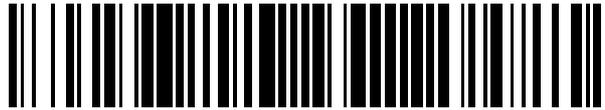


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 491 517**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/06** (2006.01)

**C25D 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2008 E 08835384 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2217745**

54 Título: **Depósito de aleación de cromo cristalino**

30 Prioridad:

**02.10.2007 US 976805 P**

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

**08.09.2014**

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
ERASMUSSTRASSE 20  
10553 BERLIN, DE**

72 Inventor/es:

**ROUSSEAU, AGNES y  
BISHOP, CRAIG V.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 491 517 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**

Depósito de aleación de cromo cristalino.

**Referencia cruzada a la solicitud relacionada.**

5 La presente solicitud se refiere a, y reivindica, el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. 60/976.805, presentada el 2 de octubre de 2.007.

**Campo técnico**

La presente invención se refiere, en general, a aleación de cromo cristalina en TEM, electrodepositada, depositada de baños de cromo trivalente, métodos y baños para electrodepositar dichos depósitos y artículos de aleación de cromo con dichos depósitos de aleación de cromo aplicados a los mismos.

**10 Antecedentes**

El galvanizado de cromo empezó a finales del siglo XIX o principios del siglo XX y proporciona un recubrimiento de superficie funcional superior con respecto a resistencia tanto al desgaste como a la corrosión. Sin embargo, en el pasado, este recubrimiento superior, como recubrimiento funcional (en vez de un recubrimiento decorativo), sólo se ha obtenido de baños de galvanizado de cromo hexavalente. El cromo electrodepositado de baños de cromo hexavalente se deposita en forma cristalina, que es muy deseable. Las formas amorfas de placa de cromo no son útiles para aplicaciones funcionales. La química usada en la tecnología convencional se basa en iones cromo hexavalentes, que se consideran carcinógenos y se sabe que son tóxicos. Las operaciones de recubrimiento de cromo hexavalente están sometidas a limitaciones medioambientales estrictas y fuertes. Al tiempo que la industria ha desarrollado muchos métodos para trabajar con cromo hexavalente para reducir los peligros, tanto la industria como la universidad han buscado durante muchos años una alternativa adecuada. La alternativa buscada con más frecuencia ha sido cromo trivalente. Hasta los recientes éxitos de los presentes autores, los esfuerzos para obtener un depósito de cromo funcional, fiable, seguro, basados en un procedimiento de cromo trivalente ha continuado sin éxito durante más de cien años. Se incluye discusión adicional de la necesidad de una sustitución para cromo hexavalente en la solicitud más temprana referida a los esfuerzos del presente cesionario en el área de los depósitos de cromo de cromo trivalente, publicada como la patente internacional WO 2007/115030.

Como es evidente de la plétora de intentos de la técnica anterior para obtener un depósito de cromo cristalino funcional de cromo trivalente, ha habido desde hace tiempo motivación más que suficiente para buscar este objetivo. Sin embargo, como es igualmente evidente, este objetivo ha sido impreciso y, previamente a la presente invención, no ha sido conseguido en la técnica anterior, a pesar literalmente de cien años de intentarlo.

30 Por todas estas razones, ha quedado insatisfecha la necesidad de hace mucho tiempo de (1) un depósito de cromo funcional, tal como fue depositado, cristalino, (2) un baño de electrodeposición y un procedimiento capaz de formar dicho depósito de cromo funcional y (3) artículos fabricados con dicho depósito de cromo funcional, en que el depósito de cromo cristalino está exento de macrogrietas y es capaz de proporcionar las características de resistencia al desgaste y a la corrosión, funcionales, deseadas, comparables a las del depósito de cromo duro funcional, convencional, obtenido a partir de un procedimiento de electrodeposición de cromo hexavalente. La urgente necesidad de un baño y un procedimiento capaz de proporcionar un depósito de cromo funcional, cristalino, de un baño sustancialmente exento de cromo hexavalente hasta este momento no ha sido satisfecha previamente a la presente invención y los esfuerzos previos de los presentes autores como se describe en la patente internacional WO 2007/115030.

**40 SUMARIO**

Los presentes autores han descubierto y desarrollado un procedimiento y baño para electrodepositar un depósito de aleación de cromo funcional, cristalino, nanogranular, de un baño de cromo trivalente, sustancialmente exento de cromo hexavalente, en que el depósito obtenido iguala o excede las propiedades de realización de un depósito de cromo obtenido de un procedimiento y baño de cromo hexavalente. La aleación comprende cromo, carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre.

La presente invención se refiere a un depósito de aleación de cromo funcional, cristalino, electrodepositado, en que el depósito es nanogranular tal como fue depositado. En una realización, el depósito es cristalino tanto en TEM como en XRD (por sus siglas en inglés), tal como fue depositado. En otra realización, el depósito es cristalino en TEM y es amorfo en XRD.

50 En cualquiera de las reivindicaciones de la presente invención, el depósito puede incluir una o cualquier combinación de dos o más de (a) una orientación preferida {111}; (b) un área transversal de grano del cristal promedio menor que 500 nm<sup>2</sup> y (c) un parámetro de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å.

El depósito incluye de 0,05% en peso a 20% en peso de azufre, de 0,1 a 5% en peso de nitrógeno, de 0,1% en peso a 10% en peso de carbono y de 0,5% en peso a 7% en peso de oxígeno. En una realización, el depósito puede

incluir de 0,07% en peso a 1,4% en peso de azufre, de 0,1% en peso a 3% en peso de nitrógeno y de 0,1% en peso a 10% en peso de carbono y de 0,5% en peso a 7% en peso de oxígeno. En otra realización, el depósito comprende oxígeno, de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso. El depósito también puede contener hidrógeno.

- 5 En cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, el depósito permanece sustancialmente exento de macroagrietamiento cuando se somete a una temperatura de al menos 190°C durante al menos 3 horas y tiene un espesor en el intervalo de 3 micrómetros a 1.000 micrómetros.

En una realización, la invención además se refiere a un artículo que incluye el depósito como se describe para cualquiera de las realizaciones anteriores.

- 10 En una realización, la invención además se refiere a un procedimiento para electrodepositar un depósito de aleación de cromo funcional, cristalino, nanogranular, sobre un sustrato, incluyendo:

proporcionar un baño de electrodeposición, en que el baño se prepara combinando los ingredientes incluyendo cromo trivalente, una fuente de azufre divalente, un ácido carboxílico, una fuente de nitrógeno  $sp^3$ , en la que el baño está sustancialmente exento de cromo hexavalente;

- 15 sumergir un sustrato en el baño de galvanizado y

aplicar una corriente eléctrica para electrodepositar un depósito de aleación de cromo, cristalino, funcional, sobre el sustrato, en que el depósito es cristalino y nanogranular tal como fue depositado. En una realización del procedimiento, el depósito es cristalino tanto en TEM como en XRD y en otra realización, el depósito es cristalino en TEM y es amorfo en XRD. La aleación comprende cromo, carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre.

- 20 En una realización del procedimiento, el depósito obtenido incluye una o cualquier combinación de dos o más de (a) una orientación preferida {111}; (b) un área transversal del grano del cristal promedio menor que aproximadamente 500 nm<sup>2</sup> y (c) un parámetro de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å.

En cualquiera de las realizaciones anteriores del procedimiento, el depósito permanece sustancialmente exento de macroagrietamiento cuando se somete a una temperatura de al menos 190°C durante al menos 3 horas y tiene un espesor en el intervalo de aproximadamente 3 micrómetros a aproximadamente 1.000 micrómetros.

- 25 En cualquiera de las realizaciones anteriores del procedimiento, la fuente de azufre divalente puede estar presente en el baño de electrodeposición en una concentración de 0,0001 M a 0,05 M.

En cualquiera de las realizaciones anteriores del procedimiento, el baño de electrodeposición puede incluir un pH en el intervalo de 5 a aproximadamente 6,5.

- 30 En cualquiera de las realizaciones anteriores del procedimiento, la aplicación de una corriente eléctrica se puede llevar a cabo durante un tiempo suficiente para formar el depósito con un espesor de al menos 3 micrómetros.

La presente invención se refiere además a un baño de electrodeposición para electrodepositar un depósito de aleación de cromo funcional, cristalino, nanogranular,

- 35 en que el baño se prepara combinando los ingredientes incluyendo una fuente de cromo trivalente con una concentración de lo mínimo 0,1 molar y estando sustancialmente exenta de cromo hexavalente añadido; un ácido carboxílico; una fuente de nitrógeno  $sp^3$ ; una fuente de azufre divalente, en una concentración en el intervalo de 0,0001 M a 0,05 M y en que el baño tiene un pH en el intervalo de 5 a 6,5; una temperatura de operación en el intervalo de 35°C a 95°C y una fuente de energía eléctrica que se tiene que aplicar entre un ánodo y un cátodo sumergido en el baño de electrodeposición.

- 40 La fuente de azufre divalente en el baño de electrodeposición comprende uno o una mezcla de dos o más de:

tiomorfolina,

tiodietanol,

L-cisteína,

L-cistina,

- 45 sulfuro de alilo,

ácido tiosalicílico,

ácido tiodipropanoico,

ácido 3,3'-ditioldipropanoico,

hidrocloruro de 3-(3-aminopropildisulfanil)propilamina,

cloruro de [1,3]tiazin-3-io,

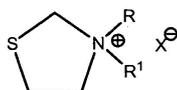
dicloruro de tiazolidin-3-io,

un compuesto referido como 3-(3-aminoalquildisulfenil)alquilamina con la fórmula:



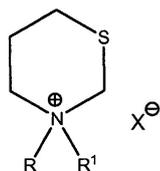
en la que R y R<sup>1</sup> son independientemente H, metilo o etilo y n y m son independientemente 1-4 o

un compuesto referido como un [1,3] tiazin-3-io con la fórmula:



en la que R y R<sup>1</sup> son independientemente H, metilo o etilo o

10 un compuesto referido como un tiazolidin-3-io con la fórmula:



en la que R y R<sup>1</sup> son independientemente H, metilo o etilo y en la que en cada uno de los anteriores, X puede ser cualquier haluro o un anión distinto de nitrato (-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), que comprende uno o más de: ciano, formiato, citrato, oxalato, acetato, malonato, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-1</sup>, pirofosfato (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-4</sup>), polifosfato (P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>-5</sup>), aniones parciales de los ácidos alquilsulfónicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de los aniones multivalentes anteriores (por ej., HSO<sub>4</sub><sup>-1</sup>), ácidos bencenosulfónicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y sulfamato.

15

En cualquiera de las realizaciones anteriores del baño de electrodeposición, la fuente de energía eléctrica es capaz de proporcionar una densidad de corriente de al menos 10 A/dm<sup>2</sup> basado en un área de sustrato que se tiene que recubrir.

20 En cualquiera de las realizaciones anteriores del baño de electrodeposición, el baño puede incluir una cantidad de la fuente de nitrógeno suficiente para que el depósito comprenda de 0,1 a 5% en peso de nitrógeno.

En cualquiera de las realizaciones anteriores del baño de electrodeposición, el baño puede incluir una cantidad del ácido carboxílico suficiente para que el depósito de cromo comprenda una cantidad de carbono menor que la cantidad que hace amorfo al depósito de cromo.

25 En cualquiera de las realizaciones anteriores del baño de electrodeposición, el baño puede incluir una cantidad del compuesto de azufre divalente, la fuente de nitrógeno y el ácido carboxílico suficiente para que el depósito comprenda de 0,05% en peso a 1,4% en peso de azufre, de 0,1% en peso a 3% en peso de nitrógeno, de 0,1% en peso a 10% en peso de carbono y de 0,5% en peso a 7% en peso de oxígeno.

30 En cualquiera de las realizaciones anteriores del procedimiento y/o del baño de electrodeposición, el ácido carboxílico puede incluir uno o más de: ácido fórmico, ácido oxálico, glicina, ácido acético y ácido malónico o una sal de cualquiera de los mismos.

35 En cualquiera de las realizaciones anteriores del procedimiento y/o del baño de electrodeposición, la fuente de nitrógeno sp<sup>3</sup> puede incluir hidróxido de amonio o una sal del mismo, una alquilamina primaria, secundaria o terciaria, en que el grupo alquilo es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un aminoácido, una hidroxiamina o alcanolaminas polihídricas, en los que los grupos alquilo en la fuente de nitrógeno comprenden grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

En cualquiera de las realizaciones anteriores del procedimiento y/o del baño de electrodeposición, el baño puede incluir la fuente de azufre divalente en una concentración suficiente para obtener (a) un depósito que es cristalino tanto en TEM como en XRD, tal como fue depositado o (b) un depósito que es cristalino en TEM y amorfo en XRD, tal como fue depositado.

- La presente invención, aunque posiblemente útil para la formación de depósitos de cromo decorativos, es aplicable principalmente a, y lo más útil en, la preparación de depósitos de cromo funcionales y en particular para depósitos de aleación de cromo cristalinos en TEM, funcionales, que hasta este momento sólo han estado disponibles por procedimientos de electrodeposición de cromo hexavalente. En una realización, la invención es útil para la preparación de depósitos de aleación de cromo, cristalinos en TEM pero amorfos en XRD, funcionales, que han sido desconocidos hasta este momento.
- La presente invención proporciona una solución al problema de proporcionar un depósito de cromo funcional de un baño de cromo trivalente sustancialmente exento de cromo hexavalente, en que el depósito es cristalino tal como fue depositado y que es capaz de proporcionar un producto con características funcionales sustancialmente equivalentes a las características funcionales obtenidas de electrodeposiciones de cromo hexavalente. La invención proporciona una solución al problema de reemplazar baños de recubrimiento de cromo hexavalente al tiempo que aún se suministra el cromo funcional deseado que se ha buscado tanto tiempo.
- Breve descripción de los dibujos.**
- La **Fig. 1** incluye cuatro patrones de difracción de rayos X (k alfa del Cu) de dos realizaciones de aleación de cromo cristalina, nanogranular, depositada según realizaciones de la presente invención, un cromo hexavalente de la técnica anterior y un depósito de cromo amorfo no según la presente invención.
- La **Fig. 2** es un patrón de difracción de rayos X típico (k alfa del Cu) que muestra el efecto progresivo de recocer un depósito de cromo amorfo de un baño de cromo trivalente de la técnica anterior.
- La **Fig. 3** es una serie de fotomicrografías electrónicas que muestran el efecto de macroagrietamiento de recocer un depósito de cromo inicialmente amorfo de un baño de cromo trivalente de la técnica anterior.
- La **Fig. 4** es un cuadro gráfico que ilustra cómo la concentración de azufre en una realización de un depósito de cromo se refiere a la cristalinidad de XRD del depósito de cromo.
- La **Fig. 5** es un cuadro gráfico que compara el parámetro de red cristalina, en Angstroms (Å) para (1) un depósito de cromo cristalino según una realización de la presente invención, comparado con (2) depósitos de cromo cristalinos de baños de cromo hexavalente y (3) depósitos de cromo amorfos tal como fueron depositados, recocidos.
- La **Fig. 6** es una serie de nueve barridos de difracción de rayos X de cromo electrodepositado obtenido por los métodos descritos por Sakamoto.
- La **Fig. 7** es una gráfica que ilustra los valores de los parámetros de red obtenidos por los presentes autores aplicando los métodos de deposición descritos por Sakamoto y el método de determinación de parámetros de red descritos con posterioridad basándose en la ecuación de Bragg modificada.
- La **Fig. 8** es una gráfica que ilustra los valores de los parámetros de red de datos de Cr<sup>+6</sup> Sargent a 75°C obtenidos por los presentes autores aplicando los métodos de deposición descritos por Sakamoto y evaluados usando el método cos<sup>2</sup>/sen descrito con posterioridad.
- La **Fig. 9** es una presentación gráfica de diversos parámetros de red para cromo obtenidos tanto de la bibliografía como llevando a cabo el método de Sakamoto, que ilustra la consistencia de los datos de los parámetros de red del método de Sakamoto obtenidos por los presentes autores con los parámetros de red conocidos.
- La **Fig. 10** es una fotomicrografía de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (TEM) de una lámina transversal de haz de iones focalizado de un depósito de cromo cristalino, funcional, según la presente invención.
- Las **Figs. 11-13** son fotomicrografías TEM de campo oscuro de una lámina transversal de depósitos de cromo según la presente invención y depósito de cromo convencional de un baño de cromo hexavalente.
- Las **Figs. 14-17** son fotomicrografías de patrones de difracción TEM de depósitos de cromo, en que los depósitos son cristalinos en XRD, cristalinos en TEM pero amorfos en XRD, amorfos tanto en XRD como en TEM y un depósito de cromo convencional de un baño de cromo hexavalente y procedimiento, respectivamente.
- La **Fig. 18** es una gráfica que compara datos de desgaste Taber para diversos depósitos de cromo, incluyendo tanto depósitos de cromo convencionales como un depósito de cromo según la presente invención.
- Se debería apreciar que las etapas del procedimiento y las estructuras descritas a continuación no necesariamente pueden formar un flujo de procedimiento completo para partes fabricadas que contienen el depósito de cromo cristalino, funcional, de la presente invención. La presente invención se puede practicar junto con técnicas de fabricación usadas en la actualidad en la técnica y sólo se incluyen tantas etapas del procedimiento practicado comúnmente como son necesarias para un entendimiento de la presente invención.

### Descripción detallada

5 Como se usa en la presente memoria, un depósito de cromo decorativo es un depósito de cromo con un espesor menor que un micrómetro y con frecuencia menor que 0,8 micrómetros que es de propósito y uso principalmente decorativos y se aplica típicamente por un recubrimiento de níquel o aleación de níquel electrodepositado o por una serie de recubrimientos de cobre y níquel o aleación de níquel cuyos espesores combinados están en exceso de tres micrómetros y que proporcionan las características protectoras u otras características funcionales del recubrimiento.

10 Como se usa en la presente memoria, un depósito de cromo funcional es un depósito de cromo aplicado a (con frecuencia directamente a) un sustrato tal como fleje de acero ECCS (Acero Revestido Electrolíticamente con Cromo, por sus siglas en inglés) donde el espesor de cromo es, en general, mayor que 1 micrómetro, lo más frecuentemente mayor que 3 micrómetros y se usa para aplicaciones funcionales o industriales, no decorativas. Los depósitos de cromo funcionales se aplican, en general, directamente a un sustrato o por una capa preparatoria relativamente delgada, en que la capa de cromo, no la capa o las capas subyacentes, proporciona las características protectoras u otras características funcionales buscadas del recubrimiento. Los recubrimientos de cromo funcionales aprovechan las propiedades especiales del cromo, incluyendo, por ej., su dureza, su resistencia al calor, al desgaste, la corrosión y la erosión y su bajo coeficiente de fricción. Incluso aunque no tenga que ver con la realización, muchos usuarios quieren que los depósitos de cromo funcionales sean de tipo cromo decorativo en aspecto, así en algunas realizaciones el cromo funcional tiene un aspecto decorativo además de sus propiedades funcionales. El espesor del depósito de cromo funcional puede oscilar desde mayor que 1 micrómetro observado anteriormente o, con más frecuencia, para depósitos con un espesor de 3 micrómetros o mucho más, hasta, por ej., 1.000 micrómetros. En algunos casos, el depósito de cromo funcional se aplica sobre una 'placa de impacto' tal como recubrimiento de níquel o hierro sobre el sustrato o un 'doble' sistema en que el recubrimiento de níquel, hierro o aleación tiene un espesor no normalmente mayor que tres micrómetros y el espesor de cromo en general está en exceso de tres micrómetros.

25 Las diferencias entre cromo decorativo y funcional son conocidas para los expertos en la materia. Se han desarrollado especificaciones estrictas para depósitos de cromo funcionales por organizaciones de ajuste estándar tales como ASTM. Véase, por ej., ASTM B 650 - 95 (Rehomologado 2.002) referente a la especificación para cromo funcional o duro, que también a veces se refiere como cromo de ingeniería. Como se indica en ASTM B 650, cromo de ingeniería electrodepositado, que se denomina también cromo "funcional" o "duro", se aplica normalmente directamente al metal de base y es mucho más espeso que el cromo decorativo. Como se indica además en ASTM 30 B 650, se usa cromo de ingeniería en los siguientes fines ejemplares: para aumentar la resistencia al desgaste y a la abrasión, para aumentar la resistencia al frotamiento, para reducir la fricción estática y cinética, para reducir la excoiación o el bloqueo o ambos, para diversas combinaciones de metales, para aumentar la resistencia a la corrosión y para acumular partes de menor tamaño o gastadas.

35 Los baños de revestimiento de cromo decorativos se refieren a depósitos delgados de cromo sobre un intervalo de recubrimientos amplio a fin de que los artículos de forma irregular se cubran completamente. El recubrimiento de cromo funcional, por otra parte, se diseña para depósitos más gruesos en artículos conformados de manera regular, donde es importante el recubrimiento a una eficacia de corriente mayor y a densidades de corriente mayores. Los procedimientos de recubrimiento de cromo previos empleando ión cromo trivalente han sido adecuados, en general, para formar sólo acabados "decorativos". La presente invención proporciona depósitos de cromo "duros" o 40 funcionales, pero no está así limitada y se pueden usar para acabados de cromo decorativos. Los depósitos de cromo "duros", "de ingeniería" o "funcionales" y los depósitos de cromo "decorativos" son términos de la técnica conocidos, como se describió anteriormente.

45 Como se usa en la presente memoria, cuando se usa con referencia a, por ej., un baño de galvanizado u otra composición, "sustancialmente exento de cromo hexavalente" significa que el baño de galvanizado u otra composición así descrita está exento de cualquier cromo hexavalente añadido intencionalmente. Como se entenderá, dicho baño u otra composición puede contener cantidades traza de cromo hexavalente presentes como una impureza en materiales añadidos al baño o composición o como subproducto de procedimientos electrolíticos o químicos realizados con baño o composición. Sin embargo, según la presente invención, no se añade cromo hexavalente a propósito o de manera intencionada a los baños o procedimientos descritos en la presente memoria.

50 Como se usa en la presente memoria, se definen macrogrietas (y términos afines tales como macrogrietamiento) como, y se refieren a, grietas (o formación de grietas) que se extienden por todo el espesor de la capa de cromo, hasta el sustrato, y que se forman principalmente después de recocido a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 190°C a aproximadamente 450°C durante un tiempo suficiente para cristalizar un depósito de cromo amorfo. Dicho tiempo es, en general, de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 horas. Las macrogrietas 55 tienen lugar principalmente en depósitos de cromo que tienen aproximadamente 12 micrómetros o más de espesor, pero también pueden tener lugar en depósitos menos espesos de cromo. Como es conocido en la técnica, sólo se observan macrogrietas en general después de que se ha calentado la parte que soporta el depósito de cromo de interés a temperaturas en el intervalo anterior durante el que se forma la estructura cristalina a partir del material amorfo. El mínimo tratamiento térmico para alivio de fragilidad (es decir, recocido) de los depósitos de cromo electrodepositados se expresa en AMS-QQ-C-320 párrafo 3.2.6 como 375°F (190,5°C) durante 3, 8 y 12 horas, con los tiempos dependiendo de la resistencia deseada a la tracción y/o dureza Rockwell. AMS-QQ-C-320 es la 60

Especificación de los Materiales Aeroespaciales para Recubrimiento de Cromo (Electrodepositado) publicada por SAE International, Warrendale, PA. En estas condiciones, puede tener lugar macroagrietamiento.

Como se usa en la presente memoria, el término "orientación preferida" soporta el significado que se entendería por los expertos en las técnicas cristalográficas. Así, "orientación preferida" es una condición de agregado policristalino en que las orientaciones del cristal no son aleatorias, pero más bien presentan una tendencia a la alineación con una dirección específica en el material volumétrico. Así, una orientación preferida puede ser, por ejemplo, {100}, {110}, {111} y múltiplos enteros de la misma, tales como (222), en que los múltiplos enteros de una orientación identificada específicamente, tal como {111}, se estiman incluidos con la orientación identificada específicamente, como entenderían los expertos en la materia. Así, como se usa en la presente memoria, la referencia a la orientación {111} incluye múltiplos enteros de la misma, tales como (222), a menos que se indique de otro modo específicamente.

Como se usa en la presente memoria, el término "tamaño de grano" se refiere al área transversal de los granos del depósito de cromo cristalino basado en una imagen de campo oscuro de TEM de granos representativos o promedio, cuando se determina usando el programa informático ImageJ 1.40, de los Institutos Nacionales de Salud. Usando la subrutina "analice partículas" de ImageJ, se puede obtener un reconocimiento extremo de granos de cromo cristalinos, los perímetros trazados y las áreas calculadas. ImageJ se conoce para uso en el cálculo del área transversal de partículas conformadas de manera irregular por análisis de la imagen. El tamaño de grano se refiere al límite elástico de un material por relaciones tales como el efecto Hall-Petch que indica que el límite elástico aumenta al disminuir el tamaño de grano. Además, se ha observado que los granos pequeños pueden mejorar la resistencia a la corrosión (véase, por ej., la Patente de EE.UU. N° 6.174.610, cuya descripción se incorpora por sus explicaciones referentes al tamaño de grano).

Como se usa en la presente memoria, el término "nanogranular" se refiere a granos de cromo cristalinos con un tamaño promedio de grano o área transversal de aproximadamente 100 nanómetros cuadrados ( $\text{nm}^2$ ) a aproximadamente  $5.000 \text{ nm}^2$ , cuando se determina por la definición de tamaño de grano anterior. Por comparación, un depósito de cromo cristalino que es cristalino en XRD depositado según la solicitud de patente internacional publicada previamente del solicitante WO 2007/115030, los granos de cromo cristalinos tienen un tamaño promedio de grano o área transversal en el intervalo de aproximadamente  $9.000 \text{ nm}^2$  a aproximadamente  $100.000 \text{ nm}^2$  y los depósitos convencionales de cromo de baños de cromo hexavalente y los procedimientos tienen un tamaño promedio de grano o área transversal en el intervalo de aproximadamente  $200.000 \text{ nm}^2$  a aproximadamente  $800.000 \text{ nm}^2$  y mayor. Así, hay claras diferencias entre los depósitos nanogranulares de cromo cristalinos fabricados según la presente invención y los de otros métodos.

Como se usa en la presente memoria, el término "cristalino en TEM" significa que un depósito así descrito es cristalino cuando se determina por microscopía de transmisión electrónica (TEM). TEM es capaz de determinar que un depósito es cristalino cuando los granos del cristal en el depósito tienen un tamaño de aproximadamente 1 nm y más, dependiendo de la energía aplicada. Se puede determinar por TEM que un material determinado es cristalino, cuando no se determina que el mismo material es cristalino por la técnica de difracción de rayos X normal en que se pueden emplear los rayos X de una fuente de  $\text{K}\alpha$  del Cu.

Como se usa en la presente memoria, el término "amorfo en TEM" significa que un depósito así descrito es amorfo cuando se determina por TEM. Un depósito es amorfo en TEM cuando no se encuentra que es cristalino en TEM a una energía aplicada de hasta  $200.000 \text{ eV}$ . Usando TEM, se confirma que un depósito es amorfo cuando el patrón de difracción del área seleccionada (SAD, por sus siglas en inglés), obtenido de TEM, presenta amplios anillos que carecen de "puntos de difracción".

Como se usa en la presente memoria, el término "cristalino en XRD" significa que un depósito así descrito es cristalino cuando se determina por difracción de rayos X (XRD) con una fuente de rayos x  $\text{k}\alpha$  del cobre ( $\text{k}\alpha$  del Cu). Se ha usado comúnmente XRD de  $\text{k}\alpha$  del Cu para determinar si los depósitos son cristalinos durante muchos años y durante mucho tiempo ha sido el método estándar para determinar si un metal electrodepositado determinado es o no es cristalino. En la técnica anterior, se han determinado esencialmente todas las determinaciones de cristalinidad de depósitos de cromo en una o las dos bases: (1) si el depósito de cromo forma macrogrietas cuando es recocido a una temperatura por encima de aproximadamente  $190^\circ\text{C}$  y/o (2) si el depósito es o no es cristalino en XRD como se define en la presente memoria.

Como se usa en la presente memoria, el término "amorfo en XRD" significa que un depósito así descrito es amorfo cuando se determina por difracción de rayos X (XRD) con una fuente de rayos X de  $\text{k}\alpha$  del cobre ( $\text{k}\alpha$  del Cu).

Como se entenderá por los expertos en la materia, rayos X suficientemente energéticos de una fuente de rayos X de energía apropiadamente alta pueden ser capaces de discernir y/o determinar un tamaño de grano tan pequeño como 1 nm. Así, los términos cristalino en XRD y amorfo en XRD, como se usa en la presente memoria, se basan en el uso de una fuente de rayos X de  $\text{k}\alpha$  del cobre.

Con respecto a materiales cristalinos en TEM y XRD, los presentes autores han descubierto que algunos materiales, tales como ciertas realizaciones de los depósitos de cromo según la presente invención, no son cristalinos en XRD, pero sin embargo son cristalinos en TEM. Un depósito que es cristalino en XRD es siempre cristalino en TEM, pero

un depósito cristalino en TEM puede ser o no cristalino en XRD. De manera más significativa, los presentes autores han descubierto que los depósitos de cromo con propiedades superiores, en términos de uno o más de dureza, resistencia al desgaste, durabilidad y brillo, se pueden obtener de baños de galvanizado de cromo trivalente, cuando los depósitos son cristalinos en TEM pero son amorfos en XRD. Así, en una realización, la presente invención se refiere a un depósito de cromo funcional, cristalino, que es cristalino en TEM y es amorfo en XRD, teniendo también el depósito un tamaño de grano cuando se determina por área transversal menor que aproximadamente  $500 \text{ nm}^2$  y en que el depósito contiene carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre.

Como se usa en la presente memoria, el término "depósito de cromo (o Cr o cromo)" incluye tanto cromo como aleaciones de cromo en que la aleación de cromo retiene la estructura cristalina CCC de depósitos de cromo. Como se describe en la presente memoria, en una realización, la presente invención incluye un depósito de cromo que contiene cromo, carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre y posiblemente también hidrógeno.

Las **Figs. 14-17** son fotomicrografías de patrón de difracción de TEM de depósitos de cromo, en que los depósitos son cristalinos en XRD, cristalinos en TEM pero amorfos en XRD, amorfos tanto en XRD como en TEM y un depósito de cromo convencional de un baño de cromo hexavalente y procedimiento, respectivamente. Como se puede observar en la comparación de las fotomicrografías en las **Figs. 14-17**, las diferencias entre los patrones de difracción TEM para estos depósitos de cromo son bastante evidentes. En la **Fig. 14**, el depósito de cromo es tanto cristalino en XRD como cristalino en TEM, según una realización de la presente invención. Puesto que los granos del cristal en un depósito de cromo cristalino en XRD son relativamente más grandes que los granos del cristal en un depósito que es amorfo en XRD y cristalino en TEM, el patrón de difracción es más fuerte, presentando exposición más discreta de la película. En la **Fig. 15**, el depósito de cromo es amorfo en XRD y cristalino en TEM, según otra realización de la presente invención. Puesto que los granos del cristal son relativamente más pequeños en un depósito de cromo que es amorfo en XRD y cristalino en TEM que uno que es cristalino tanto en XRD como en TEM, el patrón de difracción incluye puntos y anillos de exposición más pequeños, discretos de reflexiones difusas. En la **Fig. 16**, el depósito es tanto amorfo en XRD como amorfo en TEM y no está de acuerdo con la presente invención. Puesto que no hay granos de cristal en un depósito de cromo amorfo en TEM, no hay puntos de exposición discretos y anillos relativamente débiles de reflexiones difusas a partir de los átomos de cromo aleatorios en el depósito. Finalmente, en la **Fig. 17**, para fines comparativos, se muestra un patrón de difracción TEM de un depósito de cromo convencional de un baño y procedimiento de cromo hexavalente. Puesto que los granos del cristal en el depósito de cromo hexavalente, convencional, son mucho más grandes que los granos del cristal en cualquier depósito de aleación según la invención, es decir, un depósito que es cristalino tanto en XRD como en TEM o en un depósito que es amorfo en XRD y cristalino en TEM, el patrón de difracción es mucho más fuerte, presentando una exposición discreta muy fuerte de la película, en un patrón diferente.

#### **Depósitos de aleación de cromo, cristalinos, funcionales.**

La presente invención proporciona un depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, cúbico centrado en el cuerpo (CCC o ccc), consistente de manera fiable, de un baño de cromo trivalente, baño que está sustancialmente exento de cromo hexavalente y en que el depósito es cristalino en TEM tal como fue depositado, sin que se requiera tratamiento adicional para cristalizar el depósito y en que el depósito es un depósito de aleación de cromo funcional. En una realización, la invención proporciona un depósito de aleación de cromo funcional, cristalino, ccc, nanogranular, de textura de fibra. En una realización, el depósito de aleación de cromo funcional, cristalino, electrodepositado, incluye cromo, carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre y el depósito es nanogranular tal como fue depositado. En algunas realizaciones, el depósito de cromo es tanto cristalino en TEM como cristalino en XRD, así como nanogranular, mientras en otras realizaciones, el depósito de cromo es cristalino en TEM y amorfo en XRD, así como nanogranular. Así, la presente invención proporciona una disolución para el problema no resuelto previamente, prolongado, de obtener un depósito de cromo cristalino, consistente de manera fiable, de un baño de galvanizado y de un procedimiento, ambos de los cuales están sustancialmente exentos de cromo hexavalente.

En cualquiera de las reivindicaciones de la presente invención, el depósito puede incluir uno o cualquier combinación de dos o más de:

una orientación preferida  $\{111\}$ ;

un área transversal de grano del cristal, promedio, menor que aproximadamente  $500 \text{ nm}^2$  y

un parámetro de red de  $2,8895 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ . En una realización, el depósito incluye una orientación preferida  $\{111\}$  y un área transversal de grano del cristal, promedio, menor que aproximadamente  $500 \text{ nm}^2$ . En una realización, el depósito incluye una orientación preferida  $\{111\}$  y un parámetro de red de  $2,8895 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ . En una realización, el depósito incluye un área transversal de grano del cristal, promedio, menor que aproximadamente  $500 \text{ nm}^2$  y un parámetro de red de  $2,8895 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ . En una realización, el depósito incluye una orientación preferida  $\{111\}$ , un área transversal de grano del cristal, promedio, menor que aproximadamente  $500 \text{ nm}^2$  y un parámetro de red de  $2,8895 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ .

En cualquiera de las reivindicaciones de la invención descritas en la presente memoria, el depósito puede incluir de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 20% en peso de azufre. El depósito puede incluir nitrógeno,

en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de nitrógeno. El depósito puede incluir carbono, en una cantidad de carbono menor que la cantidad que hace el depósito de cromo amorfo. En una realización, el depósito puede incluir de aproximadamente 0,07% en peso a aproximadamente 1,4% en peso de azufre, de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 3% en peso de nitrógeno y de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso de carbono. El depósito, en una realización, comprende además oxígeno, de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 7% en peso del depósito y en otra realización comprende además oxígeno de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso. El depósito también puede contener hidrógeno.

Para determinar con exactitud el contenido en azufre a bajas concentraciones se emplea PIXE. PIXE es un método de fluorescencia de rayos x que puede detectar elementos con números atómicos mayores que el litio pero no puede cuantificar con exactitud elementos con números atómicos bajos incluyendo carbono, nitrógeno y oxígeno. Por lo tanto, con PIXE, sólo se pueden referir cromo y azufre con exactitud de una manera cuantitativa y los valores son para estos dos elementos sólo (por ej., las cantidades relativas no justifican otros elementos de aleación). XPS puede cuantificar elementos de bajo z excepto hidrógeno, pero tiene la sensibilidad de PIXE y muestrea sólo un volumen de muestra muy delgado. Por lo tanto, el contenido en aleación se determina usando XPS después de pulverización repetida de óxidos superficiales y penetración en la región volumétrica del recubrimiento usando un haz de iones argón. Los espectros de XPS se obtienen después y aunque no incluye la probable presencia de hidrógeno, que no puede ser detectado por XPS, el espectro determina eficazmente las cantidades relativas de carbono, nitrógeno, oxígeno y cromo presentes en el material. De los valores obtenidos por XPS y PIXE, el contenido total de cromo, carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre en la aleación puede ser calculado por los expertos en la materia. En la presente descripción, todos los contenidos en azufre indicados para los depósitos son como se determina por PIXE. En la presente descripción, todos los contenidos en carbono, nitrógeno y oxígeno indicados para los depósitos son como se determina por XPS. El contenido en cromo indicado para los depósitos se determina por ambos métodos.

En una realización, el depósito de cromo cristalino de la presente invención está sustancialmente exento de macrogrietas, usando métodos de ensayo estándar. Esto es, en esta realización, bajo métodos de ensayo estándar, no se observan sustancialmente macrogrietas cuando se examinan las muestras del cromo depositado.

En una realización, el depósito de cromo cristalino está sustancialmente exento de formación de macrogrietas después de exposición a temperaturas elevadas durante periodos prolongados. En una realización, el depósito de cromo cristalino no forma macrogrietas cuando se calienta a una temperatura hasta aproximadamente 190°C durante un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas. En una realización, el depósito de cromo cristalino no cambia su estructura cristalina cuando se calienta a una temperatura hasta aproximadamente 190°C. En una realización, el depósito de cromo cristalino no forma macrogrietas cuando se calienta a una temperatura hasta aproximadamente 250°C durante un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas. En una realización, el depósito de cromo cristalino no cambia su estructura cristalina cuando se calienta a una temperatura hasta aproximadamente 250°C. En una realización, el depósito de cromo cristalino no forma macrogrietas cuando se calienta a una temperatura hasta aproximadamente 300°C durante un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas. En una realización, el depósito de cromo cristalino no cambia su estructura cristalina cuando se calienta a una temperatura hasta aproximadamente 300°C.

Así, en una realización, el depósito de cromo cristalino en la que el depósito permanece sustancialmente exento de macroagrietamiento cuando se somete a una temperatura de al menos 190°C durante al menos 3 horas. En otra realización, el depósito permanece sustancialmente exento de macroagrietamiento cuando se somete a una temperatura de al menos 190°C durante al menos 8 horas. En otra realización más, el depósito permanece sustancialmente exento de macroagrietamiento cuando se somete a una temperatura de al menos 190°C durante al menos 12 horas. En una realización, el depósito de cromo cristalino en el que el depósito permanece sustancialmente exento de macroagrietamiento cuando se somete a una temperatura hasta 350°C durante al menos 3 horas. En otra realización, el depósito permanece sustancialmente exento de macroagrietamiento cuando se somete a una temperatura hasta 350°C durante al menos 8 horas. En otra realización más, el depósito permanece sustancialmente exento de macroagrietamiento cuando se somete a una temperatura hasta 350°C durante al menos 12 horas.

En una realización, el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, según la presente invención presenta un parámetro de red cúbica de 2,8895 +/- 0,0025 Angstroms (Å). Se observa que el término "parámetro de red" también se usa a veces como "constante de red". Para los fines de la presente invención, estos términos se consideran sinónimos. Se observa que para cromo cristalino cúbico centrado en el cuerpo, hay un único parámetro de red, puesto que la célula unidad es cúbica. Este parámetro de red se refiere más adecuadamente como un parámetro de red cúbica, puesto que la red cristalina del depósito de cromo cristalino de la presente invención es un cristal cúbico centrado en el cuerpo, pero en la presente memoria se refiere simplemente como el "parámetro de red", entendiéndose que, para el cromo ccc de la presente invención, esto se refiere al parámetro de red cúbica. En una realización, el depósito de cromo cristalino según la presente invención presenta un parámetro de red de 2,8895 Å +/- 0,0020 Å. En otra realización, el depósito de cromo cristalino según la presente invención presenta un parámetro de red de 2,8895 Å +/- 0,0015 Å. En otra realización más, el depósito de cromo cristalino según la presente invención presenta un parámetro de red de 2,8895 Å +/- 0,0010 Å. Se proporcionan algunos ejemplos

específicos en la presente memoria de depósitos de cromo cristalinos con parámetros de red dentro de estos intervalos.

Los parámetros de red indicados en la presente memoria para el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, de la presente invención se miden para el depósito de cromo tal como fue depositado pero estos parámetros de red, en general, no cambian sustancialmente con el recocido. Los presentes autores han medido el parámetro de red en las muestras de depósitos de cromo cristalinos según la presente invención (1) tal como fueron depositados, (2) después de recocido a 350°C durante una hora y enfriamiento a temperatura ambiente, (3) después de un segundo recocido a 450°C y enfriamiento a temperatura ambiente y (4) después de un tercer recocido a 550°C y enfriamiento a temperatura ambiente. No se observa cambio en el parámetro de red en (1)-(4). Los presentes autores en general realizan experimentos de difracción de rayos X ("XRD") *in-situ* en un horno construido en un aparato de XRD fabricado por Anton Parr. Los presentes autores realizan en general no hacer el procedimiento de molienda y limpieza descrito a continuación. Así, en una realización de la presente invención, el parámetro de red del depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, no varía en el recocido a temperaturas hasta 550°C. En otra realización, el parámetro de red del depósito de cromo cristalino, funcional, no varía en el recocido a temperaturas hasta 450°C. En otra realización, el parámetro de red del depósito de cromo cristalino, funcional, no varía en el recocido a temperaturas hasta 350°C.

El cromo cristalino elemental presenta un parámetro de red de 2,8839 Å que ha sido determinado por numerosos expertos e indicado por organizaciones clásicas tales como el Instituto Nacional de Patrones y Tecnología. Una determinación típica usa cromo electrodepositado a partir de sales de ácido crómico de alta pureza como material de referencia (ICD PDF 6-694, de Swanson, et al., Natl. Bur. Stand. (EE.UU.) Orc. 539, V, 20 (1.955)). Este material se tritura después, se lava con ácido, se recuece en hidrógeno y después helio a 1.200°C para permitir crecimiento del grano y disminuir la tensión interna, se enfría cuidadosamente a 100°C por hora a temperatura ambiente en helio, después se mide.

En toda la bibliografía sobre los parámetros de red de cromo hay una sola referencia al parámetro de red que excede de 2,887 Å. Esta referencia es por Sakamoto que indicaba la preparación de electrodepositos de cromo sobre sustratos de latón de disoluciones que presentaban diferentes temperaturas de recubrimiento de 30°C a 75°C y parámetros de red medidos del cromo tal como fue depositado sobre latón sin considerar tensión residual. Los intentos para duplicar los resultados de Sakamoto ignorando la tensión residual han sido infructuosos. Como se discute con más detalle a continuación, cuando los presentes autores midieron el parámetro de red como una función de la temperatura, usando dos instrumentos diferentes, los resultados de acuerdo entre sí y los valores del parámetro de red oscilaron de 2,8812 a 2,883 Å, con una media de 2,8821 Å y una desviación estándar de 0,0006 Å y no mostraron un incremento en el parámetro de red al aumentar la temperatura del baño. Se proporciona discusión adicional de los intentos de los presentes autores para duplicar los resultados de Sakamoto a continuación.

El cromo cristalino electrodepositado de un baño de cromo hexavalente presenta un parámetro de red que oscila de aproximadamente 2,8809 Å a aproximadamente 2,8858 Å.

El cromo tal como fue depositado amorfo, trivalente, electrodepositado, recocido, presenta un parámetro de red que oscila de aproximadamente 2,8818 Å a aproximadamente 2,8852 Å, pero también presenta macrogrietas.

Así, el parámetro de red del depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, según la presente invención es mayor que el parámetro de red de otras formas conocidas de cromo cristalino. Aunque no se desea estar ligados a ninguna teoría, se considera que esta diferencia puede ser debida a la incorporación de los heteroátomos en la aleación, por ej., azufre, nitrógeno, carbono, oxígeno y posiblemente hidrógeno, en la red cristalina del depósito obtenido según la presente invención.

En una realización, el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, según la invención presenta una orientación preferida {111}. Como se observa, el depósito puede presentar, por ej., una orientación preferida (222), que se entiende que está dentro de la descripción y "familia" de la orientación preferida {111}.

En una realización, el depósito de cromo cristalino contiene de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 20% en peso de azufre. En otra realización, el depósito de cromo contiene de aproximadamente 0,07% en peso a aproximadamente 1,4% en peso de azufre. En otra realización, el depósito de cromo contiene de aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 10% en peso de azufre. En otra realización, el depósito de cromo contiene de aproximadamente 1,7% en peso a aproximadamente 4% en peso de azufre. El azufre está presente en el depósito como azufre elemental y puede ser una parte de la red cristalina, es decir, reemplazando y tomando así la posición de un átomo de cromo en la red cristalina o tomando un lugar en las posiciones de los agujeros tetrahédricos u octahédricos y distorsionando la red. En una realización, la fuente de azufre puede ser un compuesto de azufre divalente. A continuación se proporcionan más detalles sobre fuentes ejemplares de azufre.

En una realización, el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, contiene de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de nitrógeno. En otra realización, el depósito contiene de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% en peso de nitrógeno. En otra realización, el depósito contiene aproximadamente 0,4 por ciento en peso de nitrógeno.

En una realización, el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, contiene de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de carbono. En otra realización, el depósito contiene de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% en peso de carbono. En otra realización, el depósito contiene aproximadamente 1,4% en peso de carbono. En una realización, el cristalino contiene una cantidad de carbono menor que la cantidad que hace el depósito amorfo. Esto es, por encima de un cierto nivel, por ej., en una realización, por encima de aproximadamente 10% en peso, el carbono hace el depósito amorfo y por lo tanto lo quita del alcance de la presente invención. Así, el contenido en carbono se debería controlar de manera que no haga el depósito amorfo. El carbono puede estar presente en el depósito como carbono elemental o como carbono de carburo. Si el carbono está presente en el depósito como carbono elemental, puede estar presente como carbono grafitico o como carbono amorfo.

En una realización, el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, contiene de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de oxígeno. En otra realización, el depósito contiene de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% en peso de nitrógeno. En otra realización, el depósito contiene aproximadamente 0,4 por ciento en peso de nitrógeno.

En una realización, el depósito de aleación de cromo funcional, nanogranular, amorfo en XRD, cristalino en TEM, contiene de aproximadamente 0,06% en peso a aproximadamente 1,5% en peso de azufre y en una realización, el depósito cristalino en TEM, amorfo en XRD, contiene de aproximadamente 0,06% en peso a menor que 1% en peso de azufre (por ej., hasta aproximadamente 0,95 o hasta aproximadamente 0,90% en peso de azufre). El depósito cristalino en TEM, amorfo en XRD, en general contiene de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 5% en peso de nitrógeno y de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso de carbono. En una realización, el depósito cristalino en TEM, amorfo en XRD, contiene de aproximadamente 0,05% en peso a menor que 4% en peso de azufre (por ej., hasta aproximadamente 3,9% en peso de azufre), de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 5% en peso de nitrógeno y de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso de carbono.

En una realización, el depósito de aleación de cromo cristalino en XRD, contiene de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 20% en peso de azufre, de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 5% en peso de nitrógeno y de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso de carbono.

En una realización, el depósito amorfo en XRD, cristalino en TEM, de la presente invención presenta tamaño de grano, cuando se mide por área transversal como se describió anteriormente, órdenes de magnitud menores que los observados con depósitos de cromo hexavalente y presenta tamaño de grano sustancialmente menor que se puede obtener con contenidos en azufre superiores. Los depósitos de cromo hexavalente presentan un tamaño de grano o área transversal promedio en el intervalo de aproximadamente 200.000 nm<sup>2</sup> a aproximadamente 800.000 nm<sup>2</sup> y mayores, cuando se determina mediante el programa informático ImageJ.

En una realización, el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, de la presente invención, de promedio, presenta un tamaño de grano o área transversal promedio en el intervalo de aproximadamente 100 nanómetros cuadrados (nm<sup>2</sup>) a aproximadamente 5.000 nm<sup>2</sup>, cuando se determina mediante el programa informático ImageJ. En una realización, el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, de la presente invención, de promedio, presenta un tamaño de grano o área transversal promedio en el intervalo de aproximadamente 300 nanómetros cuadrados (nm<sup>2</sup>) a aproximadamente 4.000 nm<sup>2</sup>, cuando se determina mediante el programa informático ImageJ. En una realización, el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, de la presente invención, de promedio, presenta un tamaño de grano o área transversal promedio en el intervalo de aproximadamente 600 nanómetros cuadrados (nm<sup>2</sup>) a aproximadamente 2.500 nm<sup>2</sup>, cuando se determina mediante el programa informático ImageJ. Se observa que estos son tamaños promedio, y para determinar el promedio, se debería examinar un número adecuado de granos, cuando se determinan fácilmente por el experto en la materia.

En una realización, los granos del depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, de la presente invención, de promedio, presentan una anchura menor que 50 nm y no presentan ejes alargados más de aproximadamente cinco veces (X5) el tamaño de grano, aunque muchos granos pequeños con orientación similar se pueden apilar unos encima de otros. En otras realizaciones, el tamaño de grano es significativamente menor que 50 nm, como se discute a continuación con más detalle. Este apilamiento puede ser debido a la fibra que se ha roto y hecho discontinua, como una cadena de perlas, en vez de continua como es el caso con cromo de disolución hexavalente.

En una realización, el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, de la presente invención, incluye una anchura de grano del cristal de aleación de cromo, promedio, menor que 70 nanómetros (nm). En otra realización, el depósito incluye una anchura de grano del cristal de cromo, promedio, menor que aproximadamente 50 nm. En otra realización, el depósito incluye una anchura de grano del cristal de cromo, promedio, menor que aproximadamente 30 nm. En una realización, el depósito incluye una anchura de grano del cristal de cromo promedio en el intervalo de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 70 nm y en otra realización, en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 nm. En una realización, la anchura de grano de los depósitos de la presente invención son menores que 20 nm y en una realización, la anchura de grano del depósito presenta una

anchura de grano promedio en el intervalo de 5 nm a 20 nm.

El tamaño de grano más pequeño se correlaciona con dureza creciente del depósito de cromo según el efecto Hall-Petch, hasta algún tamaño de grano mínimo según el efecto Hall-Petch inverso. Aunque se sabe que el tamaño de grano más pequeño está relacionado con mayor concentración, el tamaño de grano pequeño que se puede conseguir con la presente invención, junto con las otras características de la presente invención, proporciona un aspecto nuevo adicional a la presente invención.

En una realización de la presente invención, el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, presenta una microdureza en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 Vickers mayor que las durezas Vickers obtenidas para depósitos de cromo procedentes de hexavalente y en una realización, de aproximadamente 100 a aproximadamente 150 Vickers mayor que los depósitos procedentes de hexavalente comparables (mediciones de dureza tomadas con una carga de 25 gramos). Así, en una realización, los depósitos de cromo cristalinos funcionales según la presente invención presentan valores de dureza Vickers, medidos bajo una carga de 25 gramos, en el intervalo de aproximadamente 950 a aproximadamente 1.100 y en otra realización de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 1.050. Dichos valores de dureza son consistentes con el pequeño tamaño de grano observado anteriormente y son mayores que los valores de dureza observados con depósitos de cromo funcionales obtenidos de baños de electrodeposición de cromo hexavalente.

#### **Procedimientos para deposición de aleación de cromo cristalina, funcional, de baños de cromo trivalente.**

Durante el procedimiento de electrodepositar el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, de la presente invención, se aplica la corriente eléctrica a una densidad de corriente de al menos aproximadamente 10 amperios por decímetro cuadrado ( $A/dm^2$ ). En otra realización, la densidad de corriente está en el intervalo de aproximadamente 10  $A/dm^2$  a aproximadamente 200  $A/dm^2$  y en otra realización, la densidad de corriente está en el intervalo de aproximadamente 10  $A/dm^2$  a aproximadamente 100  $A/dm^2$  y en otra realización, la densidad de corriente está en el intervalo de aproximadamente 20  $A/dm^2$  a aproximadamente 70  $A/dm^2$  y en otra realización, la densidad de corriente está en el intervalo de aproximadamente 30  $A/dm^2$  a aproximadamente 60  $A/dm^2$ , durante la electrodeposición del depósito del baño de cromo trivalente según la presente invención.

Durante el procedimiento de electrodepositar el depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, de la presente invención, la corriente eléctrica se puede aplicar al baño usando uno cualquiera o cualquier combinación de dos o más de corriente continua, onda en forma de pulso u onda inversa periódica en forma de pulso.

En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para electrodepositar un depósito de aleación de cromo cristalina, funcional, nanogranular, sobre un sustrato, que incluye proporcionar un baño de electrodeposición, en que el baño se prepara combinando los ingredientes que comprenden cromo trivalente, una fuente de azufre divalente, un ácido carboxílico, una fuente de nitrógeno  $sp^3$  y en que el baño está sustancialmente exento de cromo hexavalente; sumergir un sustrato en el baño de galvanizado y aplicar una corriente eléctrica para electrodepositar un depósito de cromo cristalino funcional sobre el sustrato, en que la aleación incluye cromo, carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre y el depósito es cristalino y nanogranular tal como fue depositado. En una realización, el depósito es cristalino tanto en TEM como en XRD. En una realización, el depósito es cristalino en TEM y es amorfo en XRD. En una realización, el depósito incluye además uno o cualquier combinación de dos o más de (a) una orientación preferida {111}; (b) un área transversal de grano del cristal promedio menor que aproximadamente 500  $nm^2$  y (c) un parámetro de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å.

El contenido de los componentes del depósito de aleación de cromo y las diversas características físicas y las propiedades del depósito obtenido por el procedimiento se describieron anteriormente, con respecto al depósito y no se repiten en la presente por brevedad.

En una realización, la fuente de nitrógeno  $sp^3$  incluye hidróxido de amonio o una sal del mismo, una alquilamina primaria, secundaria o terciaria, en que el grupo alquilo es un alquilo  $C_1-C_6$ , un aminoácido, una hidroxiamina o alcanolaminas polihídricas, en las que los grupos alquilo en la fuente de nitrógeno comprenden grupos alquilo  $C_1-C_6$ . En una realización, la fuente de nitrógeno  $sp^3$  puede ser cloruro de amonio y en otra realización, bromuro de amonio y en otra realización, una combinación de tanto cloruro de amonio como bromuro de amonio.

En una realización, el ácido carboxílico incluye uno o más de ácido fórmico, ácido oxálico, glicina, ácido acético y ácido malónico o una sal de cualquiera de los mismos. El ácido carboxílico proporciona tanto carbono como oxígeno, que se pueden incorporar al depósito de aleación de cromo de la presente invención. Se pueden usar otros ácidos carboxílicos, como se reconocerá.

En una realización, la fuente de azufre divalente comprende uno o una mezcla de dos o más de:

tiomorfolina,

tiodietanol,

L-cisteína,

L-cistina,

sulfuro de alilo,

ácido tiosalicílico,

ácido tiodipropoico,

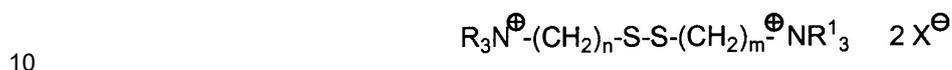
5 ácido 3,3'-ditiopropoico,

hidrocloruro de 3-(3-aminopropildisulfenil)propilamina,

cloruro de [1,3]tiazin-3-io,

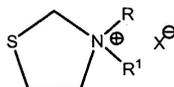
dicloruro de tiazolidin-3-io,

un compuesto referido como una 3-(3-aminoalquildisulfenil)alquilamina con la fórmula:



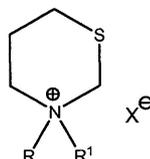
en la que R y R<sup>1</sup> son independientemente H, metilo o etilo y n y m son independientemente 1-4 o

un compuesto referido como un [1,3] tiazin-3-io con la fórmula:



en la que R y R<sup>1</sup> son independientemente H, metilo o etilo o

15 un compuesto referido como un tiazolidin-3-io con la fórmula:



en la que R y R<sup>1</sup> son independientemente H, metilo o etilo y

20 en la que en cada una de las fuentes anteriores de azufre divalente, X puede ser cualquier haluro o un anión distinto de nitrato (-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), que comprende uno o más de: ciano, formiato, citrato, oxalato, acetato, malonato, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-1</sup>, pirofosfato (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-4</sup>), polifosfato (P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>-5</sup>), aniones parciales de los aniones multivalentes anteriores, por ej., HSO<sub>4</sub><sup>-1</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-1</sup>, ácidos alquilsulfónicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ácidos bencenosulfónicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y sulfamato.

En una realización, la fuente de azufre divalente no es sacarina.

En una realización, la fuente de azufre divalente no es tiourea.

25 En una realización, la fuente de azufre divalente está presente en el baño de electrodeposición en una concentración de aproximadamente 0,0001 M a aproximadamente 0,05 M. En una realización, la fuente de azufre divalente está presente en el baño en una concentración suficiente para obtener un depósito que es cristalino tanto en XRD como en TEM. En una realización, la concentración de azufre divalente en el baño que es suficiente para obtener dicho depósito que es cristalino tanto en XRD como en TEM está en el intervalo de aproximadamente 0,01 M a aproximadamente 0,10 M.

30 En otra realización, la fuente de azufre divalente está presente en el baño en una concentración suficiente para obtener un depósito que es amorfo en XRD y cristalino en TEM. En una realización, la concentración de azufre divalente en el baño que es suficiente para obtener dicho depósito que es amorfo en XRD y cristalino en TEM está en el intervalo de aproximadamente 0,0001 M a menor que aproximadamente 0,01 M.

35 En una realización, el baño de electrodeposición presenta un pH en el intervalo de 5 a aproximadamente 6,5. En una realización, el baño de electrodeposición presenta un pH en el intervalo de 5 a aproximadamente 6. En una realización, el baño de electrodeposición presenta un pH de aproximadamente 5,5. A un pH fuera del intervalo

descrito, por ej., a aproximadamente pH 4 y menor y a aproximadamente pH 7 o mayor, los componentes del baño empiezan a precipitar o el baño no funciona como se desea.

5 En una realización, la etapa de aplicar una corriente eléctrica se realiza durante un tiempo suficiente para formar el depósito a un espesor de al menos 3 micrómetros. En una realización, la etapa de aplicar una corriente eléctrica se realiza durante un tiempo suficiente para formar el depósito a un espesor de al menos 10 micrómetros. En una realización, la etapa de aplicar una corriente eléctrica se realiza durante un tiempo suficiente para formar el depósito a un espesor de al menos 15 micrómetros.

10 En una realización, la eficacia catódica oscila de aproximadamente 5% a aproximadamente 80% y en una realización, la eficacia catódica oscila de aproximadamente 10% a aproximadamente 40%, y en otra realización, la eficacia catódica oscila de aproximadamente 20% a aproximadamente 30%.

Estos procedimientos según la invención se pueden llevar a cabo en las condiciones descritas en la presente memoria y según prácticas estándar para electrodeposición de cromo. Así, cualesquiera condiciones no indicadas específicamente en la presente memoria se pueden ajustar para cualquier procedimiento de galvanizado de cromo convencional, siempre que no se aparte del alcance de la presente descripción.

### 15 Baños de electrodeposición de cromo trivalente.

20 En una realización, la presente invención se refiere a un baño de electrodeposición para electrodepositar el depósito de aleación de cromo funcional, cristalino, nanogranular, ya descrito, en que la aleación comprende: cromo, carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre y el baño incluye una disolución acuosa obtenida combinando los ingredientes incluyendo una fuente de cromo trivalente con una concentración de lo mínimo 0,1 molar y estando sustancialmente exento de cromo hexavalente añadido; un ácido carboxílico; una fuente de nitrógeno  $sp^3$ ; una fuente de azufre divalente, en una concentración en el intervalo de aproximadamente 0,0001 M a aproximadamente 0,05 M y en que el baño incluye además un pH en el intervalo de 5 a aproximadamente 6,5; una temperatura de operación en el intervalo de aproximadamente 35°C a aproximadamente 95°C y una fuente de energía eléctrica que se tiene que aplicar entre un ánodo y un cátodo sumergido en el baño de electrodeposición.

25 Este baño es, en general, un baño de galvanizado de cromo trivalente y según la presente invención está sustancialmente exento de cromo hexavalente. En una realización, el baño está exento de cantidades detectables de cromo hexavalente. En los baños de la presente invención, no se añade cromo hexavalente de manera intencionada o a propósito. Es posible que se forme algo de cromo hexavalente como sub-producto o que pueda haber alguna pequeña cantidad de impureza de cromo hexavalente presente, pero esto ni se busca ni se desea. Se pueden tomar medidas adecuadas para evitar dicha formación de cromo hexavalente, como se conoce en la técnica.

30 El cromo trivalente se puede suministrar como cloruro crómico,  $CrCl_3$ , fluoruro crómico,  $CrF_3$ , óxido crómico,  $Cr_2O_3$ , fosfato crómico,  $CrPO_4$  o en una disolución comercialmente disponible tal como disolución de hidroxidocloruro de cromo, disolución de cloruro crómico o disolución de sulfato de cromo, por ej., de McGean Chemical Company o Sentry Reagents. El cromo trivalente también está disponible como sales de sulfato de cromo/sulfato de sodio o potasio, por ej.,  $Cr(OH)SO_4 \cdot Na_2SO_4$ , con frecuencia referidos como crometanos o kromtanos, productos químicos útiles para teñir el cuero y disponibles en compañías tales como Elementis, Lancashire Chemical y Soda Sanayii. Como se observa a continuación, el cromo trivalente también se puede proporcionar como formiato crómico,  $Cr(HCOO)_3$  de Sentry Reagents. Si se proporciona como formiato crómico, esto proporcionaría tanto el cromo trivalente como el ácido carboxílico.

40 La concentración de los iones  $Cr^{+3}$  puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 molar (M) a aproximadamente 5 M. En una realización, el baño de electrodeposición contiene iones  $Cr^{+3}$  en una concentración en el intervalo de aproximadamente 0,1 M a aproximadamente 2 M. Cuanto mayor la concentración de cromo trivalente, mayor la densidad de corriente que se puede aplicar sin que dé como resultado un depósito dendrítico y con posterioridad más rápida la velocidad de la deposición de cromo cristalino que se puede conseguir.

45 En una realización, el baño de electrodeposición contiene una cantidad del compuesto de azufre divalente suficiente para que el depósito de cromo comprenda de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 20% en peso de azufre. En una realización, la concentración del compuesto de azufre divalente en el baño puede oscilar de aproximadamente 0,1 g/l a aproximadamente 25 g/l y en una realización, el compuesto de azufre divalente en el baño puede oscilar de aproximadamente 1 g/l a aproximadamente 5 g/l.

50 El baño de cromo trivalente puede incluir además un ácido carboxílico tal como ácido fórmico o una sal del mismo, tal como uno o más de: formiato de sodio, formiato de potasio, formiato de amonio, formiato de calcio, formiato de magnesio, etc. Otros aditivos orgánicos, incluyendo aminoácidos, tales como glicina y tiocianato también se pueden usar para producir depósitos de cromo cristalinos de cromo trivalente y su uso está dentro del alcance de una realización de esta invención. Como se indicó anteriormente, se pueden usar formiato de cromo (III),  $Cr(HCOO)_3$ , como una fuente de tanto cromo trivalente como formiato. Al pH del baño, el formiato estará presente en una forma para proporcionar ácido fórmico.

En una realización, el baño de electrodeposición contiene una cantidad del ácido carboxílico suficiente para que el

depósito de cromo comprenda una cantidad de carbono menor que la cantidad que hace el depósito de cromo amorfo. En una realización, la concentración del ácido carboxílico en el baño puede oscilar de aproximadamente 0,1 M a aproximadamente 4 M.

5 El baño de cromo trivalente puede incluir además una fuente de nitrógeno, que puede estar en forma de hidróxido de amonio o una sal del mismo o puede ser una alquilamina primaria, secundaria o terciaria, en que el grupo alquilo es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. En una realización, la fuente de nitrógeno es distinta de un compuesto de amonio cuaternario. Además, se pueden usar aminoácidos, hidroxiaminas tales como quadrol y alcanolaminas polihídricas, como la fuente de nitrógeno. En una realización de dichas fuentes de nitrógeno, los aditivos incluyen grupos alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.  
10 En una realización, la fuente de nitrógeno se puede añadir como sal, por ej., una sal de amina tal como una sal de hidrohialuro.

En una realización, el baño de electrodeposición contiene una cantidad de la fuente de nitrógeno suficiente para que el depósito de cromo comprenda de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso de nitrógeno. En una realización, la concentración de la fuente de nitrógeno en el baño puede oscilar de aproximadamente 0,1 M a aproximadamente 6 M.

15 Como se observó anteriormente, el depósito de cromo cristalino puede incluir carbono. La fuente de carbono puede ser, por ejemplo, el compuesto orgánico tal como ácido fórmico o sal de ácido fórmico incluida en el baño. De manera similar, el cromo cristalino puede incluir oxígeno e hidrógeno, que se puede obtener de otros componentes del baño incluyendo electrolisis de agua o también puede proceder del ácido fórmico o sal del mismo o de otros componentes del baño.

20 Además de los átomos de cromo en el depósito de cromo cristalino se pueden depositar de manera conjunta otros metales. Como se entenderá por los expertos en la materia, dichos metales se pueden añadir convenientemente al baño de galvanizado de cromo trivalente como se desee para obtener diversas aleaciones cristalinas de cromo en el depósito. Dichos metales incluyen, pero no se limitan necesariamente a, Re, Cu, Fe, W, Ni, Mn y también pueden incluir, por ejemplo, P (fósforo). De hecho, todos los elementos que se pueden electrodepositar de disolución acuosa, directamente o por inducción, como se describe por Pourbaix (Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria", 1.974, NACE (Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión)) o por Brenner (Brenner, A., "Electrodeposition of Alloys, Vol. I y Vol. II", 1.963, Academic Press, NY) se pueden alear en este procedimiento. En una realización, el metal aleado es distinto de aluminio. Como es conocido en la técnica, los metales que se pueden electrodepositar de disolución acuosa incluyen: Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Fe, In, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rh, Re, Ru, S, Sb, Se, Sn, Te, Ti, W y Zn y los elementos inducibles incluyen B, C y N. Como se entenderá por los expertos en la materia, el metal o átomo depositado de manera conjunta está presente en una cantidad menor que la cantidad de cromo en el depósito y el depósito obtenido de ese modo con frecuencia debería ser cristalino cúbico centrado en el cuerpo, como es el depósito de cromo cristalino de la presente invención obtenido en ausencia de dicho metal o átomo depositado de manera conjunta.

35 El baño de cromo trivalente comprende además un pH de al menos 5 y el pH puede oscilar hasta al menos aproximadamente 6,5. En una realización, el pH del baño de cromo trivalente está en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 6,5 y en otra realización el pH del baño de cromo trivalente está en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 6 y en otra realización, el pH del baño de cromo trivalente es aproximadamente 5,5 y en otra realización, el pH del baño de cromo trivalente está en el intervalo de aproximadamente 5,25 a aproximadamente 5,75.  
40

En una realización, el baño de cromo trivalente se mantiene a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 35°C a aproximadamente 115°C o el punto de ebullición de la disolución, cualquiera que sea menor, durante el procedimiento de electrodepositar el depósito de cromo cristalino de la presente invención. En una realización, la temperatura del baño está en el intervalo de aproximadamente 45°C a aproximadamente 75°C y en otra realización, la temperatura del baño está en el intervalo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 65°C y en una realización, la temperatura del baño se mantiene a aproximadamente 55°C, durante el procedimiento de electrodepositar el depósito de cromo cristalino.  
45

Como se indicó anteriormente, una fuente de azufre divalente se proporciona preferiblemente en el baño de galvanizado de cromo trivalente. Se puede usar una amplia variedad de compuestos que contienen azufre divalente según la presente invención.  
50

En una realización, la fuente de azufre divalente puede ser una cualquiera de las descritas anteriormente con respecto al baño descrito en la realización del procedimiento.

En otra realización, la fuente de azufre divalente puede incluir uno o una mezcla de dos o más de un compuesto con la fórmula (I) general:



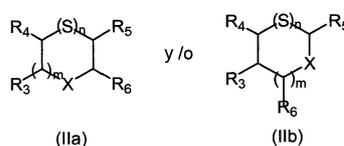
en la que en (I), X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y cada uno de X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> comprende independientemente hidrógeno, halógeno, amino, ciano, nitro, nitroso, azo, alquilcarbonilo, formilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo,

alquilamino, dialquilamino, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, carboxilo (como se usa en la presente memoria, "carboxilo" incluye todas las formas de grupos carboxilo, por ej., ácido carboxílicos, ésteres alquilcarboxílicos y sales carboxílicas), sulfonato, sulfinato, fosfonato, fosfinato, sulfóxido, carbamato, alquilo polietoxilado, alquilo polipropoxilado, hidroxilo, alquilo sustituido con halógeno, alcoxi, éster de alquilsulfato, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquifosfonato o alquifosfinato, en los que los grupos alquilo y alcoxi son C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> tomados juntos pueden formar un enlace de R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup>, formando así un anillo que contiene los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>,

en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> comprende independientemente un enlace sencillo, alquilo, alilo, alqueno, alquinilo, ciclohexilo, anillos aromáticos y heteroaromáticos, alcocarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquilo polietoxilado y polipropoxilado, en la que los grupos alquilo son C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y

en la que n tiene un valor promedio que oscila de 1 a aproximadamente 5.

En una realización, la fuente de azufre divalente puede incluir uno o una mezcla de dos o más de un compuesto con la fórmula (IIa) y/o (IIb) general:



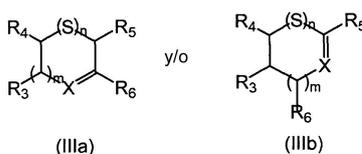
en la que en (IIa) y (IIb), R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> pueden ser iguales o diferentes y comprenden independientemente hidrógeno, halógeno, amino, ciano, nitro, nitroso, azo, alquilcarbonilo, formilo, alcocarbonilo, aminocarbonilo, alquilamino, dialquilamino, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, carboxilo, sulfonato, sulfinato, fosfonato, fosfinato, sulfóxido, carbamato, alquilo polietoxilado, alquilo polipropoxilado, hidroxilo, alquilo sustituido con halógeno, alcoxi, éster de alquilsulfato, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquifosfonato o alquifosfinato, en los que los grupos alquilo y alcoxi son C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

en la que X representa carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre, selenio o telurio y en que m oscila de 0 a aproximadamente 3,

en la que n tiene un valor promedio que oscila de 1 a aproximadamente 5 y

en la que cada una de (IIa) o (IIb) incluye al menos un átomo de azufre divalente.

En una realización, la fuente de azufre divalente puede incluir uno o una mezcla de dos o más de un compuesto con la fórmula general (IIIa) y/o (IIIb):



en la que, en (IIIa) y (IIIb), R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> pueden ser iguales o diferentes y comprenden independientemente hidrógeno, halógeno, amino, ciano, nitro, nitroso, azo, alquilcarbonilo, alquilamino, dialquilamino, formilo, alcocarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, carboxilo, sulfonato, sulfinato, fosfonato, fosfinato, sulfóxido, carbamato, alquilo polietoxilado, alquilo polipropoxilado, hidroxilo, alquilo sustituido con halógeno, alcoxi, éster de alquilsulfato, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquifosfonato o alquifosfinato, en los que los grupos alquilo y alcoxi son C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

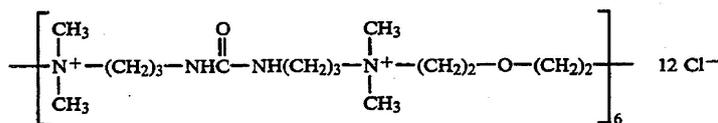
en la que X representa carbono, nitrógeno, azufre, selenio o telurio y en que m oscila de 0 a aproximadamente 3,

en la que n tiene un valor promedio que oscila de 1 a aproximadamente 5 y

en la que cada una de (IIIa) o (IIIb) incluye al menos un átomo de azufre divalente.

En una realización, en cualquiera de los compuestos que contienen azufre anteriores el azufre se puede reemplazar por selenio o telurio. Compuestos de selenio ejemplares incluyen seleno-DL-metionina, seleno-DL-cistina, otras selenidas, R-Se-R', diselenidas, R-Se-Se-R' y selenoles, R-Se-H, donde R y R' pueden ser independientemente un grupo alquilo o arilo con de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, que pueden incluir otros heteroátomos, tales como oxígeno o nitrógeno, similar a los descritos anteriormente para azufre. Compuestos de telurio ejemplares incluyen etoxi y metoxitelururo, Te(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> y Te(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.





Como se entenderá, los sustituyentes usados se deberían seleccionar de manera que los compuestos resultantes sean solubles en los baños de la presente invención.

- 5 Como se indicó anteriormente, en una realización, la fuente de azufre divalente es distinta de sacarina y no se añade sacarina al baño. Como se indicó anteriormente, en una realización, la fuente de azufre divalente es distinta de tiourea y no se añade tiourea al baño.

10 En una realización, los ánodos se pueden aislar del baño. En una realización, los ánodos se pueden aislar por uso de una tela, que puede ser género de punto apretado o tejido suelto. Los tejidos adecuados incluyen los conocidos en la técnica para dicho uso, que incluyen, por ej., algodón y polipropileno, el último disponible en Chautauqua Metal Finishing Supply, Ashville, NY. En otra realización, el ánodo se puede aislar por uso de membranas aniónicas o catiónicas, por ejemplo, tales como membranas de ácido perfluorosulfónico vendidas con los nombres comerciales NAFION® (DuPont), ACIPLEX® (Asahi Kasei), FLEMION® (Asahi Glass) u otras suministradas por Dow o por Membranes International Glen Rock, NJ. En una realización, el ánodo se puede colocar en un compartimento, en que el compartimento se llena con un electrolito ácido, neutro o alcalino que difiere del electrolito volumétrico, por un medio de intercambio iónico tal como una membrana catiónica o aniónica o un puente de sal.

#### Ejemplos comparativos: cromo hexavalente.

En la Tabla 1 se enumeran ejemplos comparativos de diversos electrolitos que contienen ácido crómico hexavalente, acuosos, que producen depósitos de cromo funcionales, se tabulan las propiedades cristalográficas del depósito y la composición elemental se indica basándose en análisis de C, O, H, N y S.

20 **Tabla 1 Electrolitos a base de cromo hexavalente para cromo funcional.**

	H1	H2	H3	H4	H5	H6
CrO <sub>3</sub> (M)	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	8,00
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)		0,026	0,015	0,029		
MgSiF <sub>6</sub> (M)			0,02			
CH <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> Na) <sub>2</sub> (M)				0,015		
KIO <sub>3</sub> (M)					0,016	0,009
HO <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (M)					0,18	
HCl (M)						0,070
H <sub>2</sub> O	a 1 l	a 1 l	a 1 l	a 1 l	a 1 l	a 1 l
Densidad de Corriente (A/dm <sup>2</sup> )	30	20	45	50	50	62
Temperatura, °C	55	55	50	60	55	50
Eficacia catódica, %	2-7	10-15	15-25	20-30	35-40	55-60
Red(es)	CCC	CCC	CCC	CCC	CCC/CS	CCC
Orientación Preferida de grano	Aleatorio	(222) PO	(222) (211) PO	(222) PO	(110) PO	Aleatorio
Parámetro de red depositado	2,883	2,882	2,883	2,881	2,882	2,886

Volumen [C] al %		-	-	0,04	0,06	
Volumen [H] al %		0,055	0,078	0,076	0,068	
Volumen [O <sub>2</sub> ] al %		0,36	0,62	0,84	0,98	
Volumen [S] al %		-	-	0,04	0,12	

La única referencia de la que los presentes autores son conscientes que pretende describir un depósito de cromo cristalino con un parámetro de red tan alto como 2,8880 Å, obtenido de un baño de electrodeposición de cromo hexavalente, es Sakamoto Y., "On the crystal structures and electrolytic conditions of chromium electrodeposits", NIPPON KINZOKU GAKKAISHI - JOURNAL OF THE JAPAN INSTITUTE OF METALS, Vol. 36, N° 5, Mayo 1.972, págs. 450-457 (XP009088028) ("Sakamoto"). Sakamoto pretende obtener un cromo cristalino ccc con un parámetro de red de 2,8880 Å. Este parámetro de red se obtiene supuestamente midiendo la posición del pico del rayo difractado del plano {211} de cromo de tipo ccc tal como fue depositado a 75°C usando una longitud de onda promedio ponderada  $K\alpha\text{Cr}=2,29092\text{Å}$ . Sakamoto indicó el hallazgo de que el parámetro de red (referido por Sakamoto como la constante de red) dependía de la temperatura de la electrolisis, en que se indicó el parámetro de red para aumentar de  $\alpha=2,8809\text{ Å}$  a 2,8880 Å al aumentar la temperatura de la electrolisis de 40°C a 75°C.

A pesar de los esfuerzos repetidos y serios, los presentes autores han podido duplicar los resultados indicados por Sakamoto. Por lo tanto, la descripción de Sakamoto, con respecto al parámetro de red de un cromo cristalino ccc que es 2,8880 Å, es un error y así se debe considerar no permitida. Los presentes autores consideran que posiblemente el error o la discrepancia surgen debido a la tensión en los depósitos, resultando, por ejemplo, de manipulación, doblado, corte u otros efectos posteriores a la electrodeposición. Se sabe que el parámetro de red variará con la temperatura del material. La densidad varía; por lo tanto, el parámetro de red también varía. Sin embargo, no hay evidencia de que los presentes autores sean conscientes de que el parámetro de red para un elemento variará de manera isoterma a menos que otros elementos estén presentes dentro de la red o intersticialmente. Hay una considerable cantidad de datos que muestra que las posiciones del pico de difracción de rayos X observadas varían basándose en la tensión y se considera bastante posible que dicha tensión no se justificara en los experimentos de Sakamoto.

Los presentes autores indican los siguientes intentos repetidos y serios, pero por último sin éxito, para duplicar los resultados indicados por Sakamoto.

Se preparó una disolución de ácido crómico usando 250 g/l de CrO<sub>3</sub> y 2,5 g/l de ácido sulfúrico concentrado. Se empleó un ánodo de plomo. Se usaron muestras de material para pruebas de latón (60:40) como sustratos. Un CPVC jig que enmascaró de manera eficaz los bordes de las muestras de material para pruebas de latón y se expusieron aproximadamente 7x2 cm de latón para mantener las muestras de material para pruebas de latón como cátodo. Las muestras de material para pruebas se conectaron a un rectificador HP sin rizado, capaz de operación a corriente constante hasta 30 amps no excediendo de 25 V de CC. Se aplicó corriente continua, en todos los casos, con una densidad de corriente de 0,6 Amp/cm<sup>2</sup> (60 A/dm<sup>2</sup>). Se realizó recubrimiento a las temperaturas de disolución de 50°C, 60°C, 70°C y 75°C. Se pusieron dos muestras de material para pruebas a cada temperatura de disolución. Se midió el espesor de la primera muestra de material para pruebas y se ajustó el tiempo de recubrimiento para la segunda muestra de material para pruebas para proporcionar un recubrimiento de 22-28 micrómetros de espesor.

Después de recubrimiento, se examinaron las muestras de material para pruebas por difracción por rayos X usando un difractómetro de polvo Bruker D-8 Bragg Brentano provisto de fuente de rayos x k alfa de Cu, un espejo Goebel y rendijas Soller. Se varió la configuración del detector y dos detectores usaron: un detector Vantek® bidimensional multialámbrico y un detector de centelleo de NaI provisto de rendijas Soller. Los datos representativos se presentan en la Fig. 6. Como se muestra por los datos en la Fig. 6, el número, posición e intensidad de reflexiones observadas varían dependiendo de la temperatura de deposición. Todos los depósitos mostrados en la Fig. 6 presentan una fuerte reflexión (222) cerca de 133 grados dos theta pero la mayoría de los depósitos presenta intensidades de pico débiles o insignificantes para la reflexión (211) cerca de 83 grados dos theta. A pesar de esto, Sakamoto elige usar la reflexión (211) para encontrar los parámetros de red indicados. Aunque no segura, esta elección puede sustentar el error aparente en los parámetros de red indicados por Sakamoto.

Las muestras de material para pruebas recubiertas también se midieron con un difractómetro de polvo Scintag X1 provisto de un detector refrigerado con sistema Peltier de estado sólido sensible a la posición. Con el último instrumento se midió el parámetro de red para silicio del material de referencia NIST como 3,57095 Å ± 0,00005 Å (<http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?asil>). Los picos de difracción que se observaron variaron con las muestras obtenidas de disoluciones de diferentes temperaturas aunque en todos los casos se observó una reflexión relativamente intensa (222) cerca de 133° dos theta. Usando la ecuación de Bragg modificada:

$$\text{constante de red} = a = \lambda / [(2\text{sen}(\theta)) * (h^2 + k^2 + l^2)^{0,5}]$$

para diferente hkl observado, donde  $\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}) = 1,54056$ , a es la constante de red y h, k y l son los índices de Miller, aplicados a los picos que estaban claramente presentes, se obtuvieron los datos mostrados en la Fig. 7. Como se muestra en la Fig. 7, los presentes autores midieron los parámetros de red que variaron poco, oscilando de 2,8812 a 2,883 Å, con una media de 2,8821 Å y una desviación estándar de 0,0006 Å, sin tener en cuenta la temperatura de deposición, la configuración del instrumento o el instrumento. A partir de los datos de barrido de XRD es evidente que a todas las temperaturas hay una fuerte reflexión (222) y a 75°C hay una tendencia a la orientación aleatoria llegando a ser más fuertes las reflexiones (110), (200) y (211). Con posterioridad, el dato a 75°C es adecuado para análisis usando el método de los parámetros por extrapolación analítica de Cohen (M. U. Cohen, Rev. Sci. Instrum. 6 (1.935), 68; M. U. Cohen, Rev. Sci. Instrum. 7 (1.936), 155) para sistemas cúbicos y no cúbicos  $\cos^2(\theta)/\text{sen}(\theta)$ . La Fig. 8 es una gráfica que ilustra los valores de los parámetros de red de datos Sargent a 75°C obtenidos por los presentes autores aplicando los métodos descritos por Sakamoto. El dato a 75°C proporciona una constante de red extrapolada de 2,8817 Å, dentro del intervalo de 2,8816 a 2,88185 Å, como se muestra en la Fig. 8.

Así, usando dos instrumentos diferentes, tres configuraciones diferentes de los instrumentos y dos métodos analíticos para determinar la constante de red, no hay evidencia de parámetros de red mayores que aproximadamente 2,8830 Å y no hay evidencia o sugerencia en absoluto de mayores parámetros de red, tales como dentro del intervalo de 2,8895 Å  $\pm$  0,0025 Å, habiéndose producido de un baño con la composición descrita por Sakamoto. Además, el dato obtenido por los presentes autores e indicado en la presente memoria es consistente con el parámetro de red aceptado por organizaciones clásicas tales como el NIST (USA) de 2,8839 Å y los parámetros de red medidos de los presentes autores para cromo hexavalente, como se describió previamente, de 2,8895 Å a 2,8858 Å. Estos datos y los obtenidos por los presentes autores aplicando el procedimiento descrito por Sakamoto se contrastan de manera gráfica, en la Fig. 9. La Fig. 9 es una presentación gráfica de diversos parámetros de red para cromo obtenido tanto de la bibliografía como realizando el método de Sakamoto, que ilustra la consistencia de los datos de los parámetros de red del método de Sakamoto obtenidos por los presentes autores con los parámetros de red conocidos.

#### Ejemplos comparativos: cromo trivalente.

En la Tabla 2 se tabulan ejemplos comparativos de disoluciones del procedimiento de cromo trivalente estimados por el proyecto Ecochrome como la mejor tecnología disponible. El proyecto Ecochrome fue un programa patrocinado por la Unión Europea plurianual (G1RD CT-2002-00718) para encontrar una alternativa de cromo duro de realización eficaz y alta basándose en cromo trivalente (véase, Equipo de Alternativas de Cromo Duro (HCAT, por sus siglas en inglés) Meeting, San Diego, CA, 24-26 de enero de 2.006). Los tres procedimientos revisados en la presente memoria son de Cidetec, un consorcio basado en España; ENSME, un consorcio basado en Francia y Musashi, un consorcio basado en Japón. En esta tabla, donde no se enumera específicamente ninguna fórmula química, se cree que el material está patentado en las presentaciones de las que se obtuvieron estos datos y no está disponible.

**Tabla 2 La mejor tecnología conocida disponible para procedimientos de cromo trivalente funcionales del proyecto Ecochrome.**

	EC1 (Cidetec)	EC2 (ENSME)	EC3 (Musashi)
Cr(III) (M)	0,40	1,19	
CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (M) de Cr(OH) <sub>3</sub> +3HCl			1,13
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (M)			0,67
Ligando 1 (M)	0,60		
Ligando 2 (M)	0,30		
Ligando 3 (M)	0,75		
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (M)	0,75		
Sales conductividad (M)	2,25		
HCO <sub>2</sub> H (M)		0,19	

NH <sub>4</sub> Cl (M)		0,19	2,43
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (M)		0,08	0,42
AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (M)			0,27
Tensioactivo ml/l	0,225	0,2	
pH	2-2,3	~0,1	~0,3
Temp (°C)	45-50	50	50
Densidad de Corriente A/dm <sup>2</sup>	20,00	70,00	40,00
Eficacia catódica	10%	~27%	13%
Estructura recubierta	amorfa	amorfa	amorfa
Orientación Pref.	NA	NA	NA

En los ejemplos comparativos de la Tabla 2, el ejemplo EC3 contiene cloruro de aluminio. Se han descrito otras disoluciones de cromo trivalente que contienen cloruro de aluminio. Suvegh et al. (Journal of Electroanalytical Chemistry 455 (1.998) 69-73) usan un electrolito que comprende [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl.2H<sub>2</sub>O 0,8 M, NH<sub>4</sub>Cl 0,5 M, NaCl 0,5 M, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,15 M, glicina 1 M y AlCl<sub>3</sub> 0,45 M, pH no descrito. Hong et al. (Plating and Surface Finishing, Marzo de 2.001) describen un electrolito que comprende mezclas de ácido carboxílicos, una sal de cromo, ácido bórico, cloruro de potasio y una sal de aluminio, a pH 1-3. Ishida et al. (Journal of the Hard Chromium Platers Association of Japan 17, N° 2, 31 de oct., de 2.002) describen disoluciones que comprenden [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl.2H<sub>2</sub>O 1,126 M, glicina 0,67 M, NH<sub>4</sub>Cl 2,43 M y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0,48 M a las que se añaden cantidades variables de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, de 0,11 a 0,41 M; no se describió el pH. De estas cuatro referencias describiendo cloruro de aluminio en el baño de cromo trivalente, sólo Ishida et al. sostienen que el depósito de cromo es cristalino, afirmando que los depósitos cristalinos acompañan a concentraciones crecientes de AlCl<sub>3</sub>.

En la Tabla 3 se enumeran diversos electrolitos que contienen cromo trivalente ("T") acuosos y un electrolito que contiene cromo trivalente líquido iónico ("IL"), todos los cuales pueden producir depósitos de cromo en exceso de un micrómetro de espesor y se tabulan las propiedades cristalográficas del depósito.

**Tabla 3 Electrolitos a base de cromo trivalente para cromo funcional.**

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	IL1	PM
Cr(OH)SO <sub>4</sub> . Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	0,39	0,39	0,39	0,55	0,39				307
KCl (M)	3,35								74,55
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (M)	1,05								61,84
HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup> (M)	0,62								84,1
CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (M)							1,13	2,26	266,4
Cr(HCO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (M)						0,38			187
CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (C H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> (M)								2,13	139,5
NH <sub>4</sub> CHO <sub>2</sub> (M)		3,72					5,55		63,1
LiCl (M)								2,36	42,4
HCO <sub>2</sub> H (M)			3,52	3,03	3,52	0,82	4,89		46,02
NH <sub>4</sub> OH (M)			5,53	4,19	5,53				35

ES 2 491 517 T3

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)		0,61	0,61			1,18			132,1
NH <sub>4</sub> Cl (M)		0,56	0,56	1,87	0,56	0,56			53,5
NH <sub>4</sub> Br (M)		0,10	0,10	0,51	0,10	0,10	0,10		97,96
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .10 H <sub>2</sub> O (M)		0,034	0,034			0,034			446
KBr (M)	0,042								119
H <sub>2</sub> O	a 1 l	a 1 l	a 1 l	a 1 l	a 1 l	a 1 l	a 1 l	nada	18
pH	0,1-3	0,1-3	0,1-3	0,1-3	0,1-3	0,1-3	0,1-3	NA	
Densidad de Corriente (A/dm <sup>2</sup> )	12,4	20	20	20	20	50	80		
Temp, °C	45	45	45	45	45	45	45	80	
Ef., catódica	25%	15%	15%	15%	15%	30%		~10%	
Red(es) tal como se deposita	Amor.	Amor.	Amor.	Amor.	Amor.	Amor.	NA	CS	
Orientación Pref., Grano deposita do	NA	NA	NA	NA	NA	Pol.	Pol.	Aleat	
Parámetro de red después de recocido 4 h./191°C	2,882	2,884	2,882	2,886	2,883	NA	NA	-	
Aditivos orgánicos pH>4	Amor.	crist.	crist.	crist.	crist.	crist.	crist.	-----	
Orientación Grano después de recocido		(111), aleat							
Electrolito +AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O 0,62 M, pH<3	Amor.	crist.	crist.	crist.	crist.	crist.	crist.		

(En la Tabla 3: "Amor." = amorfo; aleat = aleatorio; pol. = polvo; NA = no aplicable; CS = cúbico simple; crist. = cristalino).

- 5 En la Tabla 4 los diversos depósitos de las Tablas 1, 2 y 3 se comparan usando los métodos de ensayo estándar usados con frecuencia para evaluación de electrodepositos de cromo funcional tal como fueron depositados. De esta tabla se puede observar que los depósitos amorfos y los depósitos que no son CCC (cúbicos centrados en el cuerpo) no aprueban todos los ensayos iniciales necesarios.

**Tabla 4 Comparación de resultados de ensayo en cromo funcional tal como fue depositado de electrolitos en las tablas 1-3.**

Electrolito	Estructura	Orientación	Aspecto	Ensayo Trituración	Macro-grieta después de calentamiento	Dureza Vickers (100 g)	Grietas de muesca?
H1	CCC	aleatorio	pulverulento	suspenso	Sí	--	--
H2	CCC	(222)	lustroso	aprobado	No	900	No
H3	CCC	(222) (211)	lustroso	aprobado	No	950	No
H4	CCC	(222)	lustroso	aprobado	No	950	No
H5	CCC + CS	(222) (110)	lustroso	suspenso	No	900	No
H6	CCC	aleatorio.	lustroso	suspenso	No	960	Sí
EC1	amor.	NA	lustroso	suspenso	Sí	845-1.000	Sí
EC2	amor.	NA	lustroso	suspenso	Sí	1.000	Sí
EC3	amor.	NA	lustroso	suspenso	Sí	--	Sí
T1	amor.	NA	lustroso	suspenso	Sí	1.000	Sí
T2	amor.	NA	lustroso	suspenso	Sí	950	Sí
T3	amor.	NA	lustroso	suspenso	Sí	950	Sí
T4	amor.	NA	lustroso	suspenso	Sí	900	Sí
T5	amor.	NA	lustroso	suspenso	Sí	1.050	No
T6	amor.	NA	lustroso	suspenso	Sí	950	Sí
T7	pulverulento	--	--	--	--	--	--
IL1	CS	aleatorio	Material en forma de partículas negro	suspenso	Sí	--	--

La presente invención: cromo cristalino funcional TEM o TEM+XRD, nanogranular, de baño de cromo trivalente y procedimiento.

- 5 Según requerimientos industriales para sustitución de baños de electrodeposición de cromo hexavalente, los depósitos de baños de electrodeposición de cromo trivalente deben ser cristalinos para ser eficaces y útiles como un depósito de cromo funcional. Se ha encontrado por los presentes autores que se pueden usar ciertos aditivos junto con ajustes en las variables del procedimiento del procedimiento de electrodeposición para obtener un depósito de cromo funcional, deseablemente cristalino, de un baño de cromo trivalente que está sustancialmente exento de cromo hexavalente. Las variables típicas del procedimiento incluyen densidad de corriente, temperatura de la disolución, agitación de la disolución, concentración de aditivos, manipulación de la onda de la corriente aplicada y pH de la disolución. Se pueden usar diversos ensayos para valorar con exactitud la eficacia de un aditivo particular, incluyendo, por ej., difracción de rayos X (XRD) (para estudiar la estructura del depósito de cromo), difracción TEM (para estudiar la estructura del depósito de cromo, incluyendo determinar que el depósito es cristalino en TEM, incluso cuando es amorfo en XRD además de cristalino en XRD), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) (para determinación de aleación de componentes del depósito de cromo, mayor que

aproximadamente 0,2-0,5% en peso), PIXE, (Emisión de rayos X Inducida por Partículas) es una técnica de análisis elemental no destructiva, poderosa, que se puede usar para concentraciones muy bajas de azufre, carbono, nitrógeno y oxígeno en el depósito de aleación de cromo) y microscopía electrónica (para determinación de características físicas o morfológicas tales como agrietamiento) y presencia de estructura nanocristalina.

5 En la técnica anterior, se ha considerado en general y extensamente que la deposición de cromo de baños de cromo trivalente debe tener lugar a valores de pH menores que aproximadamente 2,5. Sin embargo, hay procedimientos de recubrimiento de cromo trivalente aislado, incluyendo procedimientos de recubrimiento con brocha, donde se ha usado el mayor pH de manera diversa, aunque el pH mayor usado en estas disoluciones de recubrimiento con brocha no da como resultado un depósito de cromo cristalino. Por lo tanto, para valorar la eficacia de diversos aditivos, se ensayaron electrolitos de pH alto, estables, así como los electrolitos de pH bajo comúnmente aceptados. Los presentes autores descubrieron que la adición de un compuesto que contiene azufre divalente al baño de cromo trivalente, junto con ciertas combinaciones de otros aditivos, permite la deposición de un depósito de cromo cristalino que es cristalino en TEM sólo o cristalino tanto en TEM como en XRD, tal como fue depositado. El aditivo de azufre divalente se refiere a veces en general como un "aditivo que induce cristalización" o "CIA (por sus siglas en inglés)".

15 **Tabla 5 Aditivos que inducen cristalización de baño de cromo trivalente T2.**

Aditivo que Induce Cristalización	Intervalo de Concentración Añadida	T2 pH 2,5: Cristalino ?	T2 pH 4,2: Cristalino ?
Metionina	0,1; 0,5; 1,0; 1,5 g/l	no	No, sí, sí, na
Cistina	0,1; 0,5; 1,0; 1,5 g/l	no	sí, sí, sí, sí
Tiomorfolina	0,1; 0,5; 1; 1,5; 2; 3 ml/l	no	no, no, sí, sí, sí, sí
ÁcidoTiodipropiónico	0,1; 0,5; 1,0; 1,5 g/l	no	no, sí, sí, sí
Tiodietanol	0,1; 0,5; 1,0; 1,5 g/l	no	no, sí, sí, sí
Cisteína	0,1; 1; 2,0; 3,0 g/l	no	sí, sí, sí, sí,
Sulfuro de Alilo	0,5; 1,0; 1,5 ml/l	no	no, sí, sí, na
Ácido Tiosalicílico	0,5; 1; 1,5	no	sí, sí, sí
ácido ditiopropanoico	3,3'- 1; 2; 5; 10 g/l	no	sí, sí, sí, sí,
Tetrahidrotiofeno	0,5; 1,0; 1,5 ml/l	no	no, sí, sí

A partir de los datos mostrados en la Tabla 5 es evidente que los compuestos que tienen azufre divalente en su estructura inducen cristalización cuando se electrodeposita cromo funcional de una disolución de cromo trivalente, a aproximadamente las concentraciones indicadas y cuando el pH del baño es mayor que aproximadamente 4 o en algunas realizaciones, mayor que 5 o en algunas realizaciones, en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 6, en que los cristales de cromo tienen el parámetro de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å, según la presente invención. En una realización, se pueden usar otros compuestos de azufre divalente en los baños descritos en la presente memoria para electrodepositar cromo cristalino con el parámetro de red de la presente invención. En una realización, los compuestos con azufre, selenio o telurio, cuando se usan como se describe en la presente memoria, también inducen cristalización de cromo. En una realización, los compuestos de selenio y telurio corresponden a los compuestos de azufre ya identificados y como los compuestos de azufre, dan como resultado la electrodeposición de cromo cristalino con un parámetro de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å.

Para ilustrar además la inducción de cristalización, se refieren estudios sobre aditivos que inducen cristalización usando electrolito T3 a pH 5,5 y temperatura 50°C con densidades de corriente de cátodo idénticas de 40 A/dm<sup>2</sup> y tiempos de recubrimiento de treinta minutos usando sustrato de latón en la Tabla 6. Después de que se completa el recubrimiento se examinan las muestras de material para pruebas usando difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X inducida por rayos X para determinación del espesor y fluorescencia de rayos X inducida por electrones con un espectrofotómetro dispersivo de energía para medir el contenido en azufre. La Tabla 6 resume los datos para inducción de azufre a partir de diversos aditivos de azufre divalente y los efectos sobre cristalización de depósito de cromo recubierto para disolución de cromo trivalente y velocidad de recubrimiento. Los datos sugieren que no es sólo la presencia de un compuesto de azufre divalente en la disolución en una concentración que excede de una concentración umbral, sino también que es importante la presencia de azufre en el depósito, así como la combinación con otros componentes del baño, en la inducción de cristalización del depósito de cromo a medida que se deposita.

Tabla 6

Aditivo que Induce Cristalización ("CIA")	Aditivo por l	Cristalino	Espesor (um)	% en peso [S] en depósito
Metionina	0,1 g	no	3,13	2,1
	0,5 g	sí	2,57	4,3
	1,0 g	sí	4,27	3,8
	1,5 g	(insoluble)	7,17	2,6
Cistina	0,1 g	sí	1,62	3,9
	0,5 g	sí	0,75	7,1
	1,0 g	sí	1,39	9,3
	1,5 g	sí	0,25	8,6
Tiomorfolina	0,1 ml	no	6,87	1,7
	0,5 ml	no	11,82	3,9
	1 ml	sí	7,7	5,9
	1,5 ml	sí	2,68	6,7
	2 ml	sí	4,56	7,8
	3 ml	sí	6,35	7,1
ÁcidoTiodipropiónico	0,1 g	no	6,73	1
	0,5 g	sí	4,83	3,5
	1,0 g	sí	8,11	1,8
	1,5 g	sí	8,2	3,1
Tiodietanol	0,1 ml	no	4,88	0,8
	0,5 ml	sí	5,35	4
	1,0 ml	sí	6,39	4
	1,5 ml	sí	3,86	4,9
Cisteína	0,1 g	sí	2,08	5,1
	1,0 g	sí	1,3	7,5
	2,0 g	sí	0,35	8,3
	3,0 g	sí	0,92	9,7
Sulfuro de Alilo (oleoso)	0,1 ml	no	6,39	1,3
	0,5 ml	sí	4,06	3,4
	1,0 ml	sí	1,33	4,9
	1,5 ml	(insoluble)	5,03	2,6

ES 2 491 517 T3

Ácido Tiosalicílico	0,5 g	sí	2,09	5,8
	1,0 g	sí	0,52	5,5
	1,5 g	sí	0,33	7,2
	1,5 g	sí	0,33	7,2
ácido 3,3'-ditiodipropanoico	1 g	sí	7,5	5,9
	2 g	sí	6	6,1
	5 g	sí	4	6
	10 g	sí	1	6,2
3,3-APDSP*	3 g	sí	2,03	9,47
	5 g	sí	1,56	15,06
cloruro de [1,3]tiazin-3-io	1 g	sí	4,30	6,28
	2 g	sí	4,32	7,79
	5 g	sí	4,74	9,79
Dicloruro de tiazolidin-3-io	1 g	sí	4,34	7,14
	2 g	sí	4,07	7,74
	5 g	sí	2,99	8,49

(contenido en S determinado por EDS)

("(insoluble)" significa que el aditivo estaba saturado a la concentración dada)

\* 3,3-APDSP = hidrocloreto de 3-(3-aminopropildisulfanil)propilamina

5 La siguiente Tabla 7 proporciona datos adicionales que se refieren a baños de electrorecubrimiento de cromo trivalente según la presente invención, incluyendo formulaciones representativas para producción de cromo cristalino tal como fue depositado de baños que contienen, entre otros, cromo trivalente.

**Tabla 7**

Procedimiento	Electrolito	Aditivo	pH-°C-A/dm <sup>2</sup>	Eficacia Cátodo	orientación preferida	H <sub>v</sub>	[C]	[S]	[N]]
P1	T2	4 ml/l tio-morfolina	5,5-50-40	5-10%	(222)	900-980	3,3	1,57	0,6
P2	T2	3 ml/l tio-dietanol	5,5-50-40	10%	Aleatorio y (222)	-	3,0	1,4	0,6
P3	T2	1 g/l L-cisteína	5,5-50-40	5%	Aleatorio y (222)	-			
P4	T5	4 ml/l tio-morfolina	5,5-50-40	5-10%	(222)	900-980			
P5	T5	3 ml/l tio-dietanol	5,5-50-40	10%	Aleatorio y (222)	-			
P6	T5	1 g/l l-cisteína	5,5-50-40	5%	Aleatorio y (222)	-			
P7	T5	4 ml/l tio-morfolina	5,5-50-40	15%	(222)	900-980			

P8	T5	3 ml/l tio-dietanol	5,5-50-40	10-12%	Aleatorio y (222)	-			
P9	T5	1 g/l L-cisteína	5,5-50-40	7-9%	Aleatorio y (222)	-			
P10	T5	2 g/l ácido tiosalicílico	5,5-50-40	10-12%	(222)	940-975	5,5	1,8	1,3
P11	T5	2 g/l ácido 3,3'-ditiiodipropanoico	5,5-50-40	12-15%	(222)	930-980	4,9	2,1	1,1
P12	T5	3 g/l 3,3-APDSP*	5,5-50-40	12-15%	(222)				
P13	T5	2 g/l Cl [1,3]tiazin-3-io	5,5-50-40	12-15%	(222)				
P14	T5	2 g/l 2Cl Tiazolidin-3-io	5,5-50-40	12-15%	(222)				

\*3,3-APDSP = hidrocloreuro de 3-(3-aminopropildisulfanil)propilamina

A pesar de la dureza, las concentraciones de C, S y N no están disponibles aún para los ejemplos de electrolito T5 P12, P13 y P14, puesto que los depósitos son claramente cristalinos tal como fueron depositados, se considera que estos datos se encuentran dentro de los intervalos descritos en la presente memoria para cada uno de estos parámetros.

5

Los ejemplos anteriores se preparan con corriente continua y sin el uso de ondas catódicas complejas tales como recubrimiento de pulso o de pulso inverso periódico, aunque dichas variaciones en la corriente eléctrica aplicada se encuentran dentro del alcance de la presente invención. Todos los ejemplos en la Tabla 7 que son cristalinos presentan una constante de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å, tal como fueron depositados.

10 Cuando los depósitos de los procedimientos P12, P13 y P14 se toman para análisis TEM, se obtienen resultados consistentes con un depósito de cromo cristalino con tamaño de grano muy pequeño. Se extrajo una lámina de 10-30 nm delgada aproximadamente 200 x 400 nm de tamaño del depósito usando un método de extracción de haz de iones focalizado y se soldó a una rejilla para TEM. Se examinó después la lámina con un TEM de emisión de campo de 300 kV por formación de imágenes de red de alta resolución, iluminación de campo oscuro y de campo luminoso y por difracción electrónica de haz convergente (CBED, por sus siglas en inglés). Se observan diversos patrones de 15 CBED consistentes con depósitos cristalinos, pero regiones con granos que se orientan en diferentes direcciones perpendiculares al haz de TEM. Las imágenes de alta resolución obtenidas, tales como la mostrada en la Fig 14, muestran regiones con distintos patrones de red en la escala de 5-20 nm. La TEM de campo oscuro, tal como la mostrada en la Fig. 11, muestra los granos apilados unos encima de otros con contraste similar que sugiere que se rompe una fibra orientada al campo durante el crecimiento creando una serie de granos casi simétricos, pequeños, 20 en el intervalo de tamaño de 5-20 nm. Así, el tamaño de grano de los depósitos de cromo cristalinos en estas realizaciones de la presente invención es bastante pequeño y es sustancialmente menor que el tamaño de grano obtenido de baños de cromo hexavalente y procedimientos. En una realización, el tamaño de grano de los depósitos de cromo cristalinos de la presente invención presenta un tamaño promedio de grano promedio menor que 20 nm y 25 en una realización, el tamaño de grano de los depósitos de cromo cristalinos de la presente invención presenta un tamaño promedio de grano en el intervalo de 5 nm a 20 nm.

Las Figs. 11-13 son fotomicrografías de TEM de campo oscuro de una lámina transversal de depósitos de cromo según la presente invención y depósito de cromo convencional de un baño de cromo hexavalente. La flecha superpuesta en cada una de las Figs. 11-13 muestra la dirección hacia la interfase de la superficie. La Fig. 11, como se indicó anteriormente, es una TEM de campo oscuro de un depósito de aleación de cromo cristalino en TEM, amorfo en XRD, nanogranular, según una realización de la presente invención. El grano del cristal de aleación de cromo mostrado en la Fig. 11 tiene un área transversal aproximada de 332 nm<sup>2</sup>, estimada usando el programa informático ImageJ. La Fig. 12 es una TEM de campo oscuro de un depósito de aleación de cromo cristalino nanogranular tanto en TEM como en XRD. El grano del cristal de aleación de cromo mostrado en la Fig. 12 tiene un 35 área transversal aproximada de 20.600 nm<sup>2</sup>, estimada usando el programa informático ImageJ. La Fig. 13 es una TEM de campo oscuro de un depósito de cromo cristalino en XRD de un procedimiento hexavalente. El grano cristalino de cromo más próximo a la flecha mostrada en la Fig. 13 tiene un área transversal aproximada de 138.860 nm<sup>2</sup>, estimado usando el programa informático ImageJ, aunque parece que este grano se extiende fuera del intervalo de la imagen y así es probable que tenga un área transversal considerablemente mayor. Se indica que

cada una de las **Figs. 11-13** está a una escala diferente, apropiada al tamaño de grano representado en la respectiva TEM de campo oscuro.

En un ejemplo más de la utilidad de esta invención se realizan deposiciones de pulso usando ondas de pulso simples generadas con un galvanostato Princeton Applied Research Modelo 273A provisto de una interfase reforzadora de la energía y un suministro de energía Kepco bipolar +/-10A, usando el procedimiento P1, con y sin tiomorfolina. Las ondas de pulso son ondas cuadradas, ciclo de servicio del 50%, con suficiente corriente para producir una densidad de corriente total de 40 A/dm<sup>2</sup>. Las frecuencias empleadas son 0,5 Hz, 5 Hz, 50 Hz y 500 Hz. A todas las frecuencias los depósitos del procedimiento P1 sin tiomorfolina son amorfos mientras los depósitos del procedimiento P1 con tiomorfolina son cristalinos tal como se depositaron.

En un ejemplo más de la utilidad de esta invención se realizan deposiciones de pulsos usando ondas de pulso simples generadas con un galvanostato Princeton Applied Research Modelo 273A provisto de una interfase reforzadora de energía y un suministro de energía Kepco bipolar +/-10 A, usando el procedimiento P1, con y sin tiomorfolina. Las ondas de pulso son ondas cuadradas, ciclo de servicio del 50%, con suficiente corriente para producir una densidad de corriente total de 40 A/dm<sup>2</sup>. Las frecuencias empleadas son 0,5 Hz, 5 Hz, 50 Hz y 500 Hz. A todas las frecuencias los depósitos del procedimiento P1 sin tiomorfolina son amorfos mientras los depósitos del procedimiento P1 con tiomorfolina son cristalinos tal como se depositaron y tienen una constante de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å.

De manera similar, se ensaya el electrolito T5 con y sin ácido tiosalicílico en una concentración de 2 g/l usando una serie de ondas de pulso con intervalos de corriente de 66-109 A/dm<sup>2</sup> con duraciones del pulso de 0,4 a 200 ms y duraciones del reposo de 0,1 a 1 ms incluyendo ondas inversas periódicas con corriente inversa de 38-55 A/dm<sup>2</sup> y duraciones de 0,1 a 2 ms. En todos los casos, sin ácido tiosalicílico el depósito es amorfo, con ácido tiosalicílico el depósito es cristalino y tiene una constante de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å.

En una realización, los depósitos de cromo cristalinos son homogéneos, sin la inclusión deliberada de partículas y tienen una constante de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å. Por ejemplo, se pueden usar partículas de alúmina, Teflón, carburo de silicio, carburo de tungsteno, nitruro de titanio, etc. con la presente invención para formar depósitos de cromo cristalinos incluyendo dichas partículas dentro del depósito. El uso de dichas partículas con la presente invención se realiza sustancialmente de la misma manera como se conoce de los procedimientos de la técnica anterior.

Los ejemplos anteriores usan ánodos de titanio platinizado. Sin embargo, la invención no está limitada de ningún modo al uso de dichos ánodos. En una realización, se puede usar un ánodo de grafito como un ánodo insoluble. En otra realización, se pueden usar ánodos de cromo o ferrocromo solubles. En otra realización, se emplea un ánodo de iridio.

En una realización, ejemplificada por algunos de los datos mostrados en la siguiente Tabla 8 para algunas realizaciones ejemplares de la presente invención, la presente invención se refiere a un depósito de cromo que es cristalino cuando se determina por microscopía de transmisión electrónica (TEM) pero que es amorfo cuando se determina por difracción por rayos X usando una fuente K alfa del cobre (K  $\alpha$  del Cu) (XRD). En una realización, cuando el contenido en azufre del depósito de cromo está en el intervalo de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, el depósito de cromo según esta realización es cristalino en TEM y amorfo en XRD. En una realización, el contenido en azufre del depósito de cromo está en el intervalo de aproximadamente 0,06% en peso a aproximadamente 1% en peso. En una realización, el contenido en azufre del depósito de cromo está en el intervalo de aproximadamente 0,06% en peso a menor que 1% en peso, por ej., hasta aproximadamente 0,9% en peso o hasta aproximadamente 0,95% en peso o hasta aproximadamente 0,98% en peso.

Como indicación de la significación del contenido en azufre, incluso tan baja como 0,06% en peso, cuando está presente cero azufre en el depósito, el depósito es amorfo en TEM así como amorfo en XRD. En una realización, el depósito de cero azufre se obtiene preparando un baño de galvanizado que contiene todos los ingredientes descritos en la presente memoria excepto la fuente de azufre divalente y recubrimiento de un depósito de cromo del baño. Debido a que la cantidad de azufre en el depósito de cromo según la invención es tan baja, este método se usó para obtener dicho depósito.

Además, en una realización, el depósito de cromo cristalino en SEM, amorfo en XRD, con el contenido en azufre anterior presenta resultados del ensayo de desgaste Taber mejorado significativamente, según el método de ensayo de ASTM G195-08.

La **Fig. 18** es una gráfica que compara datos de desgaste Taber para diversos depósitos de cromo, incluyendo tanto depósitos convencionales de cromo como un depósito de cromo según la presente invención. Los datos que subyacen la gráfica en la **Fig. 18** se muestran en lo siguiente, en que se indica el índice de desgaste Taber como miligramos perdidos por 1.000 ciclos bajo una carga de 1 kg:

Muestra	Índice de desgaste Taber	bajo al 95%	alto al 95%
romo de cromo amorfo	1,7	1,35	2,05
hexavalente de cromo	15	14	16
cristalino en XRD, trivalente, de azufre al 6,5% en peso, trivalente	7,3	6,72	7,88
aleación de cromo amorfa en XRD, cristalina en TEM de azufre <0,5% en peso, trivalente.	2,2	1,8	2,5

5 Como se muestra en la **Fig. 18** y en los datos anteriores, los resultados del ensayo de desgaste Taber para una realización de la presente invención en que el depósito de aleación de cromo amorfo en XRD, cristalino en TEM, nanogranular, contiene menos de 0,5% en peso de azufre se comparan de manera bastante favorable con los resultados del ensayo de desgaste Taber para un depósito de cromo convencional obtenido de un procedimiento de cromo hexavalente. Además, como se muestra en la **Fig. 18**, los resultados del ensayo de desgaste Taber para una realización de la presente invención en que el depósito de aleación de cromo amorfo en XRD, cristalino en TEM, nanogranular, contiene menos de 0,5% en peso de azufre se compara de una manera muy favorable con los resultados del ensayo de desgaste Taber para un depósito de cromo cristalino en XRD que contiene aproximadamente 6,5% en peso de azufre, que no es nanogranular. Como se muestra en la **Fig. 18**, los resultados del ensayo de desgaste Taber para una realización de la presente invención en que el depósito de aleación de cromo amorfo en XRD, cristalino en TEM, nanogranular, contiene menos de 0,5% en peso de azufre se comparan de una manera muy favorable con los resultados del ensayo de desgaste Taber para un depósito de cromo amorfo en TEM y XRD de un procedimiento de cromo trivalente convencional (uno no según la presente invención).

15 Además, en una realización, el depósito de cromo cristalino en SEM, amorfo en XRD, con el contenido en azufre anterior presenta dureza Vickers significativamente mejorada cuando se ensaya según el método de ensayo de ASTM E92-82(2003)e2 Método de ensayo Clásico para Dureza Vickers de Materiales Metálicos.

20 El dato en la **Tabla 8** se proporciona como ejemplos de la presente invención y no está destinado a limitar el alcance de la invención, sino más bien se proporciona para permitir a los expertos en la materia entender y apreciar mejor la invención.

#### Experimental:

Se prepara un baño de electrodeposición a pH alto según una realización de la presente invención combinando los siguientes ingredientes:

CIA (ácido 3,3'-ditiodipropanoico)	3 g/l (inicial)
ión Cr <sup>+3</sup>	20 g/l (como Cr(OH)SO <sub>4</sub> .Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 118,5 g/l)
ácido fórmico al 90%	180 ml/l
NH <sub>4</sub> Cl	30 g/l
NH <sub>4</sub> Br	10 g/l
pH	5,5

25 Se prepara una serie de muestras de material para pruebas de acero por electrodeposición del baño ya descrito, que contiene inicialmente 4,5 g/l de CIA. Se prepara un baño de electrodeposición de control de la misma manera pero sin CIA. Por galvanizado de manera continua de la disolución, vigilando la cantidad de azufre en el depósito, que disminuye gradualmente con el funcionamiento continuado de la electrolisis y comparando las propiedades de los depósitos obtenidos en las muestras de material para pruebas, se pueden comparar las propiedades del depósito como una función del contenido en azufre. El procedimiento empieza con todas las muestras de material para pruebas en el baño de electrodeposición y se retiran muestras de material para pruebas en los instantes indicados por Ah/l, cuando el baño opera a una densidad de corriente de 30-40 A/dm<sup>2</sup>. (Este es un intervalo de densidad de corriente ejemplar y se pueden usar otras densidades de corriente adecuadas, con ajustes apropiados como se conoce en la técnica).

La composición y las propiedades del depósito se miden usando los siguientes métodos:

- La correlación entre azufre en el depósito y pequeñas cantidades de CIA se puede usar para estimar la cantidad de CIA en los baños que producen depósitos de cromo amorfos en XRD, cristalinos en TEM, nanogranulares. La velocidad de consumo del CIA está en el intervalo aproximado de 0,11 g/AH (estimado de un baño de escoria de 1 l) a 0,16 g/AH (estimado de un baño de escoria de 400 l). La ecuación de correlación entre CIA en disolución y el contenido en azufre en el depósito, para menos de 2% en peso de azufre en el depósito, es  $[S] (\% \text{ en peso}) \cong 15,5 [CIA](g/l)$ , donde  $[S]$  es el contenido en azufre en el depósito y  $[CIA]$  es la concentración del CIA en el baño de electrodeposición.
- La determinación de la concentración del CIA se puede llevar a cabo por uso de polarografía de desprendimiento diferencial de pulsos con un Electrodo de Gota de Mercurio Suspendida (HMDE, por sus siglas en inglés). Las condiciones para el análisis son como sigue:
- tiempo de purga: 300 s (con Nitrógeno);
  - Potencial de acondicionamiento: 0;
  - Tiempo de acondicionamiento: 10 s;
  - Tiempo de deposición: 120 s;
  - Potencial de deposición: 0;
  - Potencial inicial: 0;
  - Potencial final: - 0,8 V o -1,5 V;
  - Velocidad de barrido: 2 mV/s;
  - Altura del pulso: 50 mV.
- Se miden azufre y cromo en el depósito por seis métodos de fluorescencia de rayos x usando las líneas de emisión de rayos x k del S y k del Cr: (1) Fluorescencia de rayos x inducida por electrones (15 kV) (XRF); (2) Espectroscopía dispersiva de energía (EDS EDAX®) en un microscopio electrónico de barrido LEO (SEM); (3) XRF inducida por rayos X (40 kV) en un entorno de no vacío con una XRF de Phillips; (4) XRF inducida por electrones (15 kV) usando un detector de deriva de silicio Bruker Quantax (SDD, por sus siglas en inglés) EDS con un SEM; (5) XRF inducida por radiación de una fuente de isótopos radioactivos y (6) XRF inducida por partículas (protón) (PIXE) con excitación de 1,2 MeV usando un peletrón tándem NEC.
- La rugosidad de la superficie se determina usando dos métodos: (1) Perfilometría Stylus con un perfilómetro Mitotoyo SurfTest 501 y (2) perfilómetro no de contacto usando una microscopía confocal de barrido con láser Olympus (LSCM, por sus siglas en inglés) con radiación láser de 405 nm y se puede obtener posterior análisis de datos usando el programa informático de análisis de la imagen ImageJ de Diversa estadística NIH, incluyendo  $R_a$  y  $R_q$ , las desviaciones aritmética y de la raíz cuadrada media de rugosidad, respectivamente, y  $SA/IA$ , el área superficial estimada a área de la imagen. Los métodos definidos por ASME Y14.36M-1996 e ISO 1302:2001 se pueden usar para definir la estadística de la rugosidad.
- Se estiman carbono, oxígeno, cromo y azufre en el depósito volumétrico usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) con una XPS PHI VersaProbe utilizando una fuente de rayos x de aluminio monocromada después de pulverización de iones argón a profundidades de aproximadamente 500 a 1.000 nm.
- La cristalinidad XRD se determina con un difractor Bruker D8 utilizando fuente de rayos x  $K \alpha$  del Cu. Se examina el patrón de XRD y se determina que es representativo de un material cristalino cuando se observan picos bruscos a ángulos de difracción que equiparan los de patrones de referencia de cromo clásicos.
- Se determina la cristalinidad TEM y el área de grano transversal usando un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo de 300 keV Phillips/FEI Tecnai F-30 (TEM). Se pueden preparar láminas de aproximadamente  $20 \times 8 \times 0,2$  micrómetros para el TEM con un haz de iones enfocado de emisión de campo Nanolab de doble haz FEI (FIB) provisto de un micromanipulador Kleindeik u Omniprobe. Se determina el área transversal examinando fotomicrografías de campo oscuro y utilizando el programa informático de procesamiento de imágenes ImageJ para estimar el área transversal como una medida del tamaño de grano.
- La microdureza se determina preparando secciones cruzadas metalográficas y usando una máquina para ensayos de dureza Vickers/Knoop Struers/Duramin, como en ASTM D-1474.
- La nanodureza y el módulo reducido se determinan usando microscopio de fuerza atómica Veeco DI 3100 provisto de un nanoindentador Hysitron. El dato obtenido se expresa como nanodureza perpendicular a la superficie y módulo reducido. El instrumento de nanoindentación obtiene datos referidos al módulo (E) y la relación de Poisson ( $\nu$ ) ya que se relacionan con un módulo reducido ( $E_r$ ) basándose en Oliver y Pharr y con frecuencia representado como:

$$1/E_r = (1-u_i^2)/E_i + (1-u_s^2)/E_s$$

5 donde los subíndices describen la indentación y el material de muestra y se determina de manera experimental de la rigidez del material obtenido por descarga durante la indentación. La determinación de nanodureza se realiza según el procedimiento descrito en un artículo: Pharr, G. M., "Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation", Mat. Sci. Eng. A 253 (1-2), 151-159 (1.998).

Se determinan las velocidades de desgaste usando una máquina de ensayos de abrasión Taber y paneles de ensayo Taber. Las velocidades de desgaste expresan la cantidad de material erosionada en ciclos repetidos por una rueda abrasiva bajo carga, según ASTM G195-08.

Las velocidades de deposición se determinan por ganancia de masa de las partes recubiertas.

Tabla 8

Panel	Ah/I	[S] % en peso EDS	[S] % en peso PIXE	[CIA] g/l por polarografía DP	XRD crist. ? 1= sí 0=no	TEM crist. ? 1= sí 0=no	Velocidad depos.(um/h. @ 4Amp/cm <sup>2</sup> )	Desgaste Taber (mg/100 0 ciclos)	Área transversal grano aprox. (nm <sup>2</sup> )	H GPa)	Er (GPa)	Rq (μm)	SA/IA
1	0,00	6,1	6,10%	3,3	1,00								
5	1,32	6,5			1,00								
9	2,64	6,1	5,98%	3,3	1,00								
13	3,96	5,97			1,00								
17	5,28		5,78%	2,2	1,00	1,00	5,00	7,00	20000,00	5,8	110	1,8	111,76%
21	6,61				1,00								
25	7,93		5,27%		1,00								
29	9,25			2	1,00								
33	10,57	5,85	4,81%		1,00								
37	11,89	5,9		1,8	1,00								
41	13,21	5,8	4,11%		1,00	1,00	7,00	5,00		6,4	119	1,79	109,35%
45	14,53	5,35			1,00								
49	15,85	4,68		1,2	1,00								
53	17,17	3,93			1,00								
57	18,49	2,8	2,43%	0,4	1,00	1,00	10,00			15,8	128	1,4	102,48%
61	19,82	1,57			0,00								
65	21,14	1,49	1,40%		0,00	1,00	20,00	2,00		17,5	140	1	99,23%
69	22,46	0,43		0,01	0,00								
73	23,78	0,28			0,00								
77	25,10		0,14%		0,00	1,00	25,00	3,00		18	175	0,97	99,61%
81	26,42				0,00								
85	27,74				0,00								
89	29,06		0,19%		0,00	1,00	28,00	2,00	250,00	17,8	170	0,95	100,16%
93	30,38		0,14%		0,00								
97	31,70		0,09%		0,00								
101	33,03		0,06%		0,00								
105	34,35		0,06%		0,00								
106			0,0	control -ninguno	0,00	0,00	35,00						

Para producir un depósito amorfo en XRD, cristalino en TEM, el baño de galvanizado contiene una fuente de azufre divalente. Esta fuente de azufre divalente se puede referir como el CIA. En una realización, el CIA está presente en una concentración suficiente para depositarse de manera conjunta de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 2,5% en peso de azufre, considerando sólo S y Cr en el depósito (como por análisis XPS). En una realización, el CIA está presente en una concentración suficiente para depositarse de manera conjunta de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 1,4% en peso de azufre. En una realización, el CIA está presente en una concentración suficiente para depositarse de manera conjunta de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 0,28% en peso de azufre. Sin el CIA, el depósito no es cristalino en TEM (y no es cristalino en XRD), incluso aunque está presente azufre de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) en el baño.

5 En una realización, el depósito de aleación de cromo funcional nanogranular amorfo en XRD, cristalino en TEM obtiene dureza Vickers significativamente mejorada cuando se compara con realizaciones en que el depósito de aleación de cromo cristalino es tanto cristalino en XRD como cristalino en TEM y el depósito contiene un contenido en azufre superior. La siguiente Tabla 9 muestra datos de dureza Vickers, que incluyen desviación estándar e intervalos de confianza del 95% para paneles seleccionados de los mostrados anteriormente en la Tabla 8.

15 **Tabla 9**

Panel	contenido [S] (% en peso)	Cristalino ?	Dureza	Desviación estándar	Confianza del 95%
41	4,11 (PIXE)	XRD, TEM	585	17	10
49	4,68 (EDS)	XRD, TEM	642	36	22
57	2,43 PIXE	XRD, TEM	667	41	25
65	1,40 (PIXE)	TEM sólo	743	20	12
73	0,28 (EDS)	TEM sólo	807	21	13
101	0,06 (PIXE)	TEM sólo	828	22	14

Como es evidente de los datos mostrados en las Tablas 8 y 9, la dureza Vickers para los paneles 65, 73 y 101, en que el depósito de aleación de cromo funcional nanogranular es cristalino en TEM y amorfo en XRD es considerablemente mayor para los paneles 41, 49 y 57, en que el depósito de aleación de cromo funcional nanogranular es tanto cristalino en TEM como cristalino en XRD.

20

La siguiente **Tabla 10** muestra el contenido en cromo, carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre de seis muestras representativas de material para pruebas de las enumeradas en la **Tabla 8**.

**Tabla 10**

Elemento	Muestra de material para pruebas 17,% en peso	Muestra de material para pruebas 41,% en peso	Muestra de material para pruebas 57,% en peso	Muestra de material para pruebas 65,% en peso	Muestra de material para pruebas 77,% en peso	Muestra de material para pruebas 89,% en peso
<b>Cr</b>	93,98	94,02	94,50	90,64	88,23	88,69
<b>C</b>	0,84	0,74	1,52	4,47	6,04	6,34
<b>O</b>	1,87	2,11	2,37	3,48	4,78	4,04
<b>N</b>	0,65	0,68	0,15	0,33	0,57	0,32
<b>S</b>	2,66	2,45	1,45	1,07	0,25	0,32

La **Fig. 1** incluye cuatro patrones de difracción de rayos X ( $k\alpha$  del Cu) de depósitos de cromo, etiquetados (a), (b), (c) y (d). El patrón de difracción de rayos X etiquetado (a) es de un depósito de cromo amorfo de un procedimiento y baño de cromo trivalente de la técnica anterior y muestra el típico patrón para un depósito de cromo amorfo. El patrón de difracción de rayos X etiquetado (b) es de una aleación de cromo funcional nanogranular amorfa en XRD, cristalina en TEM, depositada según una realización de la presente invención. El patrón (b) muestra sólo que el depósito es amorfo en XRD, puesto que los rayos X de  $k\alpha$  del Cu no pueden discernir la cristalinidad nanogranular de este depósito, que está presente claramente como se muestra por el patrón de difracción TEM, tales como el mostrado en la **Fig. 15**. El patrón de difracción de rayos X etiquetado (c) es de una aleación de cromo funcional nanogranular cristalino en XRD, cristalino en TEM, depositada según otra realización de la presente invención. El patrón (c) muestra que la cristalinidad de este depósito es discernible a los rayos X de  $k\alpha$  del Cu y muestra que el depósito es cristalino en XRD. El patrón de difracción de rayos X etiquetado (d) es de un cromo funcional cristalino depositado de un procedimiento de cromo hexavalente de la técnica anterior.

La **Fig. 2** es una serie de patrón de difracción de rayos X típico ( $k\alpha$  del Cu) que muestra el efecto progresivo de recocido de un depósito de cromo amorfo de un baño de cromo trivalente de la técnica anterior, que no contiene azufre. En la **Fig. 2** se muestra una serie de barridos de difracción de rayos X, partiendo de la porción inferior y desarrollándose más en la **Fig. 2**, ya que el depósito de cromo es recocido durante periodos de tiempo más y más largos. Como se muestra en la **Fig. 2**, inicialmente, el depósito de cromo amorfo da como resultado un patrón de difracción de rayos X inicialmente amorfo típico de un cromo amorfo similar al de (a) en la **Fig. 1**, pero con recocido continuado, el depósito de cromo cristaliza gradualmente, dando como resultado un patrón de picos bruscos que corresponden a los átomos que se encuentran de manera regular en la estructura del cristal ordenada. El parámetro de red del depósito de cromo recocido está en el intervalo 2,882 a 2,885, aunque la calidad de esta serie no es suficientemente buena para medir con exactitud.

La **Fig. 3** es una serie de fotomicrografías electrónicas de depósitos de cromo transversales que muestran el efecto de macrogrietamiento de recocido de un depósito de cromo inicialmente amorfo de un baño de cromo trivalente de la técnica anterior. En la fotomicrografía etiquetada "Cromo amorfo como fue depositado" la capa de cromo es la capa coloreada más clara depositada sobre el sustrato con aspecto chinado. En la fotomicrografía etiquetada "1 h a 250°C", después de recocido a 250°C durante una hora, se han formado macrogrietas, mientras el depósito de cromo cristaliza, las macrogrietas se extienden por el espesor del depósito de cromo, hasta el sustrato. En esta y las posteriores fotomicrografías, la interfase entre el depósito de cromo y el sustrato es la línea tenue que transcurre más o menos perpendicular a la dirección de propagación de las macrogrietas y está marcada por el pequeño cuadrado negro con "P1" dentro. En la fotomicrografía etiquetada "1 h a 350°C", después de recocido a 350°C durante una hora, se han formado macrogrietas mayores y más definidas (comparado con la muestra de "1 h a 250°C"), mientras cristaliza el depósito de cromo, las macrogrietas se extienden por el espesor del depósito de cromo, hasta el sustrato. En la fotomicrografía etiquetada "1 h a 450°C", después de recocido a 450°C durante una hora, se han formado las macrogrietas y son mayores que las muestras de menor temperatura, mientras cristaliza el depósito de cromo, las macrogrietas se extienden por el espesor del depósito de cromo, hasta el sustrato. En la fotomicrografía etiquetada "1 h a 550°C", después de recocido a 550°C durante una hora, se han formado las macrogrietas y parecen ser mayores aún que las muestras de menor temperatura, mientras cristaliza el depósito de cromo, las macrogrietas se extienden por el espesor del depósito de cromo, hasta el sustrato.

La **Fig. 4** es un cuadro gráfico que ilustra cómo la concentración de azufre en una realización de un depósito de cromo se refiere a la cristalinidad del depósito de cromo. En el gráfico mostrado en la **Fig. 4**, si el depósito es cristalino, el eje de cristalinidad se asigna al valor uno, mientras que si el depósito es amorfo, el eje de cristalinidad se asigna al valor cero. Así, en la realización mostrada en la **Fig. 4**, donde el contenido en azufre del depósito de cromo oscila de aproximadamente 1,7% en peso a aproximadamente 4% en peso, el depósito es cristalino, mientras fuera de este intervalo, el depósito es amorfo. Se observa con respecto a esto, que la cantidad de azufre presente en un depósito de cromo cristalino determinado puede variar. Esto es, en algunas realizaciones, un depósito de cromo cristalino puede contener, por ejemplo, aproximadamente 1% en peso de azufre y ser cristalino y en otras realizaciones, con este contenido en azufre, el depósito sería amorfo (como en el único punto mostrado en la **Fig. 4**). En otras realizaciones, un mayor contenido en azufre, por ejemplo, hasta aproximadamente 20% en peso, se podía encontrar en un depósito de cromo que es cristalino, mientras en otras realizaciones, si el contenido en azufre es mayor que 4% en peso, el depósito puede ser amorfo. Así, el contenido en azufre es importante, pero no controlador y no es la única variable que afecta a la cristalinidad del depósito de cromo derivado de trivalente.

Se observa que los depósitos amorfos en XRD mostrados en la **Fig. 4**, según una realización de la presente invención, pueden ser cristalinos en TEM, a pesar de ser amorfos en XRD.

La **Fig. 5** es un cuadro gráfico que compara el parámetro de red cristalina, en Angstroms (Å) para un depósito de cromo cristalino según la presente invención con depósitos de cromo cristalinos de baños de cromo hexavalente y depósitos de cromo tal como se depositaron, amorfos, recocidos. Como se muestra en la **Fig. 5**, el parámetro de red de un depósito de cromo cristalino según la presente invención es significativamente mayor y distinto del parámetro de red de cromo derivado de manera pirometalúrgica ("PiroCr"), es significativamente mayor y distinto de los parámetros de red de todos los depósitos de cromo hexavalente ("H1"- "H6") y es significativamente mayor y distinto de los parámetros de red de los depósitos de cromo tal como se depositaron, amorfos, recocidos ("T1(350°C)", "T1(450°C)" y "T1(550°C)"). La diferencia entre los parámetros de red de los depósitos de cromo cristalinos

trivalentes de la presente invención y los parámetros de red de los otros depósitos de cromo, tales como los ilustrados en la **Fig. 5**, es estadísticamente significativa, al menos al nivel de confianza del 95%, según la prueba t de Student.

5 Las **Figs. 6-9** se refieren a los intentos de los presentes autores para duplicar el procedimiento y obtener el depósito indicado en la publicación de Sakamoto y se ha discutido anteriormente.

La **Fig. 10** es una fotomicrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de una lámina transversal de un depósito de cromo cristalino funcional según la presente invención, que muestra diferentes orientaciones de red correspondiendo a tamaños de grano menores que 20 nm.

10 Las **Figs. 11-13** son fotomicrografías TEM de campo oscuro de lámina transversal de depósitos de cromo según dos realizaciones de la presente invención y de un depósito de cromo obtenido de un baño de recubrimiento hexavalente, mostrando los granos dispuestos de una manera de tipo fibras desorganizadas. Estas figuras se han discutido anteriormente.

15 Las **Figs. 14-17** son fotomicrografías de patrón de difracción de TEM de depósitos de cromo, en que los depósitos son cristalinos en XRD, cristalinos en TEM pero amorfos en XRD, amorfos tanto en XRD como en TEM y un depósito de cromo convencional de un baño de cromo hexavalente y procedimiento, respectivamente. Estas figuras se han discutido anteriormente.

20 En una realización la aleación adicional del electrodepósito del cromo cristalino, en que el cromo tiene una constante de red de  $2,8895 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ , se puede realizar usando sulfato ferroso e hipofosfito de sodio como fuentes de hierro y fósforo con y sin la adición de 2 g/l de ácido tiosalicílico. Las adiciones de 0,1 g/l a 2 g/l de ión ferroso a electrolito T7 dan como resultado aleaciones que contienen 2 a 20% de hierro. Las aleaciones son amorfas sin la adición de ácido tiosalicílico. Las adiciones de 1 a 20 g/l de hipofosfito de sodio dieron como resultado aleaciones que contienen 2 a 12% de fósforo en el depósito. Las aleaciones fueron amorfas a menos que se añadiera ácido tiosalicílico.

25 En otra realización, se obtienen depósitos de cromo cristalinos con una constante de red de  $2,8895 \pm 0,0025 \text{ \AA}$  de electrolito T7 con 2 g/l de ácido tiosalicílico agitado usando energía ultrasónica a una frecuencia de 25 kHz y 0,5 MHz. Los depósitos resultantes son cristalinos, con una constante de red de  $2,8895 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ , luminosos y no hay variación significativa en la velocidad de deposición sin tener en cuenta la frecuencia usada.

30 Se observa que, por toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites numéricos de los intervalos descritos y las relaciones se pueden combinar y no se destinan a incluir todos los valores que intervienen. Así, por ejemplo, donde se describen los intervalos de 1-100 y 10-50 específicamente, los intervalos de 1-10, 1-50, 10-100 y 50-100 están destinados a encontrarse dentro del alcance de la descripción, como los valores integrales que intervienen. Además, todos los valores numéricos se destinan a estar precedidos por el modificador "aproximadamente", se indique específicamente este término o no. Además, cuando se electrodeposita el depósito de cromo de un baño de cromo trivalente como se describe en la presente memoria según la presente invención y se indica en la presente memoria que el depósito así formado es cristalino, se destina a tener una constante de red de  $2,8895 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ , se indique específicamente esta constante de red o no. Finalmente, todas las posibles combinaciones de los elementos descritos y los componentes están destinados a encontrarse dentro del alcance de la descripción, se mencione específicamente o no. Esto es, los términos tales como "en una realización" se destinan a describir de manera no ambigua para el experto que dichas realizaciones se pueden combinar con cualquiera de  
40 todas las demás realizaciones descritas en la presente memoria descriptiva.

Aunque se han explicado los principios de la invención en relación a ciertas realizaciones particulares y se proporcionan para fines de ilustración, se tiene que entender que serán evidentes diversas modificaciones de las mismas para los expertos en la materia con la lectura de la memoria descriptiva. Por lo tanto, se tiene que entender que se desea que la invención descrita en la presente memoria cubra dichas modificaciones dentro del alcance de  
45 las reivindicaciones adjuntas. El alcance de la invención está limitado sólo por el alcance de las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un depósito de aleación de cromo funcional, cristalino, electrodepositado, en el que la aleación comprende cromo, de 0,1% en peso a 10% en peso de carbono, de 0,1% en peso a 5% en peso de nitrógeno, de 0,5% en peso a 7% en peso de oxígeno y de 0,05% en peso a 20% en peso de azufre y el depósito es nanogranular tal como fue depositado.
2. El depósito según la reivindicación 1, en el que el depósito es cristalino tanto en TEM como en XRD.
3. El depósito según la reivindicación 1, en el que el depósito es cristalino en TEM y es amorfo en XRD.
4. El depósito según cualquier reivindicación precedente, en el que el depósito comprende uno o cualquier combinación de dos o más de:
- 10 una orientación preferida {111};  
un área transversal de grano del cristal, promedio, menor que  $500 \text{ nm}^2$  y  
un parámetro de red de  $2,8895 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ .
- 15 5. El depósito según cualquier reivindicación precedente, en el que el depósito comprende de 0,07% en peso a 1,4% en peso de azufre, de 0,1% en peso a 3% en peso de nitrógeno, de 0,5% en peso a 7% en peso de oxígeno y de 0,1% en peso a 10% en peso de carbono.
6. El depósito según cualquier reivindicación precedente, en el que el contenido en azufre del depósito de cromo está en el intervalo de 0,06% en peso a menos de 1% en peso.
7. El depósito según cualquier reivindicación precedente, en el que el depósito tiene un tamaño promedio de grano en el intervalo de  $100 \text{ nm}^2$  a  $5.000 \text{ nm}^2$ .
- 20 8. Un baño de electrodeposición para electrodepositar un depósito de aleación de cromo funcional, cristalino, nanogranular, en el que la aleación comprende cromo, carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre y el baño comprende una disolución acuosa obtenida combinando los ingredientes que comprenden:
- una fuente de cromo trivalente con una concentración de al menos 0,1 molar y que está sustancialmente exenta de cromo hexavalente añadido;
- 25 - un ácido carboxílico;
- una fuente de nitrógeno  $\text{sp}^3$ ;
- una fuente de azufre divalente, en una concentración en el intervalo de  $0,0001 \text{ M}$  a  $0,05 \text{ M}$  y
- en el que el baño comprende además:
- un pH en el intervalo de 5 a 6,5;
- 30 - una temperatura de operación en el intervalo de  $35^\circ\text{C}$  a  $95^\circ\text{C}$  y
- una fuente de energía eléctrica que se tiene que aplicar entre un ánodo y un cátodo sumergido en el baño de electrodeposición,
- en el que la fuente de azufre divalente es uno o una mezcla de dos o más de:
- tiomorfolina,
- 35 tiodietanol,
- L-cisteína,
- L-cistina,
- sulfuro de alilo,
- ácido tiosalicílico,
- 40 ácido tioldipropánico,
- ácido 3,3'-ditioldipropánico,
- hidrocloruro de 3-(3-aminopropildisulfanil)propilamina,

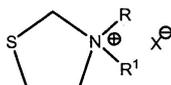
cloruro de [1,3]tiazin-3-io,

dicloruro de tiazolidin-3-io,

un compuesto referido como 3-(3-aminoalquildisulfenil)alquilamina con la fórmula:

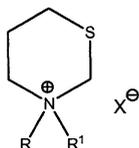


- 5 en la que R y R<sup>1</sup> son independientemente H, metilo o etilo y n y m son independientemente 1-4 o un compuesto referido como un [1,3] tiazin-3-io con la fórmula:



en la que R y R<sup>1</sup> son independientemente H, metilo o etilo o

un compuesto referido como un tiazolidin-3-io con la fórmula:



- 10 en la que R y R<sup>1</sup> son independientemente H, metilo o etilo y
- en la que en cada uno de los anteriores, X puede ser cualquier haluro o un anión distinto de nitrato (-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), que comprende uno o más de: ciano, formiato, citrato, oxalato, acetato, malonato, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-1</sup>, pirofosfato (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-4</sup>), polifosfato (P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>-5</sup>), aniones parciales de los aniones multivalentes anteriores, ácidos alquilsulfónicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ácidos bencenosulfónicos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y sulfamato.
- 15

9. El baño de electrodeposición según la reivindicación 8, en el que el baño contiene una cantidad de la fuente de nitrógeno suficiente para que el depósito comprenda de 0,1 a 5% en peso de nitrógeno.

10. El baño de electrodeposición según cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, en el que el baño contiene una cantidad del ácido carboxílico suficiente para que el depósito de cromo comprenda una cantidad de carbono menor que esa cantidad que hace el depósito de cromo amorfo.
- 20

11. El baño de electrodeposición según cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en el que el baño contiene una cantidad del compuesto de azufre divalente, la fuente de nitrógeno y el ácido carboxílico suficiente para que el depósito comprenda de 0,05% en peso a 1,4% en peso de azufre, de 0,1% en peso a 3% en peso de nitrógeno, de 0,5% en peso a 7% en peso de oxígeno y de 0,1% en peso a 10% en peso de carbono.

- 25 12. El baño de electrodeposición según cualquiera de las reivindicaciones 8-11, en el que el ácido carboxílico comprende uno o más de: ácido fórmico, ácido oxálico, glicina, ácido acético y ácido malónico o una sal de cualquiera de los mismos.

- 30 13. El baño de electrodeposición según cualquiera de las reivindicaciones 8-12, en el que la fuente de nitrógeno sp<sup>3</sup> comprende hidróxido de amonio o una sal del mismo, una alquilamina primaria, secundaria o terciaria, en que el grupo alquilo es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un aminoácido, una hidroxiamina o alcanolaminas polihídricas, en el que los grupos alquilo en la fuente de nitrógeno comprenden grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

- 35 14. El baño de electrodeposición según cualquiera de las reivindicaciones 8-13, en el que el baño comprende la fuente de azufre divalente en una concentración suficiente para obtener (a) un depósito que es cristalino tanto en TEM como en XRD, tal como fue depositado o (b) un depósito que es cristalino en TEM y amorfo en XRD, tal como fue depositado.

15. El baño de electrodeposición según cualquiera de las reivindicaciones, en el que el baño contiene una cantidad del compuesto de azufre divalente suficiente para que el depósito comprenda de 0,06% en peso a menos de 1% en peso de azufre.

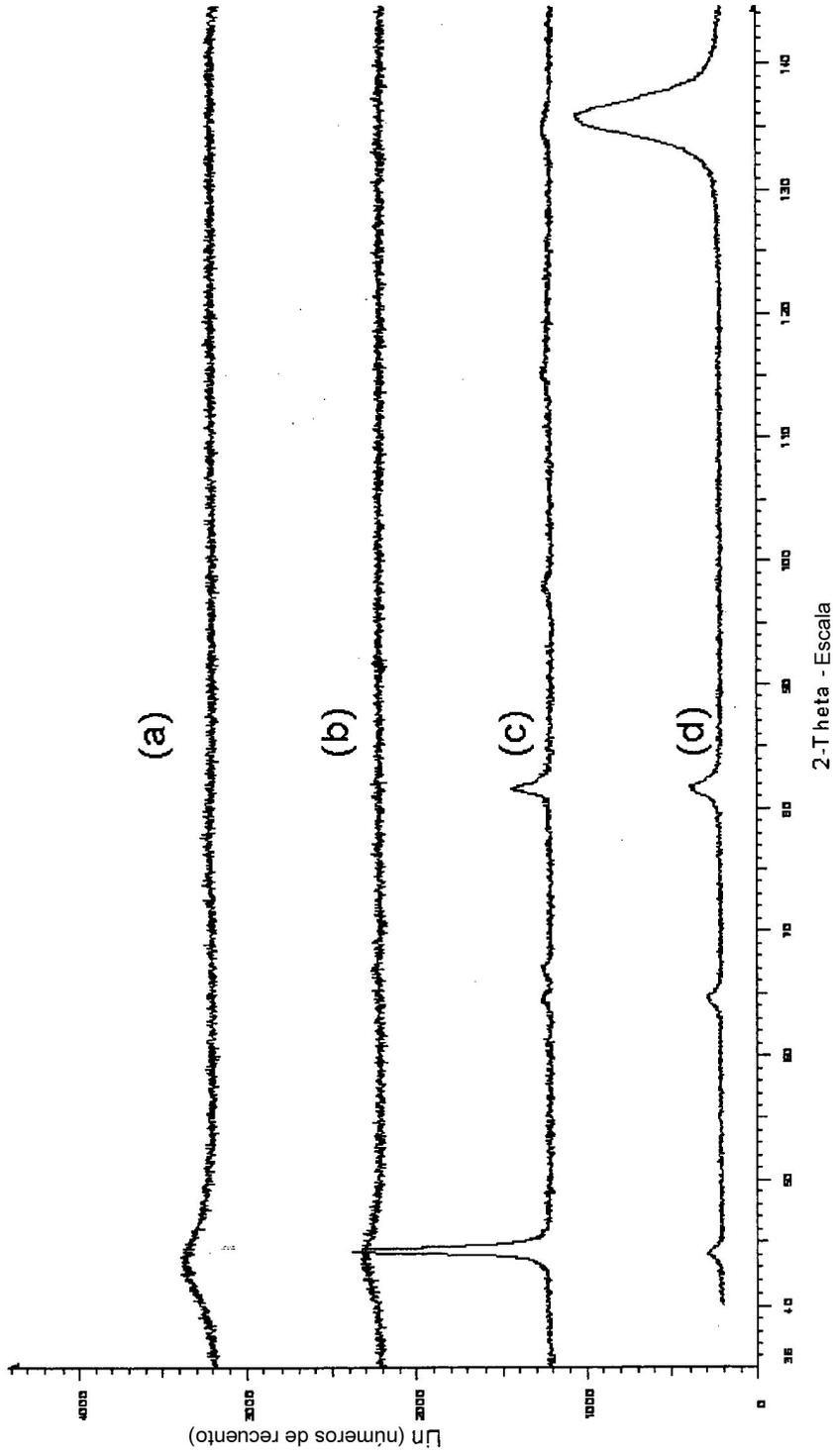
- 40 16. Un procedimiento para electrodepositar un depósito de aleación de cromo cristalino, funcional, nanogranular, sobre un sustrato, que comprende:

proporcionar un baño de electrodeposición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15;

sumergir un sustrato en el baño de electrodeposición y

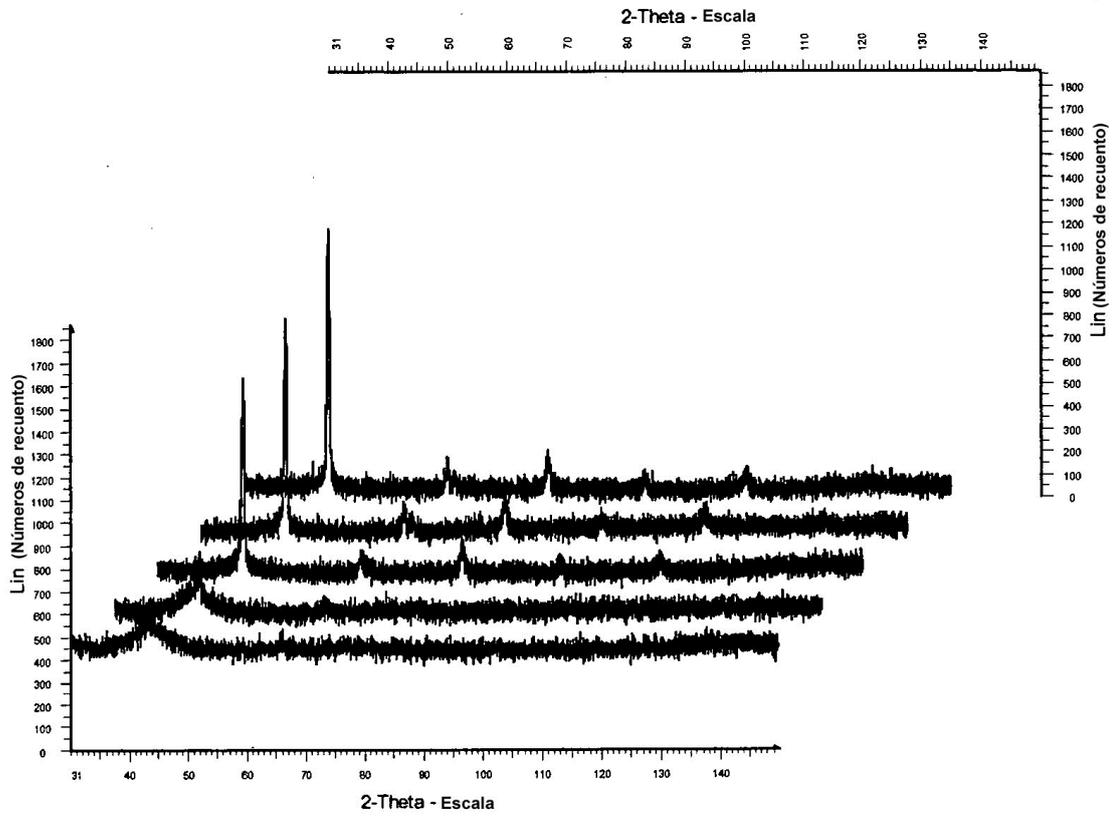
aplicar una corriente eléctrica para electrodepositar un depósito de cromo cristalino funcional en el sustrato,

5 en el que la aleación comprende cromo, carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre y el depósito es cristalino y nanogranular tal como fue depositado.



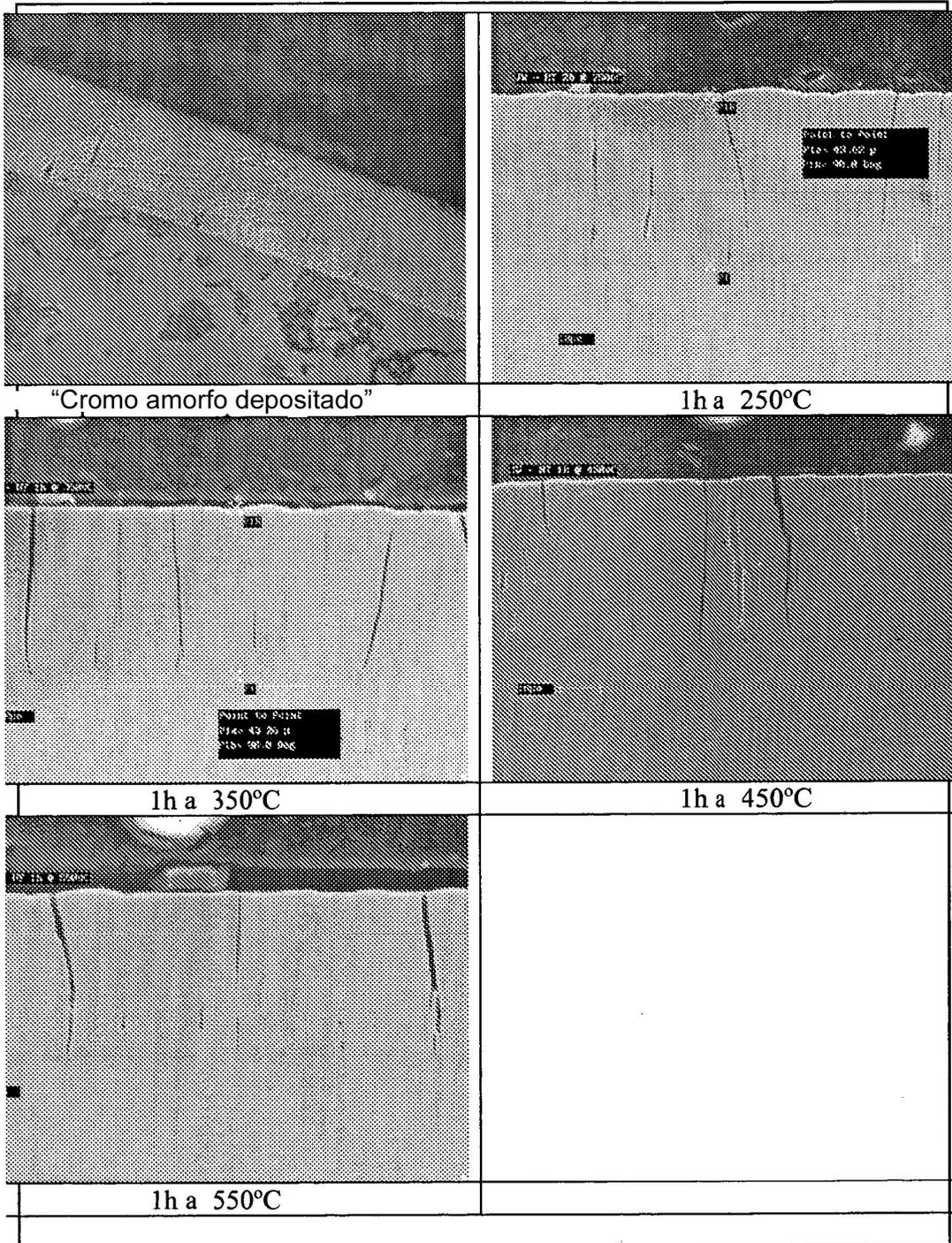
- (a) amorfo en XRD y TEM
- (b) amorfo en XRD y cristalino en TEM
- (c) cristalino en XRD y TEM
- (d) cristalino en XRD de cromo convencional (disolución hexavalente)

**FIG. 1**



TÉCNICA ANTERIOR

FIG. 2



TÉCNICA ANTERIOR

FIG. 3

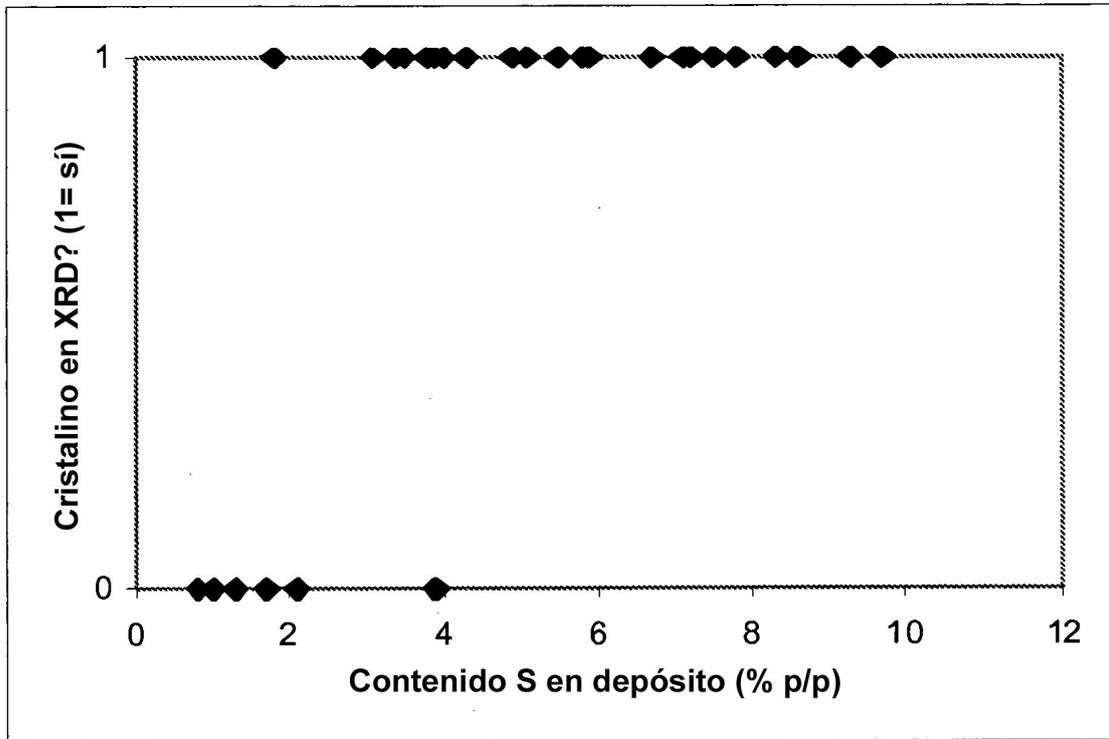


FIG. 4

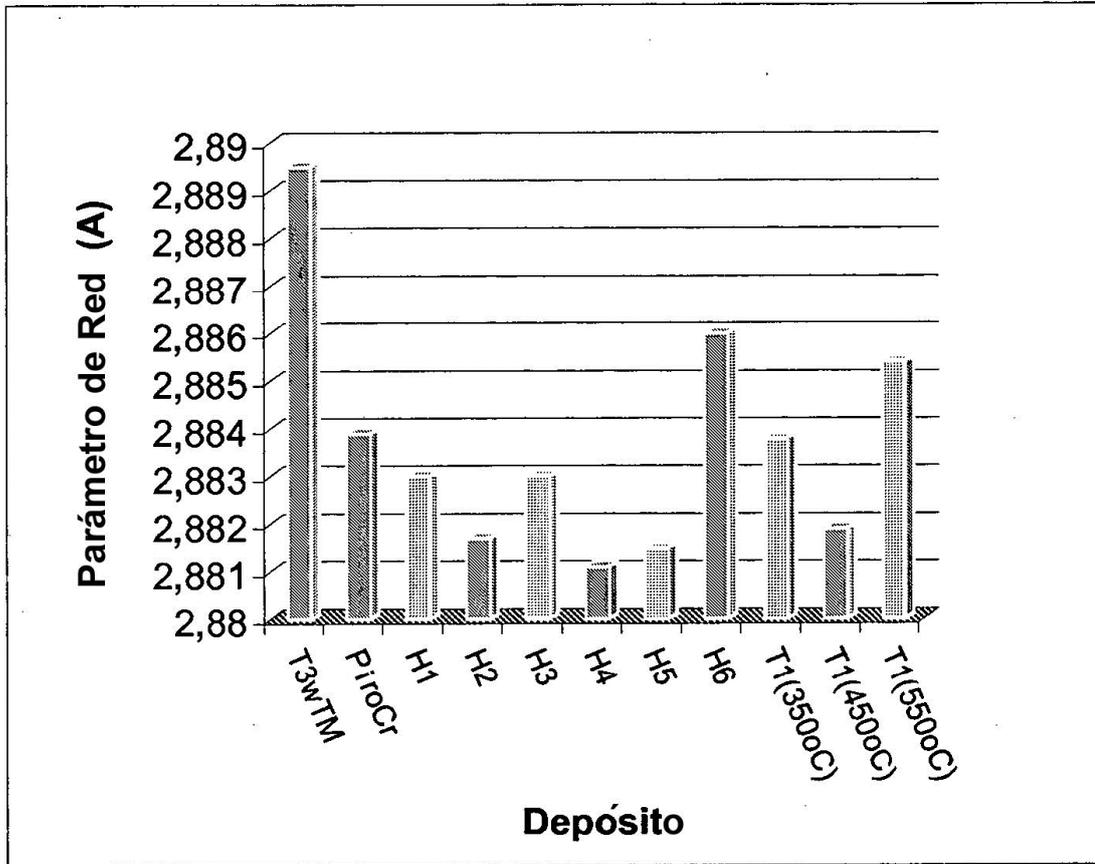


FIG. 5

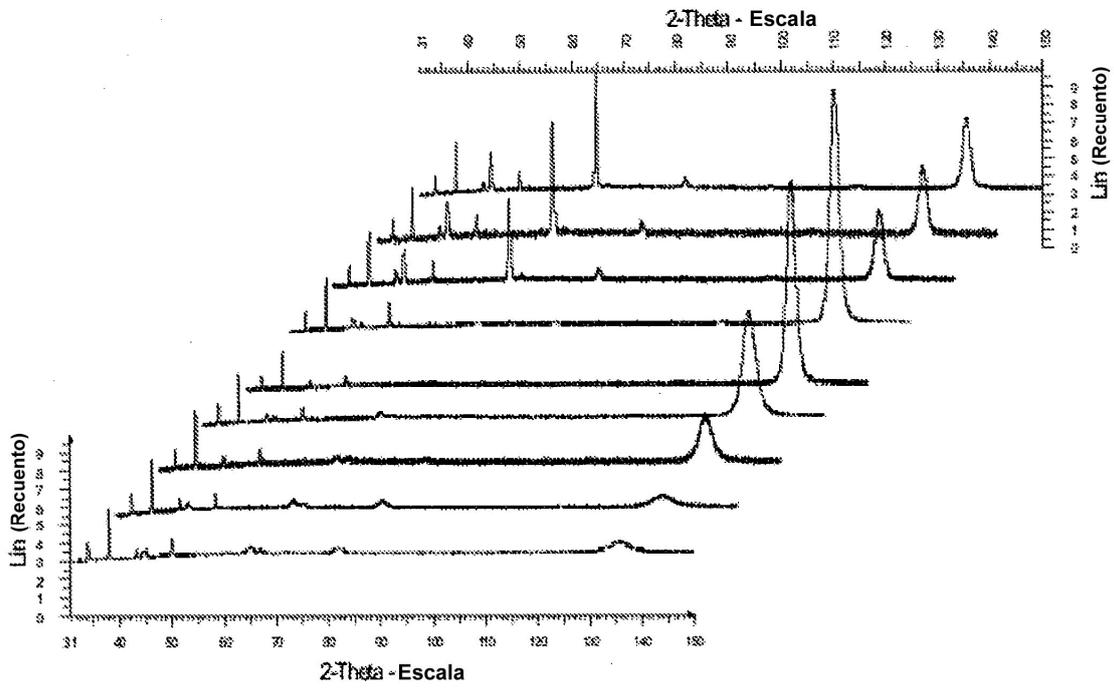


FIG. 6

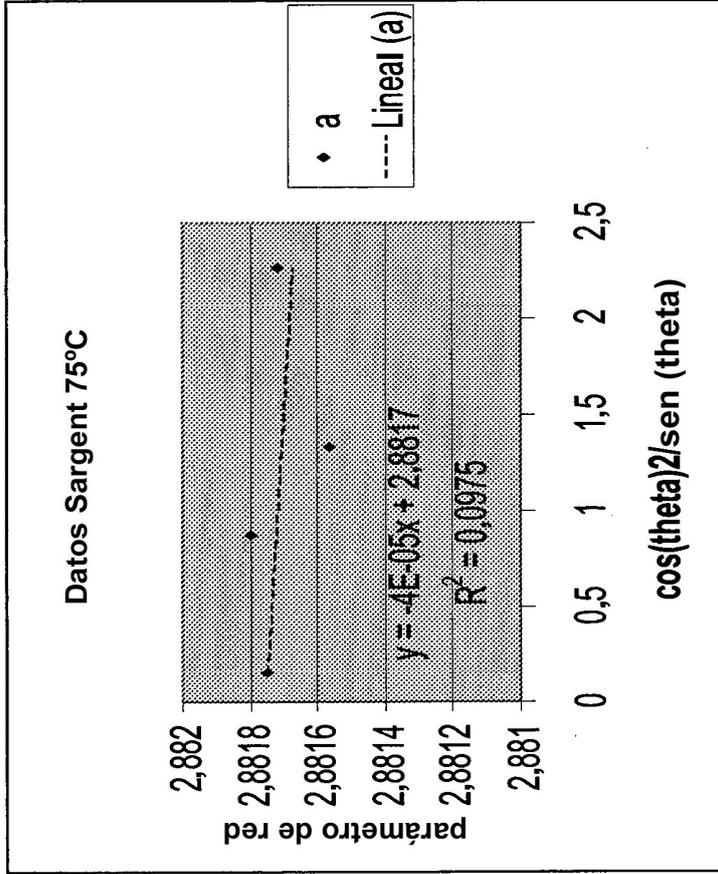


FIG. 8

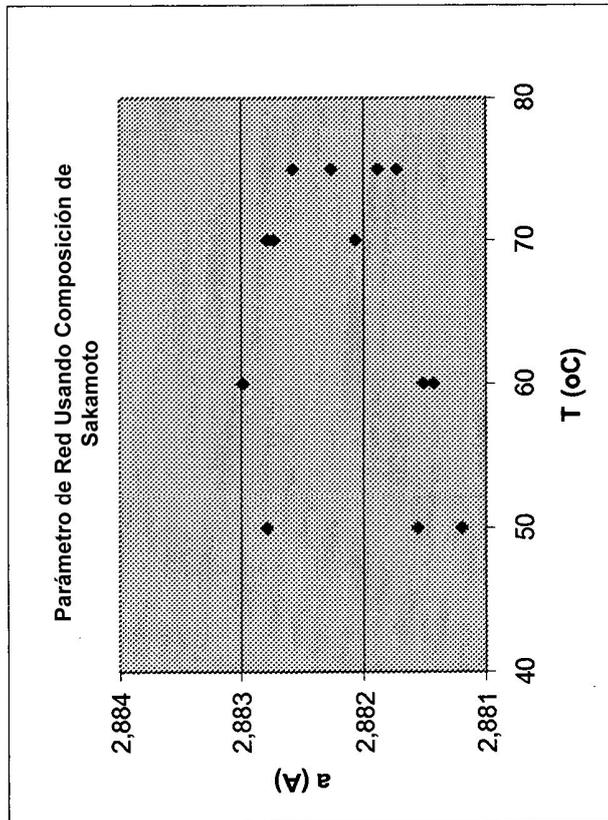


FIG. 7

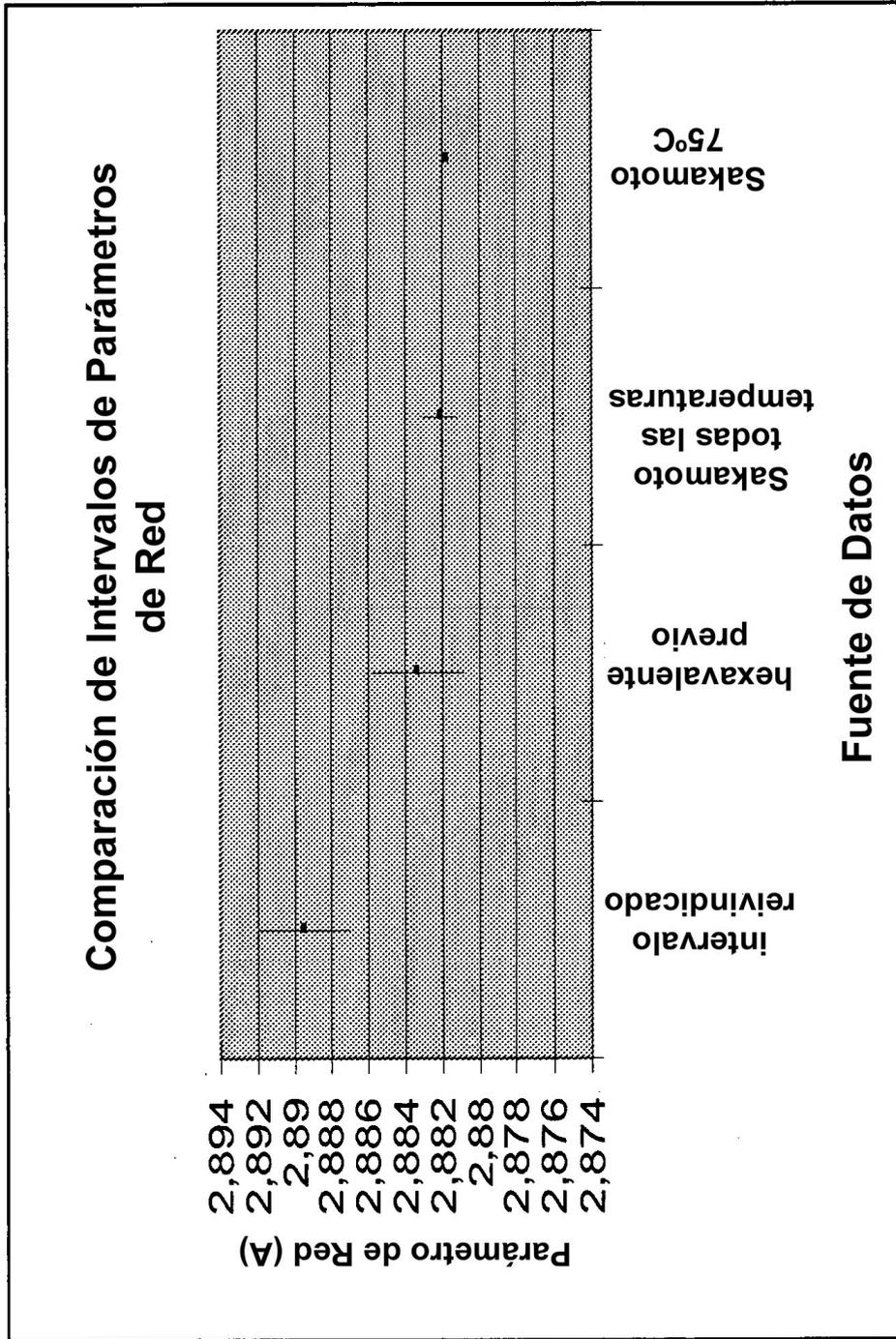
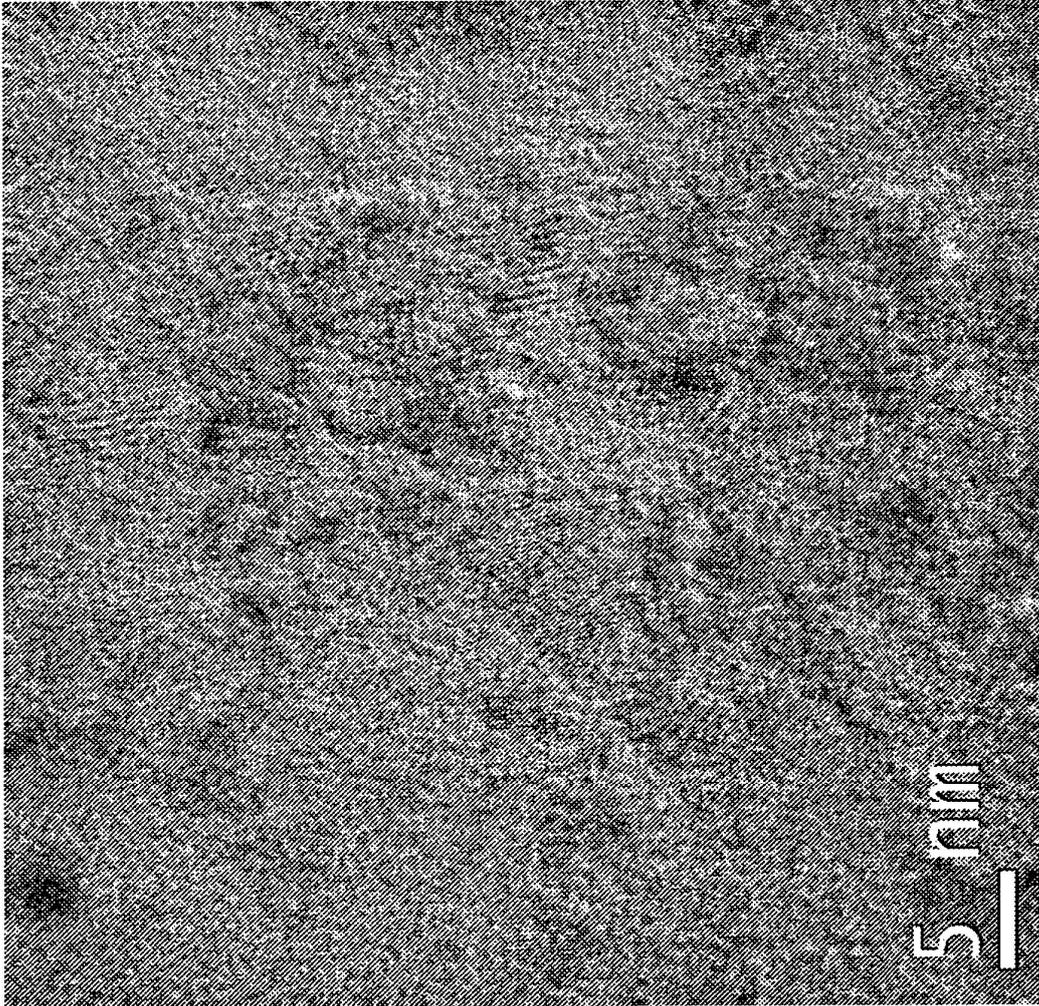


FIG. 9



**FIG. 10**



FIG. 11

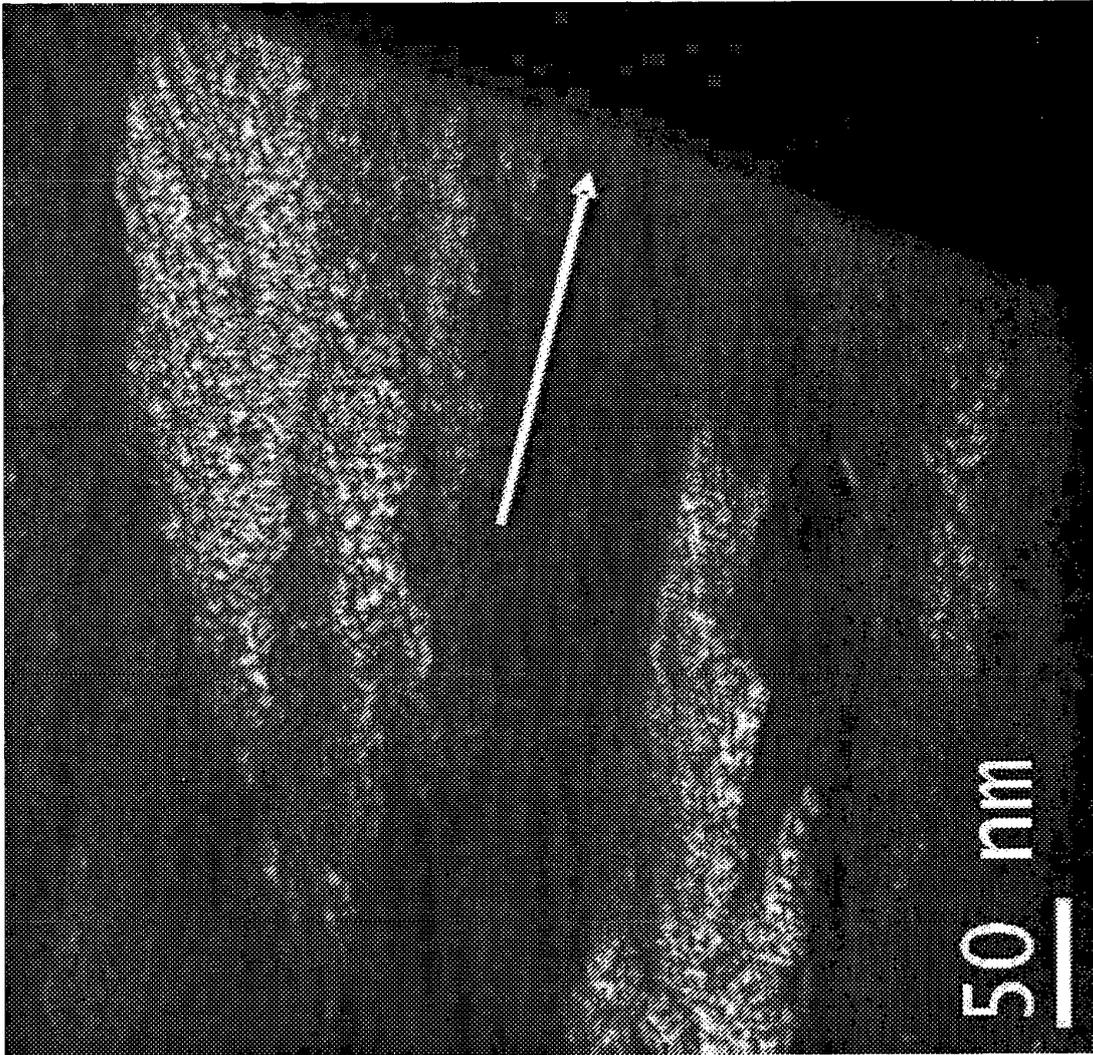


FIG. 12

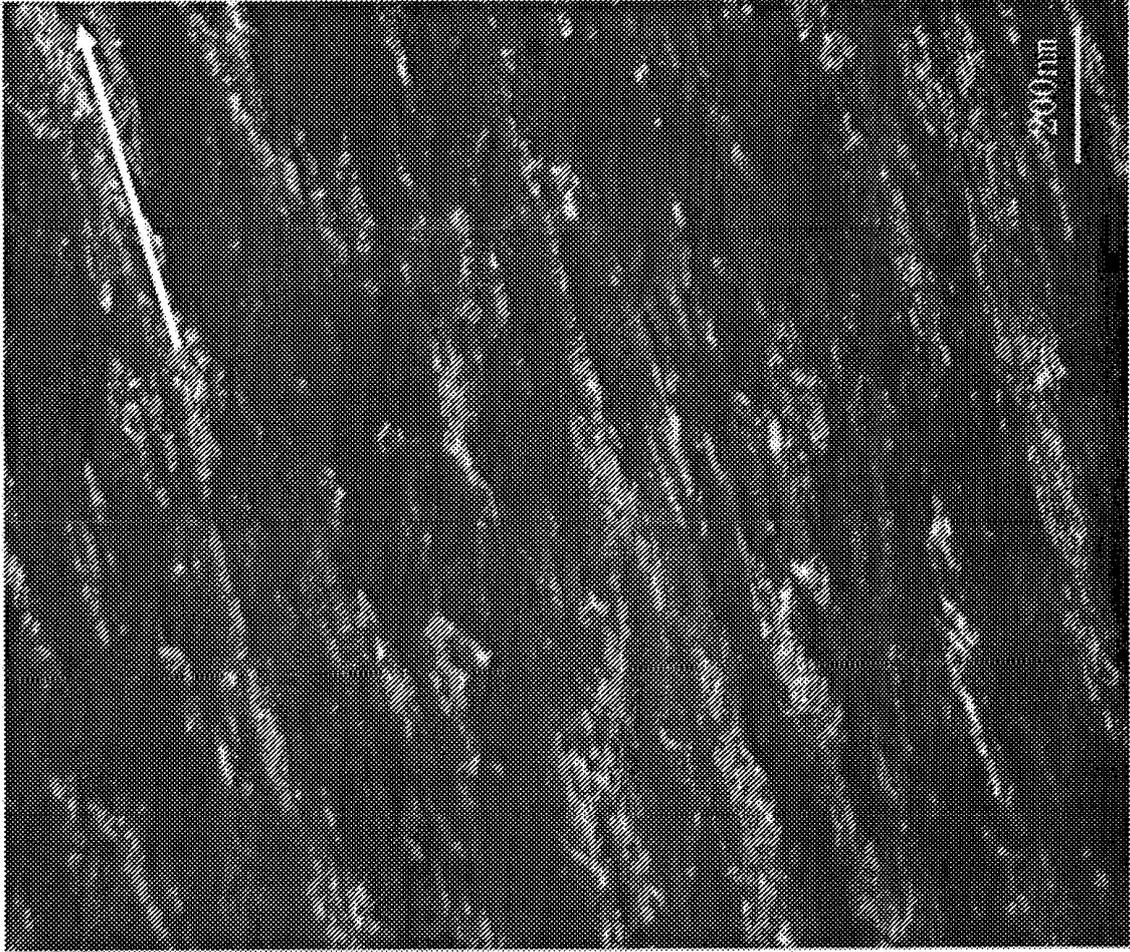
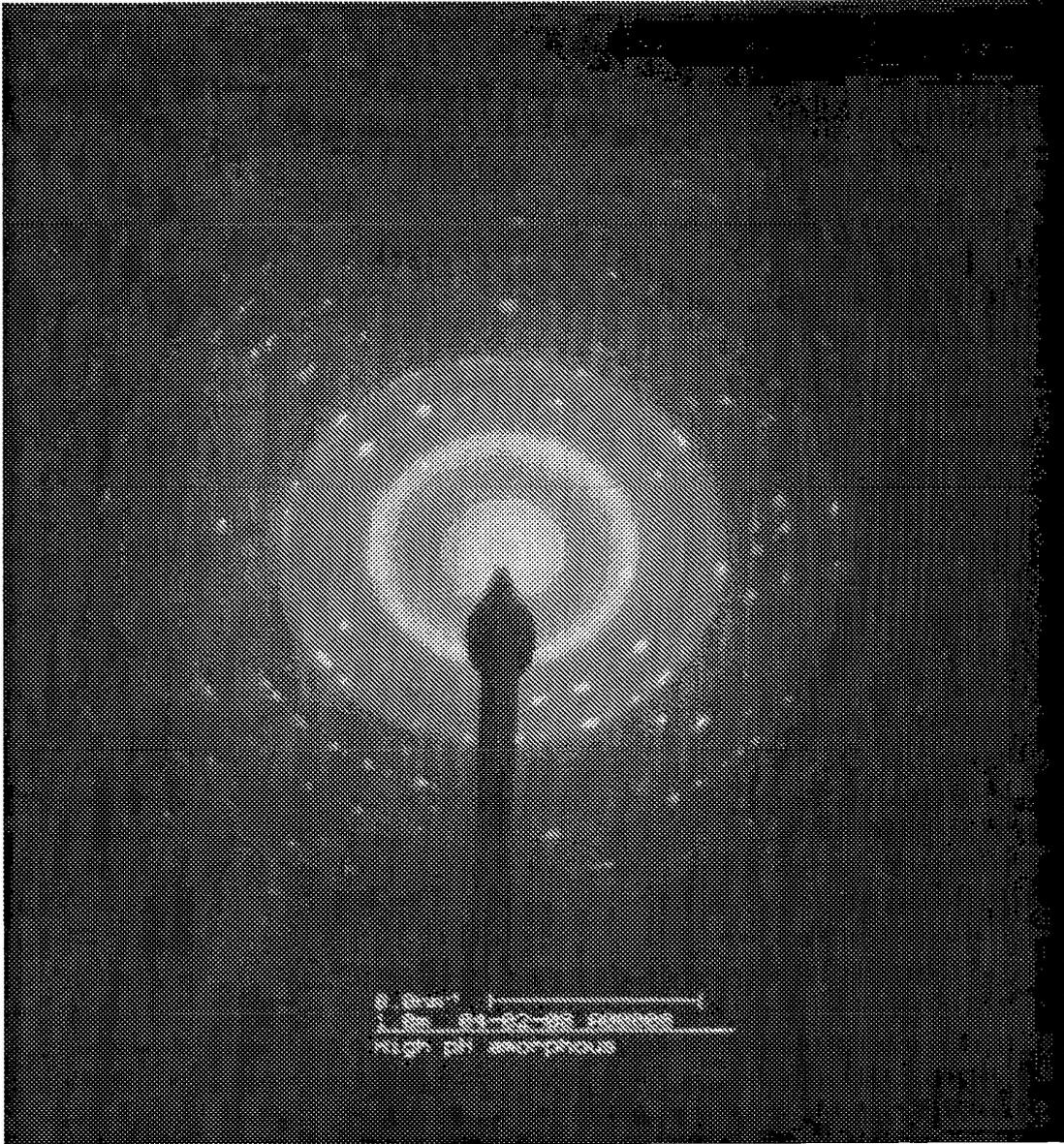


FIG. 13



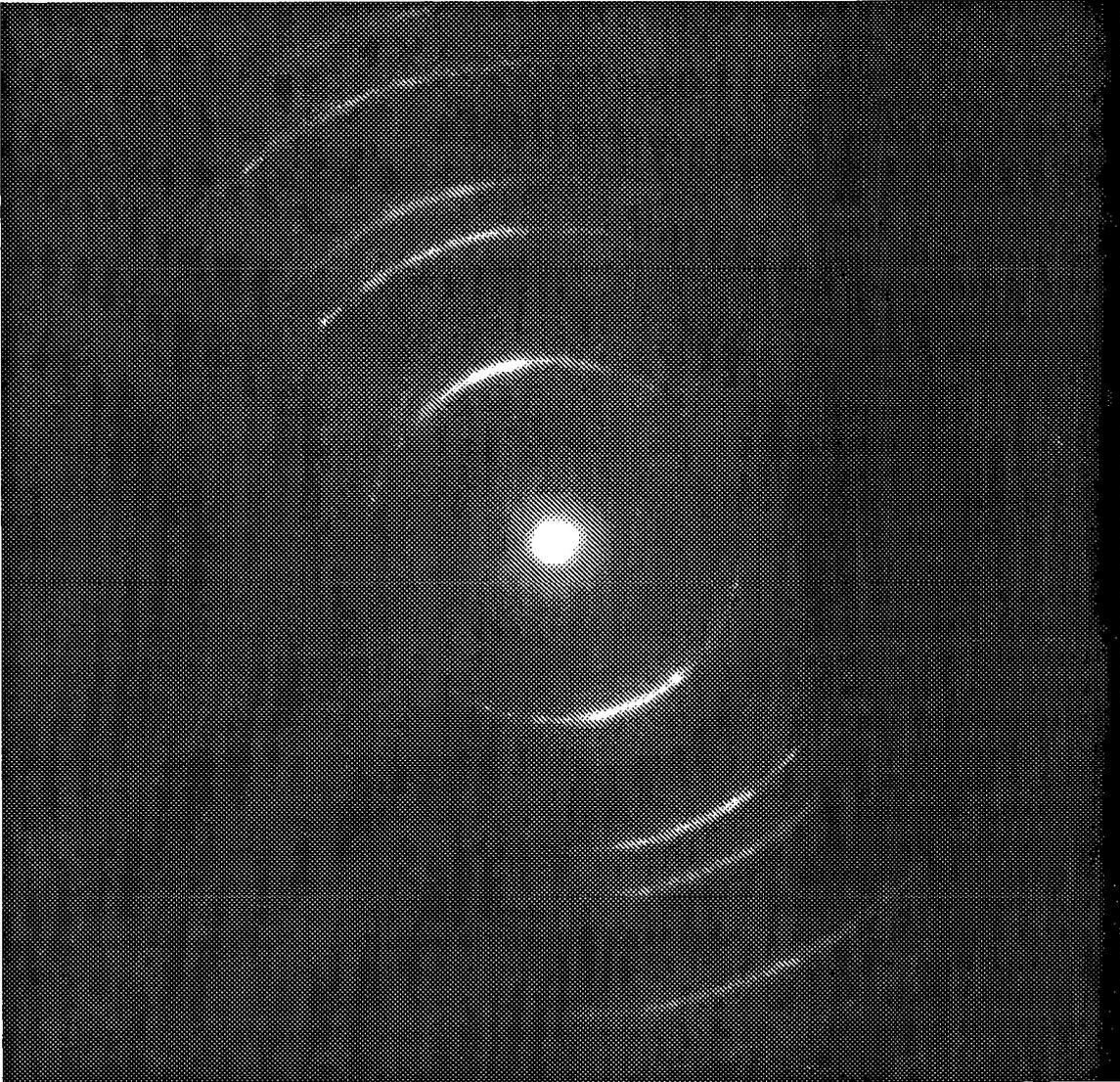
FIG. 14



**FIG. 15**



**FIG. 16**



**FIG. 17**

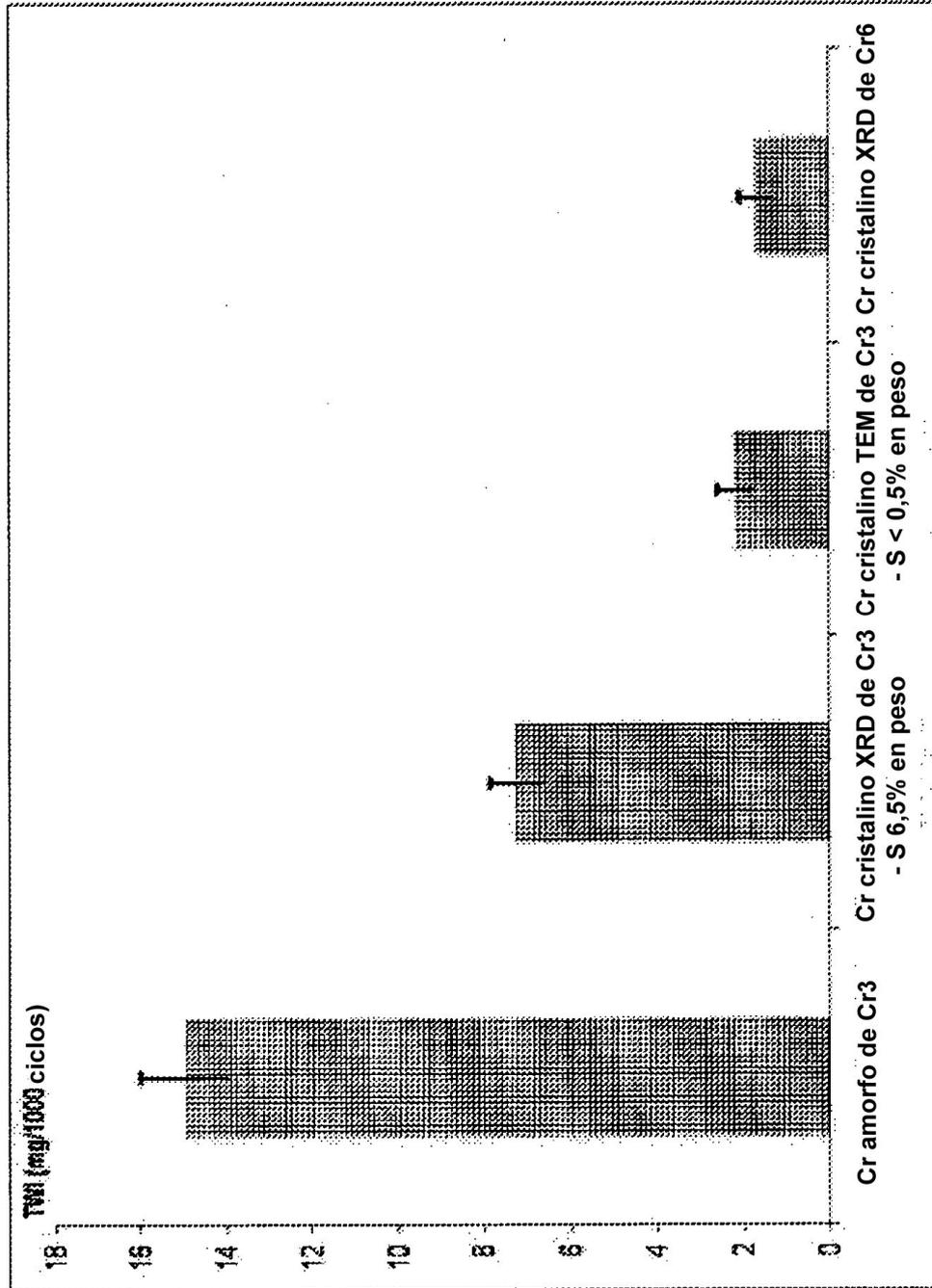


FIG. 18