo.

En el método de la presente invención, la composición de precipitación comprende al menos un ácido orgánico que comprende una fracción isotiureido y/o sales del mismo. En el contexto de la presente invención, una fracción isotioureido se representa como sigue: $(NR^1R^2)C(=NR^3)S$-, que incluyen sales de la misma, en donde

R^1 indica hidrógeno o alquilo, preferiblemente hidrógeno o un alquilo de C1 a C4 átomos, más preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, o tert-butilo.

R^2 indica hidrógeno o alquilo, preferiblemente hidrógeno o un alquilo de C1 a C4 átomos, más preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, o tert-butilo. y

R^3 indica hidrógeno o alquilo, preferiblemente hidrógeno o un alquilo de C1 a C4 átomos, más preferiblemente hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, o tert-butilo.

Preferiblemente, al menos uno de R^1, R^2, y R^3 es hidrógeno, o al menos uno de R^1 y R^2 es hidrógeno. Más preferiblemente todos los radicales R^1, R^2, y R^3 son hidrógeno. El último estado se representa mediante la siguiente fracción isotioureido: $(NH_2)C(=NH)S$-, el cual es el más preferido. En la fracción, el "-" conectado con un extremo al átomo S de azufre indica el enlace covalente para el resto del ácido orgánico.

Preferiblemente, la fracción isotioureido es una fracción terminal.

En la composición de precipitación, el al menos único ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido y sales del mismo se representa preferiblemente mediante al menos un compuesto de $A\text{-}(CH_2)_n\text{-}B$, y/o sales del mismo, en donde

A indica la fracción isotioureido, preferiblemente se prefiere la fracción isotioureido como se describe anteriormente,

B se selecciona independientemente a partir de COOH y $S(=O)_2$-OH, preferiblemente es COOH, y

n es un número entero en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 6, lo más preferiblemente de 2 a 4. “Sales del mismo” incluye, por ejemplo, un grupo carboxílico, en donde el protón se reemplaza por una catión alcalino.

Preferiblemente, el al menos único ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido y sales del mismo comprende preferiblemente al menos un ácido carboxílico que comprende una fracción isotioureido y/o sales del mismo, más preferiblemente comprende sólo ácidos carboxílicos que comprenden una fracción isotioureido y/o sales del mismo. Por tanto, se prefiere un método respectivo. Es más preferido un método de la presente invención, en donde en la composición ácida acuosa de la etapa (i) el al menos único ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido y sales del mismo comprende al menos un ácido mono-carboxílico que comprende una fracción isotioureido y/o sales del mismo, comprende preferiblemente al menos un ácido mono-carboxílico que comprende una fracción isotioureido terminal y/o sales del mismo. Preferiblemente, al menos uno de dicho al menos ácido carboxílico único, preferiblemente como se describe anteriormente, comprende en total de 3 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, incluso más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono. Incluso más preferiblemente, cada uno de dicho al menos único ácido carboxílico, preferiblemente como se define anteriormente, comprende en total de 3 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, incluso más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono.

La composición de precipitación comprende al menos un ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido (preferiblemente como se define anteriormente, descrito preferiblemente como el preferido) y/o sales del mismo. Las sales del mismo incluyen todas las formas iónicas, por ejemplo, que incluyen un grupo carboxílico desprotonado, un grupo ácido sulfónico desprotonado, y/o una fracción isotioureido protonada.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la composición ácida acuosa de la etapa (i) el al menos único ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido y sales del mismo comprende el compuesto $(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_m$-COOH y/o sales del mismo, en donde m es un número entero en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente de 2 a 4.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la composición acuosa ácida de la etapa (i) el al menos único ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido y sales del mismo comprende el compuesto $(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_m$-COOH y/o sales del mismo, preferiblemente el compuesto es $(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_3$-COOH y/o sales del mismo. El compuesto específico anteriormente mencionado se conoce como ácido beta-isotioureidopropiónico (CAS 5398-29-8). Este compuesto y las sales del mismo son los más preferidos debido a que se obtiene una proporción de precipitación uniforme y constante en comparación con compuestos alternativos, tales como isotiourea y/o tiosulfato (que normalmente da como resultado una proporción de precipitación fluctuante y sin armonía). Además, con compuestos que comprenden una fracción isotioureido se obtiene un brillo excelente y estable de apariencia uniforme. Generalmente, los compuestos que comprenden una fracción isotioureido (i) proporcionan un tiempo de vida más prolongado en la composición de precipitación en comparación con tiourea y tiosulfato, respectivamente, y (ii) son menos sensibles a variaciones en su concentración de trabajo y menos sensibles a las impurezas. La concentración de trabajo reducida de la tiourea y el tiosulfato dan como resultado de forma rápida en una decoloración indeseada de la respectiva capa externa.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la composición de precipitación ácida acuosa del al menos único ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido y sales del mismo, se presente en una cantidad total en el intervalo de 1 ppm a 500 ppm, en base al peso total de la composición de precipitación, preferiblemente en el intervalo de 2 ppm a 250 ppm, más preferiblemente de 3 ppm a 120 ppm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 4 ppm a 60 ppm. La cantidad total anteriormente mencionada incluye todos los ácidos orgánicos que comprenden una fracción isotioureido y sales del mismo. Sin embargo, para la determinación de la cantidad total, se consideran a las sales en su forma no cargada/neutra (es decir, el grupo ácido se protona y la fracción isotioureido no se protona; lo que también significa que, por ejemplo, no se consideran los cationes de metales alcalinos). Si la concentración total está por debajo de 1 ppm no se obtiene el brillo requerido y la corrosión causada por la lluvia ácida no se suprime lo suficiente. Si la concentración total excede significativamente 500 ppm se observa un color oscuro y una apariencia indeseados. Preferiblemente, todos los ácidos orgánicos que comprenden una fracción isotioreido y las sales de los mismos son ácidos carboxílicos que comprenden una fracción isotioureido y/o sales de los mismos, preferiblemente en una cantidad total como se calcula y se menciona anteriormente.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la composición de precipitación ácida acuosa está sustancialmente libre de, preferiblemente que no comprende, isotiourea y tiosulfato. En el contexto de la presente invención, el término “sustancialmente libre” de la materia objeto (por ejemplo, un compuesto, un material, etc.) indica que dicha materia objeto no se presenta totalmente o se presenta sólo en una cantidad (extensión) muy pequeña y no preocupante que no afecta al propósito intencionado de la invención. Por ejemplo, tal materia objeto

se podría añadir o utilizar de forma no intencionada, por ejemplo, como impureza inevitable. “Sustancialmente libre” indica preferiblemente de 0 (cero) ppm a 50 ppm, en base al peso total de la composición de precipitación (si se define para dicha composición), o en base al peso total de la disolución de pasivación (si se define para dicha disolución), preferiblemente de 0 ppm a 25 ppm, más preferiblemente de 0 ppm a 10 ppm, incluso más preferiblemente de 0 ppm a 5 ppm, lo más preferiblemente de 0 ppm a 1 ppm. Cero ppm indica que no se comprende la materia objeto respectiva, lo cual es lo más preferido. Se prefiere en particular un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la composición de precipitación ácida acuosa comprende tiourea en una cantidad total de 0 a 1 ppm, en base al peso total de la composición de precipitación, preferiblemente de 0 ppm a 0,5 ppm, más preferiblemente de 0 ppm a 0,1 ppm, lo más preferiblemente de 0 ppm.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la composición de precipitación no comprende o sólo comprende cantidades muy pequeñas de iones amonio. Los iones amonio se incluyen normalmente en composiciones de precipitación que comprenden iones cloruro. Se asume que los iones amonio tienen un efecto estabilizante en tales composiciones y evitan densidades de corriente elevadas que ardan durante el proceso de precipitación. Sin embargo, los iones de amonio no son deseables en la composición de precipitación empleada en el método de la presente invención. Se asume que reducen la proporción de precipitación de una forma indeseable. Además, los iones de amonio causan normalmente graves problemas en el tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la composición de precipitación ácida acuosa comprende iones amonio en una cantidad total en el intervalo de 0% en peso a 0,1% en peso, basado en el peso total de la composición de precipitación, preferiblemente de 0% en peso a 0,05% en peso, más preferiblemente de 0% en peso a 0,03% en peso, incluso más preferiblemente de 0% en peso a 0,01% en peso, lo más preferiblemente de 0% en peso a 0,005% en peso.

Lo más preferido es un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la composición de precipitación ácida acuosa no comprende ninguno, o más de uno de todos los compuestos seleccionados del grupo que consiste en tiourea, tiosulfato, e iones amonio.

En el método de la presente invención, la composición de precipitación ácida acuosa comprende iones cloruro en una cantidad total de 0% en peso a 0,1% en peso, basado en el peso total de la composición de precipitación. Esto significa que la presencia de iones cloruro no es deseable. Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (i) la composición de precipitación ácida acuosa comprende iones cloruro en una cantidad total de 0% en peso a 0,05% en peso, basado en el peso total de la composición de precipitación, preferiblemente de 0% en peso a 0,03% en peso, más preferiblemente de 0% en peso a 0,01% en peso, lo más preferiblemente de 0% en peso a 0,005% en peso. Como se mencionó anteriormente, los iones cloruro se incluyen normalmente en composiciones de precipitación para capas de cromo externas “oscuras”. Si la cantidad total de iones cloruro excede significativamente 0,1% en peso, se obtiene una resistencia insuficiente frente a la corrosión causada por la lluvia ácida.

Se prefiere más un método de la presente invención, en donde la composición de precipitación ácida acuosa está sustancialmente libre de, preferiblemente que no comprende, iones fluoruro. Se prefiere incluso más, un método de la presente invención, en donde la composición de precipitación ácida acuosa está sustancialmente libre de, preferiblemente que no comprende compuestos que comprenden flúor.

Se prefiere más un método de la presente invención, en donde la composición de precipitación ácida acuosa está sustancialmente libre de, preferiblemente que no comprende, iones bromuro.

Se prefiere más un método de la presente invención, en donde la composición de precipitación ácida acuosa está sustancialmente libre de, preferiblemente que no comprende, iones yoduro. En muchos casos, los haluros mencionados anteriormente afectan negativamente a la resistencia frente a la corrosión causada por la lluvia ácida.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la composición ácida acuosa comprende sacarina, preferiblemente en una concentración total en el intervalo de 1 g/L a 10 g/L, basado en el volumen total de la composición de precipitación. Experimentos propios han demostrado que la sacarina afecta positivamente (es decir, incrementa) el brillo y la uniformidad de la capa externa.

Como se mencionó anteriormente, la presencia de hierro en la capa externa básicamente es no deseable. Por tanto se prefiere un método de la presente invención, en donde la composición de precipitación ácida acuosa está sustancialmente libre, preferiblemente no comprende, iones de hierro. Esto incluye iones de hierro en todos los estados de oxidación. Normalmente, los iones de hierro contribuyen a oscurecer significativamente la capa externa, que no es deseable en el contexto de la presente invención.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la composición de precipitación ácida acuosa está sustancialmente libre de, preferiblemente no comprende, compuestos o iones que comprenden cromo hexavalente. Por tanto, se reducen fuertemente problemas medioambientales y sanitarios.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la composición de precipitación ácida acuosa está sustancialmente libre de, preferiblemente no comprende, iones cobalto e iones níquel. Experimentos propios han

demostrado que tales iones afectan negativamente (es decir, reducen) el brillo de la capa externa. Por tanto, la capa externa está preferiblemente sustancialmente libre de, preferiblemente no comprende, níquel y/o cobalto.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la composición de precipitación ácida acuosa comprende adicionalmente uno, dos o tres de:

- al menos un (preferiblemente uno) agente complejante para iones de cromo trivalente, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en ácidos carboxílicos y sales de los mismos, y aminoácidos y sales de los mismos; cada uno de los cuales no comprende una fracción isotioureido,
- al menos un (preferiblemente uno) compuesto regulador del pH,
- al menos una (preferiblemente una) sal conductora libre de iones cloruro, preferiblemente sales de sodio y/o potasio, y
- al menos un (preferiblemente uno) tensioactivo, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en tensioactivos catiónicos y tensioactivos aniónicos.

Es muy preferible un método de la presente invención, en donde la composición de precipitación ácida acuosa comprende dicho al menos único (preferiblemente uno) agente complejante para los iones de cromo trivalente, seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en ácidos carboxílicos y sales de los mismos, y aminoácidos y sales de los mismos; cada uno de los cuales no comprende una fracción isotioureido. Normalmente, los agentes complejantes, en particular los ácidos carboxílicos, contribuyen significativamente al contenido de carbono y oxígeno en la capa de aleación de cromo externa.

Los ácidos carboxílicos y las sales de los mismos preferidos como agentes complejantes para los iones de cromo trivalente se seleccionan del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido málico, y sales de los mismos.

Todos los agentes complejantes para los iones de cromo trivalente (es decir, excepto todos los ácidos orgánicos que comprenden una fracción isotioureido y sales de los mismos) se presentan preferiblemente en una concentración total en el intervalo de 5 g/L a 35 g/L, basado en el volumen total de la composición de precipitación, más preferiblemente de 6 g/L a 25 g/L, lo más preferiblemente de 7 g/L a 20 g/L. Preferiblemente, la concentración total de estos agentes complejantes es significativamente mayor que la cantidad total de los ácidos orgánicos que comprenden una fracción isotioureido y sales del mismo. En el contexto de la presente invención, la cantidad total de ácidos orgánicos que comprenden una fracción isotioureido y sales del mismo es normalmente insuficiente para complejar la cantidad total de iones de cromo trivalente.

Los compuestos reguladores del pH preferidos se seleccionan del grupo que consiste en ácido bórico y sales del mismo, ácidos carboxílicos y sales de los mismos, aminoácidos y sales de los mismos, y sulfato de aluminio. En muchos casos se prefiere que el mismo compuesto sirva como agente complejante para los iones de cromo trivalente y como agente regulador del pH. Si se emplea ácido bórico y sales del mismo como compuestos regulador, su concentración total está preferiblemente en el intervalo de 40 g/L a 80 g/L, basado en el volumen total de la composición de precipitación. Las sales conductoras preferidas comprenden iones sulfato.

Los tensioactivos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en sulfosuccinatos, sulfonatos de alquilbenceno, sulfatos de éter de alquilo, y alcoholes grasos. Preferiblemente, la concentración total de todos los tensioactivos está en el intervalo de 0,001 g/L a 0,1 g/L, basado en el volumen total de la composición de precipitación.

La disolución de pasivación ácida acuosa:

En la etapa (ii) del método de la presente invención, la disolución de pasivación ácida acuosa se proporciona (a lo largo del presente texto se abrevia frecuentemente como la disolución de pasivación). El término “que proporciona” se refiere a una disolución de pasivación ácida acuosa lista para la utilización en la etapa (iii) del método de la presente invención.

En la disolución de pasivación el agua es el principal disolvente, preferiblemente el único disolvente.

En el método de la presente invención los iones de cromo trivalente en la disolución de pasivación ácida acuosa se obtiene mediante reducción química del cromo hexavalente o mediante la disolución de al menos una sal de cromo trivalente. En algunos casos se prefiere que los iones de cromo trivalente se obtengan mediante la disolución de al menos una sal de cromo trivalente, preferiblemente al menos una sal de cromo trivalente soluble en agua, debido a que tal disolución de pasivación proporciona un buen incremento de la resistencia frente a la corrosión causada por la lluvia ácida. No hay restricciones especiales respecto a qué sales se pueden emplear. Sin embargo, se prefieren las sales de cromo trivalente solubles en agua seleccionadas del grupo que consiste en sulfato de cromo (básico y/o ácido), cloruro de cromo, formiato de cromo, y acetato de cromo. Sin embargo, en otros casos se prefiere que el cromo trivalente se obtenga mediante la reducción química del cromo trivalente debido a que se observa una

impresionante resistencia a la corrosión en los ensayos de niebla salina neutra (NSST, de sus siglas en inglés) adicionalmente al incremento de la resistencia frente a la corrosión causada por la lluvia ácida.

Se prefiere un método de la invención, en donde el pH de la disolución de pasivación ácida acusa está en el intervalo de 3,0 a 5,0, preferiblemente de 3,1 a 4,0, más preferiblemente de 3,3 a 3,9. El pH hace referencia a 20 ºC. Si el pH está significativamente por encima de 5,0, se observa una precipitación no deseada en la disolución de pasivación. Si el pH está significativamente por debajo de 3,0, se obtiene una resistencia insuficiente frente a la corrosión causada por la lluvia ácida. Preferiblemente, el intervalo de pH anteriormente mencionado se obtiene y/o mantiene mediante la adición de un hidróxido, preferiblemente hidróxido sódico, y ácido fosfórico, respectivamente.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la concentración total de los iones de cromo trivalente en la disolución de pasivación ácida acuosa está en el intervalo de 0,1 g/L a 50 g/L, basado en el volumen total de la disolución de pasivación ácida acuosa, preferiblemente de 1 g/L a 25 g/L, más preferiblemente de 1 g/L a 10 g/L, incluso más preferiblemente de 1 g/L a 7g/L, lo más preferiblemente de 2 g/L a 7 g/L. Dicha concentración total se basa en un peso molecular de 52 g/mol para el cromo. Si la concentración total de los iones de cromo trivalente está significativamente por debajo de 0,1 g/L, no se observa efecto de pasivación. Si la concentración total excede significativamente 50 g/L se observa frecuentemente cambios indeseados en la apariencia óptica de la capa externa, tales como manchas y desenfoques. Además, por encima de 50 g/L, el proceso de pasivación normalmente no presenta una buena relación coste-eficacia.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la concentración total de iones fosfato en la disolución de pasivación ácida acuosa está en el intervalo de 1 g/L a 90 g/L, basado en el volumen total de la disolución de pasivación, preferiblemente de 2 g/L a 50 g/L, más preferiblemente de 5 g/L a 40 g/L, lo más preferiblemente de 8 g/L a 30 g/L. Dicha concentración total se basa en un peso molecular de 95 g/mol para los iones fosfato (PO_4^{3-}). En la disolución de pasivación ácida acuosa empleada en el método de la presente invención, los iones fosfato preferiblemente forman complejos con los iones de cromo trivalente o al menos se protonan según el pH ácido de la disolución de pasivación ácida acuosa (por ejemplo, $H_2PO_4^-$ a pH 3,5).

En la etapa (ii), la disolución de pasivación ácida acuosa comprende uno o más, preferiblemente sólo uno, aniones del resto del ácido orgánico, lo más preferiblemente para fines complejantes. En la disolución de pasivación ácida acuosa el único o más de un anión del resto del ácido orgánico se protona (es decir, se presenta como el respectivo ácido orgánico) o desprotona (es decir, se presenta como el respectivo anión del resto del ácido orgánico), dependiendo del pH de la disolución, de la constante de disociación ácida del ácido orgánico respectivo, y de los complejos que incluyen dichos ácidos aniones del resto del ácido orgánico. Si el anión del resto del ácido orgánico es un anión del resto del ácido orgánico con más de un grupo carboxílico, el anión se puede protonar/desprotonar parcialmente, respectivamente.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde el único anión o más de un anión del resto del ácido orgánico en la disolución de pasivación ácida acuosa

- se selecciona del grupo que consiste en aniones de resto ácido orgánico que tiene una fracción carboxílica, aniones del resto de ácido orgánico que tienen dos fracciones carboxílicas, y aniones del resto de ácido orgánico que tienen tres fracciones carboxílicas,
- preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en aniones de resto de ácido orgánico que tienen dos fracciones carboxílicas,
- más preferiblemente los aniones de ácidos orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, y ácido tartárico,
- lo más preferiblemente es oxalato.

Lo más preferido es un método de la presente invención, en donde el único anión o más de un anión del resto del ácido orgánico en la disolución de pasivación ácida acuosa de la etapa (ii) comprende al menos un anión del resto de ácido orgánico que tiene dos fracciones carboxílicas, preferiblemente que comprende al menos un anión del resto de ácido orgánico que tiene en total de 2 a 8 átomos de carbono y dos fracciones carboxílicas, más preferiblemente al menos un anión de resto de ácido orgánico que tiene en total de 2 a 6 átomos de carbono y dos fracciones carboxílicas, lo más preferiblemente que comprende al menos un anión del resto de ácido orgánico que tiene en total de 2 a 4 átomos de carbono y dos fracciones carboxílicas.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la concentración total del único anión o más de un anión del resto del ácido orgánico en la disolución de pasivación ácida acuosa está en el intervalo de 1 g/L a 30 g/L, basado en el volumen total de la disolución de pasivación ácida acuosa, preferiblemente de 2 g/L a 14 g/L, más preferiblemente de 6 g/L a 12 g/L. La concentración total se determina en base a la forma monomérica no complejada, completamente protonada del ácido orgánico correspondiente. Si la cantidad total está significativamente por debajo de 1 g/L, no se observa un efecto de pasivación suficiente. Si la cantidad total excede significativamente 30 g/L, se observa a veces cambios indeseados en la apariencia óptica de la capa externa, tales como manchas y desenfoques, así como un efecto de pasivación insuficiente.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (ii) la disolución de pasivación ácida acuosa esté sustancialmente libre, preferiblemente no comprende, compuestos de cromo, compuestos de aluminio, compuestos de molibdeno, compuestos de vanadio y compuestos de mercurio hexavalentes. Según experimentos propios se asume que los compuestos de aluminio, los compuestos de molibdeno, los compuestos de vanadio y los compuestos de mercurio pueden interferir negativamente con el método para determinar y analizar el cromo hexavalente en la disolución de pasivación. En algunos casos, la disolución de pasivación está preferiblemente sustancialmente libre, preferiblemente no comprende, molibdeno, tungsteno, e iones de elementos del grupo 7 (por ejemplo, manganeso) al grupo 12 (por ejemplo, zinc) de la tabla periódica de los elementos. Se prefiere más que la disolución de pasivación esté sustancialmente libre, preferiblemente que no comprenda, iones de cobre, iones de zinc, iones de níquel, e iones de hierro. El cromo hexavalente se determina y analiza (incluyendo su cuantificación) preferiblemente por medio del método de la difenilcarbazida conocido comúnmente.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la disolución de pasivación ácida acuosa está sustancialmente libre, preferiblemente no comprende, ácido bórico, preferiblemente está sustancialmente libre, preferiblemente no comprende, compuestos que contengan boro.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la disolución de pasivación ácida acuosa está sustancialmente libre, preferiblemente no comprende, tiocionato, preferiblemente está sustancialmente libre, preferiblemente no comprende, compuestos que contienen azufre que comprenden un átomo de azufre que tiene un estado de oxidación por debajo de +6. Sin embargo, esto significa que la disolución de pasivación, por ejemplo, puede contener iones sulfato (estado de oxidación +6), por ejemplo, como anión de una sal conductora (véase el texto de a continuación).

Se prefiere un método de la presente invención, en donde la disolución de pasivación ácida acuosa comprende una o más de una sal conductora. Preferiblemente, la conductividad de la disolución de pasivación está en el intervalo de 1 mS/cm a 30 mS/cm, determinada a 25 ºC. La única o más de una sal conductora se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en sales que contienen sulfato, sales que contienen nitrato, y sales que contienen perclorato. Lo más preferiblemente, el catión de la única o más de una sal conductora es sodio. Por tanto, lo más preferible es que la única o más de una sal conductora se seleccione del grupo que consiste en sulfato sódico, nitrato sódico, y perclorato sódico. En algunos casos se prefiere un método de la presente invención, en donde el catión no se selecciona del grupo que consiste en potasio, amonio, y magnesio, más preferiblemente no se selecciona del grupo que consiste en potasio, amonio, magnesio, calcio, estroncio y bario, lo más preferiblemente que no se selecciona del grupo que consiste en potasio, amonio, y metales alcalinotérreos. Esto significa que la disolución de pasivación en el método de la presente invención preferiblemente no comprende cationes seleccionados del grupo que consiste en potasio, amonio, y magnesio, más preferiblemente que no comprende cationes que se seleccionan del grupo que consiste en potasio, amonio, magnesio, calcio, estroncio, y bario, lo más preferiblemente no comprende cationes que se seleccionan del grupo que consiste en potasio, amonio, y metales alcalinotérreos. Se prefiere la conductividad mencionada anteriormente porque en la etapa (iii) la ventana de operatividad del voltaje de la disolución de pasivación se puede mantener comparativamente baja y, por tanto, rectificar con una ventana pequeña de operatividad del voltaje, el cual es coste-efectivo. Preferiblemente, la concentración total de las sales conductoras en la disolución de pasivación está en el intervalo de 0 g/L a 30 g/L, en base al volumen total de la disolución de pasivación, más preferiblemente en el intervalo de 1 g/L a 28 g/L.

Según experimentos propios, los cationes de potasio y los iones de metales alcalinotérreos en un gran número de casos causan precipitación indeseada en una disolución de pasivación respectiva. En experimentos con cationes amonio en una disolución de pasivación respectiva se observó a veces que después de la etapa (iii) en algunos casos la apariencia óptica de la capa externa se afectó negativamente y aparecieron manchas y desenfoques.

En la etapa (iii) del método de la presente invención el sustrato (operativo como cátodo) se pone en contacto con la disolución de pasivación (preferiblemente mediante inmersión del sustrato en la disolución de pasivación) y se hace pasar la corriente eléctrica entre el sustrato y el ánodo (el ánodo también se sumerge normalmente en la disolución de pasivación) tal que se deposita una capa de pasivación en la capa externa.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (iii) el ánodo se selecciona del grupo que consiste en ánodos recubiertos de mezclas de óxido metálico, ánodos grafito, y ánodos de acero, los más preferiblemente ánodos recubiertos de mezclas de óxido metálico. Se prefiere en particular ánodos insolubles, tal como ánodos recubiertos de mezclas de óxido metálico. Según experimentos propios, en el método de la presente invención, ánodos recubiertos de mezclas de óxido metálico muestran una proporción comparativamente baja de oxidación anódica de cromo trivalente a cromo hexavalente no deseado. Preferiblemente, el método de la presente invención se lleva a cabo de tal modo que la cantidad total de cromo hexavalente en la disolución de pasivación ácida acuosa (si está formada totalmente de manera anódica en la etapa (iii)) permanece por debajo del nivel de detección mientras que se lleva a cabo el método de la presente invención (para detectar cromo hexavalente véase el texto de a continuación). Esto se puede conseguir mediante el empleo de dichos ánodos recubiertos de mezclas de óxido metálico. Preferiblemente los ánodos recubiertos de mezclas de óxido metálico comprenden uno o más de un óxido seleccionados del grupo que consiste en óxido de titanio, óxido de iridio, óxido de rutenio, y óxido de platino.

La corriente eléctrica en la etapa (iii) es preferiblemente una corriente directa, más preferiblemente que no incluya pulsos. Sin embargo, la corriente así como la concentración total de iones de cromo trivalente en la disolución de pasivación no es suficiente para depositar cromo metálico en la etapa (iii) en la capa externa. Esto significa que la capa de pasivación no es una capa de cromo metálica adicional sino una capa de compuestos que contiene cromo trivalente.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (iii) la corriente eléctrica se hace pasar con una densidad de corriente catódica en el intervalo de 0,1 a 5 A/dm^2, preferiblemente de 0,1 a 4 A/dm^2, más preferiblemente de 0,2 a 3 A/dm^2, lo más preferiblemente de 0,3 a 2 A/dm^2. Si la densidad de corriente está significativamente por debajo de 0,1 A/dm^2 se obtiene un efecto de pasivación que no es suficiente. Si la densidad de corriente excede significativamente 8 A/dm^2, a veces se observan cambios no deseados en la apariencia óptica de la capa externa, tales como manchas y desenfoques, y acompañados de un efecto de pasivación insuficiente.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (iii) la corriente eléctrica se hace pasar durante 10 a 300 segundos, preferiblemente de 12 a 240 segundos, más preferiblemente de 15 a 120 segundos, lo más preferiblemente de 20 a 60 segundos. Si la longitud de tiempo está significativamente por debajo de 10 segundos no se obtiene un efecto de pasivación suficiente. Si la longitud de tiempo excede significativamente 300 segundos, a veces se observan cambios no deseados en la apariencia óptica de la capa externa, tales como manchas y desenfoques.

Se prefiere un método de la presente invención, en donde en la etapa (iii) la temperatura de la disolución de pasivación esté en el intervalo de 20 ºC a 40 ºC, preferiblemente de 22 ºC a 30 ºC. Si la temperatura excede significativamente 40 ºC a veces se observan cambios no deseados en la apariencia óptica de la capa externa, tales como manchas y desenfoques, y acompañados de un efecto de pasivación insuficiente. Además, podría aparecer una precipitación indeseada.

Preferiblemente, la capa de pasivación obtenida después de la etapa (iii) tiene un grosor máximo de la capa de 4 nm o menos, más preferiblemente de 3 nm o menos, lo más preferiblemente de 2 nm o menos.

Además, la capa de pasivación es transparente y no afecta al color o al brillo de la capa externa.

La invención se explica además por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Todos los ejemplos experimentales se resumen en la siguiente Tabla. A continuación se proporcionan explicaciones adicionales.

N.º	Sustrato	Composición del precipitado (DC)	Capa externa (OuL)	Disolución de inmersión (IS)	Disolución de pasivación (PS)	Resultado del ensayo de Kesternich
Ejemplos comparativos						
1	METAL	DC1	OuL1	-	-	fallido
2	METAL	DC1	OuL1	-	PS2	fallido
3	METAL	DC1	OuL1	IS	PS1	fallido
4	METAL	DC1	OuL1	IS	PS2	fallido
5	ABS	DC1	OuL1	-	-	fallido
6	ABS	DC1	OuL1	-	PS2	fallido
7	ABS	DC1	OuL1	IS	Ps2	fallido
8	METAL	DC2	OuL2	-	-	fallido
9	ABS	DC2		-	-	fallido
Ejemplos según la invención						
10	METAL	DC2	OuL2	-	PS2	superado
11	METAL	DC2	OuL2	*	PS1	superado
12	METAL	DC2	OuL2	IS	PS2	superado
13	METAL	DC2	OuL2	IS	PS1	superado
14	ABS	DC2	OuL2	-	PS2	superado
15	ABS	DC2	OuL2	IS	PS2	superado

N.º se refiere al número del experimento respectivo.

* indica un contacto sólo con ácido fosfórico a 28 ºC.

La etapa (i), proporciona un sustrato que comprende una capa de aleación de cromo externa:

METAL indica una muestra (por ejemplo, una placa o tubo) fabricada en metal, el cual es un sustrato-base de aleación metálica preferido en el contexto de la presente invención. Cada sustrato-base se lavó primero a temperatura ambiente en una secuencia de disoluciones de lavado para obtener un sustrato-base lavado. Después del lavado, el sustrato-base lavado se activó en una disolución ácida (UniClean 675, Atotech) a temperatura ambiente durante 30 segundos. Después de la activación, se depositó una capa de níquel brillante sobre el sustrato-base activado (Supreme Plus, Atotech) durante aproximadamente 20 minutos a 4 A/dm^2. Posteriormente, el sustrato-base con la capa de níquel brillante se activó en una disolución ácida (UniClean 675, Atotech) para depositar otra capa de aleación de cromo externa. Por tanto, la capa de aleación de cromo externa es una capa de una doble capa de apilamiento en la superficie del sustrato-base.

ABS indica una muestra (por ejemplo, una placa) fabricada de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el cual es un sustrato-base orgánico preferido en el contexto de la presente invención. Cada sustrato-base se lavó primero a 50 ºC para obtener un sustrato-base lavado. Después del lavado, el sustrato-base lavado se grabó mediante ácido cromosulfúrico ,posteriormente se sometió a reducción y activación con paladio. En una secuencia de etapas, se depositaron capas de níquel químico, cobre químico, y cobre electrolítico. Antes de la precipitación de la capa de aleación de cromo externa, se precipitó una capa de níquel brillante durante aproximadamente 20 minutos a 4 A/dm^2. Posteriormente, el sustrato-base con la capa de níquel brillante se activó en una disolución ácida (UniClean 675, Atotech) para depositar otra capa de aleación de cromo externa. Por tanto, la capa de aleación de cromo externa es una capa de una multi-capa de apilamiento en la superficie del sustrato-base.

La composición de precipitación DC1 indica una composición para los ejemplos de comparación que comprende 22 g/L de iones de cromo trivalente, 12% en peso de iones cloruro, y 80 ppm iones de hierro. Además, DC1 comprende ácido bórico, iones amonio, y ácido mono-carboxílico. El pH está en el intervalo de 2,7 a 3,0.

La composición de precipitación DC2 indica una composición para los ejemplos según la presente invención que comprende de 9 g/L de iones de cromo trivalente, 0% en peso de iones cloruro, 0% en peso de iones amonio, y $(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_3-COOH$ en una concentración total en el intervalo de 4 ppm a 60 ppm. Además, DC2 comprende ácido bórico, sacarina, y ácido dicarboxílico. El pH está en el intervalo de 3,4 a 3,6.

La capa externa OuL1 (ejemplos comparativos) indica una capa de aleación de cromo externa que tiene un espacio de color definido por CIELAB con una luminosidad L* significativamente por debajo de 79, en estos ejemplos en particular en el intervalo de 72,3 a 73,5. El canal de color a* era próximo a cero, es decir, en el intervalo de -0,02 a +0,03, y el canal de color b* en el intervalo de +1,5 a +1,9. En el contexto de la presente invención, tal capa externa no es lo suficientemente brillante en comparación con la capa de aleación de cromo externa brillante con L* de 79 o más. OuL1 comprende, basado en el número total de átomos en la capa externa, de 80% átomos a 85% de cromo, de 4% átomos a 9% átomos de carbono, de 5% átomos a 11,5% átomos de oxígeno, aproximadamente 5% átomos de hierro, y 0% átomos de azufre. OuL1 se obtiene a partir de la composición de precipitación DC1 (35 ºC, 10 A/dm^2, 1,5 minutos).

La capa externa OuL2 (ejemplos según la invención) indica una capa de aleación de cromo externa que tiene un espacio de color definido por CIELAB con una luminosidad L* significativamente por encima de 79, en estos ejemplos en particular en el intervalo de 81,0 a 83,4. En el contexto de la presente invención, esta es una luminosidad deseada. El canal de color a* estaba en el intervalo de -0,6 a -0,3, y el canal de color b* en el intervalo de +0,7 a +1,4. OuL2 comprende, basado en el número total de átomos en la capa externa, de 80% átomos a 85% de átomos de cromo, de 6% átomos a 7% átomos de carbono, de 8% átomos a 10,5% átomos de oxígeno, de 0,6% átomos a 1,5% átomos de azufre, y 0% átomos de hierro. OuL2 se obtiene a partir de la composición de precipitación DC2 (55 ºC, 5 A/dm^2, 5 minutos).

Los valores L*, a*, y b* se determinaron por medio de un fotómetro, Espectrofotómetro Konica Minolta Cm-700d, con los parámetros del sistema Color: L*a*b*, Modo: SCI+SCE, Observador: 10º, fuente de luz: D65, área de iluminación 11 mm, área de medición 8 mm. Los ajustes se eligieron de tal modo que se obtuvo una capa externa de referencia para cromo hexavalente que comprende 90% átomos de cromo y 10% átomos de oxígeno, basado en el número total en la capa externa de referencia. (sin cantidades significativas de otros elementos) da como resultado un valor L* en el intervalo de 84 a 85.

Etapa opcional (ii-a), inmersión del sustrato en una disolución de inmersión (IS):

IS indica una disolución de inmersión fuertemente ácida con un pH de aproximadamente 1,3, que comprende, en base al volumen total de la disolución de inmersión, aproximadamente 10 g/L de iones de cromo trivalente, aproximadamente 83 g/L de iones fosfato, y aproximadamente 1,5 g/L de ácido málico. Si se aplica, la inmersión se lleva a cabo durante 10 segundos a una temperatura de 25 ºC.

Etapa (ii), que proporciona una disolución de pasivación ácida acuosa (PS)

PS1 indica una disolución de pasivación ácida acuosa con un pH de 3,5, que comprende aproximadamente 5 g/L de iones de cromo trivalente, aproximadamente 14 g/L de iones fosfato, y aproximadamente 10 g/L de aniones oxalato.

PS1 indica disolver fosfato de cromo (III), oxalato de cromo (III), y ácido fosfórico (10% en peso, en base al peso total de la disolución de pasivación).

PS2 indica una disolución de pasivación ácida acuosa casi idéntica a PS1, con la excepción de que los iones de cromo trivalente se obtienen mediante la reducción de ácido crómico hexavalente con peróxido de hidrógeno en presencia de ácido fosfórico y posterior adición de ácido oxálico.

Etapa (iii), puesta en contacto del sustrato con la disolución de pasivación:

La puesta en contacto en la etapa (iii) se llevó a cabo durante 30 a 60 segundos a 25 ºC con una corriente eléctrica que tiene una densidad de corriente de 1 A/dm2, y ánodos recubiertos de mezcla de óxido metálico.

Resultados del ensayo de Kesternich:

El ensayo de Kesternich se diseñó para evaluar la resistencia frente a la corrosión causada por la lluvia ácida (a veces también referida como corrosión causada por una atmósfera industrial). Es un ensayo de corrosión rápido, por el cual se expone una muestra a un clima de condensación de agua que contiene dióxido de azufre.

Para cada experimento (véase el número del experimento “Nº” en la Tabla) se prepararon de 2 a 3 muestras idénticas y se ensayaron en tres ciclos, durando cada ciclo aproximadamente 24 horas (8 horas a 40 ºC seguido de aproximadamente 16 horas en condiciones ambientales).

El ensayo de Kesternich se llevó a cabo en un aparato Liebisch KB300 (con un volumen total de la cámara de ensayo de 300 litros) y en el modo de “exposición continua” basado en ISO 6270-1 AHT. Por tanto, el controlador operó en el modo AHT. La concentración de dióxido de azufre nominal era de 0,067% en volumen obtenida mediante la adición de 2,0 litros de dióxido de azufre. Cada muestra se posicionó en la cámara y se separó la una de la otra por una distancia de al menos 20 mm. Antes de comenzar el ensayo, se puso en el aparato un volumen total de 2 litros de agua con una conductividad de no más de 500 µS/m. Se inició el ensayo y se obtuvo un ensayo de temperatura de 40 ºC dentro de 1,5 horas después del inicio del ensayo, y se mantuvo constante durante otras 6,5 horas, tal que se formó agua de condensación (ácido sulfuroso) en la superficie de las muestras. Después de dichas 8 horas (1,5 horas + 6,5 horas) la cámara se ventiló y se dejó que se enfriara hasta temperaturas ambiente dentro de 1,5 horas y se le dejó permanecer en este estado dentro de la cámara durante otras 14,5 horas (se obtuvieron por tanto otras 16 horas) para secarse. Este ciclo se repitió dos veces para obtener un total de tres ciclos.

La evaluación del deterioro óptico se llevó a cabo después de cada ciclo, en donde se llevó a cabo una evaluación final después del tercer ciclo. Los resultados de la evaluación final se proporcionan en la Tabla.

Para la evaluación del deterioro óptico se clasificó dentro de una de las siguientes categorías:

“superado”, que indica una resistencia significativa frente a la corrosión y el deterioro óptico después del ensayo de Kesternich. El requerimiento mínimo es que al menos el 80% del área total de la capa de aleación de cromo de una muestra respectiva esté sin deterioro óptico.

“fallido”, que indica que se observan deterioros ópticos graves e inaceptables después del ensayo de Kesternich en todas las capas externas. Esto significa normalmente que significativamente menos del 80% del área total de la capa de aleación de cromo externa de una respectiva muestra está sin deterioro óptico. Esto significa a su vez que el 20% o más del área total de la capa de aleación de cromo externa muestra deterioros ópticos indeseados apreciables.

Los deterioros ópticos se evaluaron mediante un grupo de al menos dos expertos en la técnica por medio de inspección visual con la ayuda de un patrón. El deterioro óptico incluye la corrosión de la capa externa, la corrosión del sustrato-base o de las capas por debajo de la capa externa siempre que sea reconocible ópticamente, así como cualquier tipo de decoloración, que incluyen velos y desenfoques.

REIVINDICACIONES

1. Un método para incrementar la resistencia a la corrosión de un sustrato que comprende una capa de aleación de cromo externa, el método comprende las etapas de

(i) proporcionar un sustrato que comprende dicha capa externa, la capa

- - tiene un espacio de color definido por CIELAB con una luminosidad L* de 79 o más,
- comprende oxígeno y carbono, y
- comprende hierro en una cantidad total de 0% átomos a 1% átomos, basado en el número total de átomos en dicha capa externa,

(ii) proporcionar una disolución de pasivación ácida acuosa, la disolución comprende

- iones de cromo trivalente,
- iones fosfato,
- uno o más de un anión de un resto de ácido orgánico,

(iii) poner en contacto el sustrato con la disolución de pasivación y hacer pasar una corriente eléctrica entre el sustrato como un cátodo y un ánodo en la disolución de pasivación, tal que la capa de pasivación se deposita en la capa externa,

en donde

en la etapa (i) la capa de aleación de cromo externa se deposita de manera electrolítica a partir de una composición de precipitación ácida acuosa, la composición comprende

- iones de cromo trivalente,
- al menos un ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido y/o sales del mismo, y
- iones cloruro en una cantidad total de 0 % en peso a 0,1% en peso, en base al peso total de la composición de precipitación.

2. El método de la reivindicación 2, en donde en la etapa (i) dicha capa externa tiene un espacio de color definido por CIELAB con una luminosidad L* de 80 o más, preferiblemente de 81 o más, más preferiblemente de 82 o más.

3. El método de la reivindicación 1 ó 2, en donde en la etapa (i) dicha capa externa tiene un espacio de color definido por CIELAB con un canal de color a* en el intervalo de -2,0 a +2,0, preferiblemente de -1,0 a +1,0, más preferiblemente de -0,9 a +0,1, incluso más preferiblemente de -0,9 a -0,1.

4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, en donde la etapa (i) dicha capa externa tiene un espacio de color definido por CIELAB con un canal de color b* en el intervalo de -4,0 a +4,0, preferiblemente de -2,0 a +3,0, más preferiblemente de -0,5 a +2,0, incluso más preferiblemente de -0,25 a +1,0.

5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, en donde en la etapa (i) en la capa externa el carbono se presenta en una cantidad total de 2% átomos a 10% átomos, en base al número total de átomos en la capa externa, preferiblemente en el intervalo de 4% átomos a 9% átomos, más preferiblemente en el intervalo de 5% átomos a 8% átomos, incluso más preferiblemente en el intervalo de 6% átomos a 7% átomos.

6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, en donde en la etapa (i) en la capa externa el carbono se presenta en una cantidad total de 2% átomos a 15% átomos, en base al número total de átomos en la capa externa, preferiblemente en el intervalo de 5% átomos a 12% átomos, más preferiblemente en el intervalo de 7% átomos a 11% átomos, incluso más preferiblemente en el intervalo de 8% átomos a 10,5% átomos.

7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, en donde en la etapa (i) la capa externa comprende azufre, preferiblemente en una cantidad total en el intervalo de 0,3% átomos a 3,0% átomos, en base al número total de átomos en la capa externa, preferiblemente en el intervalo de 0,4% átomos a 2,5% átomos, más preferiblemente en el intervalo de 0,6% átomos a 1,5% átomos.

8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, en donde en la composición de precipitación ácida acuosa de la etapa (i) el al menos único ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido y sales del mismo, comprende al menos un ácido mono-carboxílico que comprende una fracción isotioureido y/o sales del mismo, preferiblemente comprende al menos un ácido mono-carboxílico que comprende una fracción isotioureido terminal y/o sales del mismo.

9. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, en donde en la composición de precipitación ácida acuosa de la etapa (i) el al menos único ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido y sales del mismo, comprende el compuesto $(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_m-COOH$ y/o sales del mismo, en donde m es un número entero en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente de 2 a 4.

10. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, en donde en la composición de precipitación ácida acuosa de la etapa (i) el al menos único ácido orgánico que comprende una fracción isotioureido y sales del mismo, comprende el compuesto $(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_m-COOH$ y/o sales del mismo, es preferiblemente el compuesto $(NH_2)C(=NH)S-(CH_2)_3-COOH$ y/o sales del mismo.

11. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, en donde en la etapa (i) la composición de precipitación ácida acuosa no comprende ninguno, más de uno o todos los compuestos seleccionados del grupo que consiste en tiourea, tiosulfato, e iones amonio.

12. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, en donde en la etapa (i) la composición de precipitación ácida acuosa comprende iones cloruro en una cantidad total de 0% en peso a 0,05% en peso, en base al peso total de la composición de precipitación, preferiblemente de 0% en peso a 0,03% en peso, más preferiblemente de 0% en peso a 0,01% en peso, lo más preferiblemente de 0% en peso a 0,005% en peso.

13. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, en donde el único anión o más de un anión del resto del ácido orgánico en la disolución de pasivación ácida acuosa de la etapa (ii) comprende al menos un anión del resto de ácido orgánico que tiene dos fracciones carboxílicas, preferiblemente comprende al menos un anión del resto de ácido orgánico que tiene en total de 2 a 8 átomos de carbono y dos fracciones carboxílicas, más preferiblemente al menos un anión de resto de ácido orgánico que tiene en total de 2 a 6 átomos de carbono y dos fracciones carboxílicas, lo más preferiblemente que comprende al menos un anión del resto de ácido orgánico que tiene en total de 2 a 4 átomos de carbono y dos fracciones carboxílicas.

14. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, en donde en la etapa (i) la capa externa no tiene fisuras ni poros.

15. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente mencionadas que comprende antes de la etapa (iii) la etapa adicional de

(ii-a) sumergir el sustrato obtenido antes de la etapa (i) en una disolución de tratamiento de inmersión acuosa que comprende

- iones de cromo trivalente,
- iones fosfato,
- uno o más de un anión de un resto de ácido orgánico,

en donde durante la etapa de inmersión no se aplica una corriente eléctrica.