(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 669 050**

(51) Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)
C25D 3/10 (2006.01)
C25D 5/18 (2006.01)
C25D 15/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2007** **PCT/US2007/065345**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2007** **WO07115030**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2007** **E 07759561 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018** **EP 2010697**

(54) Título: **Depósito de cromo cristalino**

(30) Prioridad:

31.03.2006 US 788387 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BISHOP, CRAIG, V.;
ROUSSEAU, AGNES y
MATHE, ZOLTAN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 669 050 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 cromo cristalino

Campo técnico

La presente invención se refiere generalmente a cromo cristalino electrodepositado a partir de baños de cromo trivalente, a procedimientos para electrodepositar tales como depósitos de cromo y a artículos que tienen dichos depósitos de cromo aplicados a los mismos.

Antecedentes

El galvanizado de cromo comenzó al principio del siglo veinte o al final del 19 y proporcionan un recubrimiento de superficie funcional superior con respecto tanto a la resistencia al desgaste como a la corrosión. Sin embargo, en el pasado, este recubrimiento superior, como un recubrimiento funcional (en oposición al recubrimiento decorativo), solamente se ha obtenido a partir de baños de galvanizado de cromo hexavalente. El cromo electrodepositado a partir de baños de cromo hexavalentes se deposita en una forma cristalina, que es altamente deseable. Las formas amorfas de chapado de cromo no son útiles. La química que se usa en la presente tecnología se basa en iones cromo hexavalentes, que se consideran carcinógenos y tóxicos. Las funciones de cromado se someten a limitaciones ambientales estrictas y severas. Aunque la industria ha desarrollado muchos procedimientos para trabajar con cromo hexavalente para reducir las peligrosidades, tanto la industria como la academia han investigado durante muchos años una alternativa adecuada.

Dada la importancia y la superioridad del galvanizado de cromo, la fuente alternativa más obvia de cromo para el galvanizado de cromo es el cromo trivalente. Las sales de cromo trivalente son mucho menos peligrosas para la salud y el medioambiente que los compuestos de cromo hexavalentes. Se han ensayado y probado muchos baños de electrodeposición de cromo trivalente durante los años. Sin embargo, ninguno de dichos baños de cromo trivalentes ha sido exitoso en la producción de un depósito de cromo consistente que sea comparable con aquel obtenido de procedimientos de electrodeposición de cromo hexavalente.

El cromo hexavalente es muy tóxico y se somete a controles reguladores que el cromo trivalente no. La regla OSHA más reciente para la exposición de cromo hexavalente se publicó en *29 CFR Parts 1910, 1915, y col.*, *Occupational Exposure to Hexavalent Chromium; Final Rule.* En esta regla, la sustitución se describe como una "medida de control ideal (de ingeniería)" y “siempre debe considerarse el reemplazamiento de un material tóxico por una alternativa menos peligrosa” (Registro Federal/Vol. 71, N.º 39/Martes 28 de febrero, 2006/ Rules and Regulations pp. 10345). De esta manera, hay mandatos con base gubernamental fuerte para reemplazar el cromo hexavalente con otra forma de cromo. Sin embargo, hasta la presente invención, no ha sido exitoso ningún procedimiento de electrodeposición de un depósito de cromo cristalino consistente confiable a partir de un baño de galvanizado de cromo trivalente o distinto del hexavalente.

En general, en la técnica anterior, todos los procedimientos de electrodeposición de cromo trivalente forman un depósito de cromo amorfo. Cuando es posible hibridar el depósito de cromo amorfo de aproximadamente 350 a 370 ºC y crear de esta manera un depósito de cromo cristalino, la hibridación da como resultado la formación de macrofisuras, que son indeseables, haciendo al depósito de cromo esencialmente inútil. Las macrofisuras se definen como fisuras que se extienden a través del espesor entero de la capa de cromo, hacia el sustrato. Ya que las macrofisuras alcanzan el sustrato, dando de esta manera acceso al sustrato a los materiales ambientales, el depósito de cromo no puede proporcionar su función de resistencia a la corrosión. Se cree que las macrofisuras surgen del procedimiento de cristalización, ya que la forma deseada cristalina cúbica centrada en el cuerpo tiene un volumen más pequeño que el que lo tiene el depósito de cromo amorfo depositado dando como resultado estrés que provoca que el depósito de cromo se fisure, formando las macrofisuras. En contraste, los depósitos de cromo cristalino de procedimientos de electrodeposición hexavalente incluyen microfisuras que son más pequeñas y se extienden solamente en una fracción de la distancia de la superficie del depósito hacia el sustrato y no se extienden a través del espesor entero del depósito de cromo. Hay algunos casos en los que puede obtenerse un depósito de cromo libre de fisuras a partir de un electrolito de cromo hexavalente. La frecuencia de microfisuras en el cromo de electrolitos de cromo hexavalente, cuando están presentes, es del orden de 40 o más fisuras por centímetro, mientras que el número de macrofisuras en los depósitos amorfos a partir de electrolitos de cromo trivalente hibridados para formar cromo cristalino, cuando están presentes, es de un orden de magnitud menos. Incluso con la frecuencia mucho menor, las macrofisuras hacen al depósito cristalino derivado de cromo trivalente inaceptable para el uso funcional. Los depósitos de cromo funcional necesitan proporcionar tanto resistencia al desgaste como resistencia a la corrosión y la presencia de macrofisuras hace al artículo objeto de la corrosión y de esta manera dichos depósitos de cromo son inaceptables.

Los procedimientos de electrodeposición de cromo trivalente pueden depositar exitosamente un depósito de cromo decorativo. Sin embargo, el cromo decorativo no es cromo funcional y no es capaz de proporcionar los beneficios del cromo funcional.

Aunque parecería ser un simple problema de aplicar y adaptar el depósito de cromo decorativo a depósitos de cromo funcional, esto no ha ocurrido. En su lugar, durante años la meta ha continuado eludiendo los muchos

esfuerzos dirigidos a resolver este problema y alcanzar la meta de un procedimiento de electrodeposición de cromo trivalente que pueda formar un depósito de cromo cristalino.

Otra razón para buscar un procedimiento de electrodeposición de cromo trivalente es que los procedimientos en base a cromo trivalente teóricamente requieren la mitad aproximadamente como mucho de la energía eléctrica que un procedimiento hexavalente. Usando la ley de Faraday y asumiendo que la densidad del cromo es 7,14 g/cm^3 la tasa de galvanizado de un procedimiento de eficiencia catódica del 25 % con una densidad de corriente aplicada de 50 A/dm^2 es 56,6 micrómetros por dm^2 por hora para un procedimiento de galvanizado de cromo hexavalente. Con eficiencias catódicas y densidad de corriente similares un depósito de cromo del estado trivalente tendría dos veces el espesor en el mismo periodo.

Por todas estas razones, se mantiene una necesidad muy sentida de un depósito de cromo depositado cristalino funcional, un baño de electrodeposición y un procedimiento capaz de formar dicho depósito de cromo y artículos fabricados con dicho depósito de cromo, en el que el depósito está libre de macrofisuras y es capaz de proporcionar características de resistencia al desgaste y a la corrosión comparables al depósito de cromo duro funcional obtenido a partir de un procedimiento de electrodeposición de cromo hexavalente. La urgente necesidad de un baño y un procedimiento capaces de proporcionar un depósito de cromo funcional cristalino a partir de un baño sustancialmente libre de cromo hexavalente hasta el momento no se ha satisfecho.

SAKAMOTO, Y. (NIPPON KINZOKU GAKKAISHI - JOURNAL OF THE JAPAN INSTITUTE OF METALS, vol. 36, n.º 5, páginas 450 - 457 (1972-05)) describe las estructuras cristalinas y las condiciones electrolíticas de los electrodepósitos de cromo.

El documento JP H03 255270 A se refiere al problema de obtener pistones excelentes en resistencia al calor aplicando galvanizado de Cr duro de resistencia al calor que incluye un % en peso específico del total de S, C y N a la superficie. Como una solución a este problema, el documento describe que el galvanizado de Cr duro de resistencia al calor que incluye un 1,0 a un 3,0 % en peso del total de S, C y N se aplica en la superficie de un anillo de compresión. Por esto, se obtienen anillos de pistón cuya dureza no se disminuye tanto en la atmósfera a alta temperatura y que son excelentes en resistencia a abrasión y resistencia a agarrotamiento en la atmósfera a alta temperatura.

El documento US 4.062.737 (A) describe depósitos que contienen cromo libres de fisuras y que tienen buena dureza que se galvanizan por el uso de un electrolito acuoso novedoso de cromo (III). El electrolito incluye un complejo de tiocianato de acuo-cromo (III) como una fuente de cationes de cromo (III).

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un depósito de cromo que es cristalino cuando se deposita y que se deposita a partir de una solución de cromo trivalente.

La presente invención, aunque posiblemente útil para la formación de depósitos de cromo decorativo, se dirige a depósitos de cromo funcionales y en particular para depósitos de cromo cristalino funcionales que hasta el momento solo han estado disponibles a través de los procedimientos de electrodeposición de cromo hexavalente.

La presente invención proporciona una solución al problema de proporcionar un depósito de cromo funcional cristalino a partir de un baño de cromo trivalente sustancialmente libre de cromo hexavalente, pero que sin embargo es capaz de proporcionar un producto con características funcionales sustancialmente equivalentes a aquellas obtenidas de electrodepósitos de cromo hexavalente. La invención proporciona una solución al problema de reemplazar baños de chapados de cromo hexavalentes.

Más específicamente, la invención proporciona el depósito de cromo funcional cristalino definido en la reivindicación 1, el procedimiento para electrodepositar un depósito de cromo funcional cristalino en un sustrato definido en la reivindicación 5 y el baño de electrodeposición para electrodepositar un depósito de cromo funcional cristalino definido en la reivindicación 10.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 incluye tres patrones de difracción de rayos X (Cu k alfa) de cromo cristalino depositado de acuerdo con una realización de la presente invención y con cromo hexavalente de la técnica anterior.
La Figura 2 es un patrón típico de difracción de rayos X (Cu k alfa) de cromo amorfo de un baño de cromo trivalente de la técnica anterior.
La Figura 3 es un patrón típico de difracción de rayos X (Cu k alfa) que muestra el efecto progresivo de hibridar un depósito de cromo amorfo de un baño de cromo trivalente de la técnica anterior.
La Figura 4 es una serie de fotomicrografías de electrones que muestran el efecto de macrofisuramiento de hibridar un depósito de cromo inicialmente amorfo a partir de un baño de cromo trivalente de la técnica anterior.
La Figura 5 es un patrón típico de difracción de rayos X (Cu k alfa) de un depósito de cromo cristalino según se deposita de acuerdo con una realización de la presente invención.
La Figura 6 es una serie de patrones típicos de difracción de rayos X (Cu k alfa) de depósitos cristalinos de

acuerdo con realizaciones de la presente invención.
La Figura 7 es un diagrama gráfico que ilustra cómo la concentración de azufre en una realización de un depósito de cromo se relaciona con la cristalinidad del depósito de cromo.
La Figura 8 es un diagrama gráfico que compara el parámetro de la red del cristal, en Angstroms (Å) para (1) un depósito de cromo cristalino de acuerdo con una realización de la presente invención, en comparación con (2) depósitos de cromo cristalinos a partir de baños de cromo hexavalente y (3) depósitos de cromo según se depositan amorfos hibridados.
La Figura 9 es un patrón típico de difracción de rayos X (Cu k alfa) que muestra el efecto progresivo de aumentar cantidades de ácido tiosalicílico que muestran la reflexión (222) consistente confiable, la orientación {111} preferida, el depósito de cromo cristalino a partir de un baño de cromo trivalente de acuerdo con una realización de la presente invención.

Debe apreciarse que las etapas de procedimiento y las estructuras descritas a continuación no forman un flujo de procedimiento completo para fabricar partes que contienen el depósito de cromo cristalino funcional de la presente invención. La presente invención puede practicarse junto con técnicas de fabricación usadas habitualmente en la técnica y muchas de las etapas de procedimiento comúnmente practicadas se incluyen ya que son necesarias para un entendimiento de la presente invención.

Descripción detallada

Como se usa en el presente documento, un depósito de cromo decorativo es un depósito de cromo con un espesor menos de un micrómetro y normalmente menos de 0,8 micrómetros, aplicado típicamente sobre un recubrimiento de níquel o aleación de níquel electrodepositado, o sobre una serie de recubrimientos de cobre y níquel o aleación de níquel cuyos espesores combinados están en exceso de tres micrómetros.

Como se usa en el presente documento, un depósito de cromo funcional es un depósito de cromo aplicado a (de forma normal directamente en) un sustrato tal como una tira de acero ECCS (Acero Galvánicamente Recubierto con Cromo, por sus siglas en inglés) donde el espesor del cromo es generalmente mayor que 0,8 o 1 micrómetros y se usa para aplicaciones industriales no decorativas. Los depósitos de cromo funcional generalmente se aplican directamente a un sustrato. Los recubrimientos industriales toman ventaja de las propiedades especiales de cromo, incluyendo su dureza, su resistencia a calor, a desgaste, a corrosión y a erosión y su bajo coeficiente de fricción. Incluso aunque esto no tiene nada que hacer con el rendimiento, muchos usuarios quieren que los depósitos de cromo funcionales sean de apariencia decorativa. El espesor del depósito de cromo funcional puede variar desde el anteriormente indicado 0,8 o 1 micrómetros a 3 micrómetros o mucho más. En algunos casos, el depósito de cromo funcional se aplica sobre un “chapado de golpeo” tal como un chapado de níquel o de hierro en el sustrato o un sistema de “dúplex” en el que el recubrimiento del níquel, el hierro o la aleación tiene un espesor mayor que los tres micrómetros y el espesor de cromo está generalmente en exceso de los tres micrómetros. Los chapados y los depósitos de cromo funcional se denominan comúnmente chapados y depósitos de cromo “duro”.

Los baños de chapados de cromo decorativos se refieren a depósitos de cromo finos sobre un amplio intervalo de chapados de manera que los artículos de forma irregular se cubren completamente. Por otro lado, el chapado de cromo funcional, se diseña para depósitos más gruesos en artículos con formas regulares, donde es importante el chapado a eficiencia de corriente más alta y densidades de corriente más altas. Los procedimientos de chapado de cromo previos que emplean iones cromo trivalentes han sido generalmente adecuados para formar acabados solamente “decorativos”. La presente invención proporciona depósitos de cromo “duros” o funcionales.

Depósitos de cromo “duros” o “funcionales” y “decorativos” son términos conocidos en la técnica.

Como se usa en el presente documento, cuando se usa con referencia, por ejemplo, a un baño de galvanizado u otra composición, “sustancialmente libre de cromo hexavalente” significa que el baño de galvanizado u otra composición también descrita está libre de cualquier cromo hexavalente añadido intencionalmente. Como se entenderá, dicho baño u otra composición pueden contener cantidades traza de cromo hexavalente presentes como impurezas en los materiales añadidos al baño o la composición o como un sub-producto de los procedimientos de galvanizado o químicos llevados a cabo con el baño o la composición.

Como se usa en el presente documento, la expresión “orientación preferida” lleva el significado que se entendería por aquellos expertos en la materia de la cristalografía. De esta manera, la “orientación preferida” es una condición del agregado policristalino en el que las orientaciones del cristal no son aleatorias, sino que exhiben una tendencia para el alineamiento con una dirección específica en el material a granel. De esta manera, una orientación preferida puede ser, por ejemplo, {100}, {110}, {111} y múltiplos integrales de los mismos, tales como (222).

La presente invención proporciona un depósito de cromo cristalino de cuerpo cúbico centrado (BCC, por sus siglas en inglés) a partir de un baño de cromo trivalente, cuyo baño está sustancialmente libre de cromo hexavalente, y en el que el depósito de cromo es cristalino como se deposita, sin requerir un tratamiento adicional para cristalizar el depósito de cromo. De esta manera, la presente invención proporciona una solución al problema previamente sin resolver durante tanto tiempo para obtener un depósito de cromo cristalino consistente confiable a partir de un baño de galvanizado y un procedimiento que está sustancialmente libre de cromo hexavalente.

En una realización, el depósito de cromo cristalino de la presente invención está sustancialmente libre de macrofisuras, usando procedimientos de ensayo convencionales. Esto es, en esta realización bajo procedimientos de ensayo convencionales, sustancialmente no se observan macrofisuras cuando se examinan las muestras del cromo depositado.

El depósito de cromo cristalino de acuerdo con la presente invención tiene un parámetro de red cúbica de 2,8895 +/- 0,0058 Angstroms (Å). Nótese que la expresión “parámetro de red” también se usa como “constante de red”. Para fines de la presente invención, estas expresiones se consideran sinónimas. Nótese que para el cromo cristalino de cuerpo cúbico centrado, hay un único parámetro de red, ya que la unidad de celda es cúbica. Este parámetro de red se denomina más apropiadamente parámetro de red cúbica, pero en el presente documento se denomina simplemente el “parámetro de red”. En una realización, el depósito de cromo cristalino de acuerdo con la presente invención tiene un parámetro de red de 2,8895 Å +/- 0,0020 Å. En otra realización, el depósito de cromo cristalino de acuerdo con la presente invención tiene un parámetro de red de 2,8895 Å +/- 0,0015 Å. En aún otra realización, el depósito de cromo cristalino de acuerdo con la presente invención tiene un parámetro de red de 2,8895 Å +/- 0,0010 Å. Algunos ejemplos específicos se proporcionan en el presente documento de depósitos de cromo cristalinos que tienen parámetros de red dentro de estos intervalos.

El cromo cristalino elemental pirometalúrgico tiene un parámetro de red de 2,8839 Å.

El cromo cristalino electrodepositado a partir de un baño de cromo hexavalente tiene un parámetro de red que varía de aproximadamente 2,8809 Å a 2,8858 Å.

El cromo depositado como amorfo trivalente electrodepositado hibridado tiene un parámetro de red que varía de aproximadamente 2,8818 Å a 2,8852 Å, pero también tiene macrofisuras.

De esta manera, el parámetro de red del depósito de cromo de acuerdo con la presente invención es más grande que el parámetro de red de otras formas conocidas de cromo cristalino. Aunque no se desea quedar ligado a teoría alguna, se considera que esta diferencia pueda deberse a la incorporación de heteroátomos, tales como azufre, nitrógeno, carbono, oxígeno y/o hidrógeno en la red cristalina del depósito de cromo cristalino obtenido de acuerdo con la presente invención.

En una realización, el depósito de cromo cristalino de acuerdo con la invención tiene una orientación {111} preferida.

En una realización, el depósito de cromo cristalino está sustancialmente libre de macrofisuras. En una realización, el depósito de cromo cristalino no forma macrofisuras cuando se calienta a una temperatura de hasta aproximadamente 300 ºC. En una realización, el depósito de cromo cristalino no cambia su estructura cristalina cuando se calienta a una temperatura de hasta aproximadamente 300 ºC.

El depósito de cromo cristalino incluye además carbón, nitrógeno y azufre en el depósito de cromo.

El depósito de cromo contiene del 1,0 % en peso al 10 % en peso de azufre. En una realización, el depósito de cromo contiene del 1,5 % en peso al 6 % en peso de azufre. En otra realización, el depósito de cromo contiene del 1,7 % en peso al 4 % en peso de azufre. El azufre está en el depósito presente como azufre elemental y puede ser parte de una red cristalina, es decir, reemplaza y de esta manera toma la posición de un átomo de cromo en la red cristalina o toma el lugar en las posiciones huecas tetraédricas u octaédricas y distorsiona la red. En una realización, la fuente de azufre puede ser un compuesto de azufre divalente. Se proporcionan a continuación más detalles de fuentes de azufre ejemplares. En una realización, además del azufre, el depósito contiene selenio y/o telurio.

Nótese que algunas formas de cromo cristalino depositado a partir de baños de cromo hexavalente contienen azufre, pero el contenido de azufre de dichos depósitos es sustancialmente menor que el contenido de azufre de los depósitos de cromo cristalinos de acuerdo con la presente invención.

El depósito de cromo cristalino contiene del 0,1 al 5 % en peso de nitrógeno. En una realización, el depósito de cromo cristalino contiene del 0,5 al 3 % en peso de nitrógeno. En otra realización el depósito de cromo cristalino contiene aproximadamente un 0,4 por ciento en peso de nitrógeno.

En una realización, el depósito de cromo cristalino contiene del 0,1 al 5 % en peso de carbono. En otra realización, el depósito de cromo cristalino contiene del 0,5 al 3 % en peso de carbono. En otra realización el depósito de cromo cristalino contiene aproximadamente un 1,4 % en peso de carbono. En una realización, el depósito de cromo cristalino contiene una cantidad de carbono menor que la cantidad que hace al depósito de cromo amorfo. Esto es, por encima de un cierto nivel, es decir, por encima del 10 % en peso, el carbono hace al depósito de cromo amorfo y por lo tanto se sale del ámbito de la presente invención. De esta manera, el contenido de carbono debe controlarse de manera que no haga al depósito de cromo amorfo. El carbono puede estar presente como carbono elemental o como carbono carburo. Si el carbono está presente como elemento, puede estar presente bien como grafítico o amorfo.

En una realización, el depósito de cromo cristalino contiene del 1,7 % en peso al 4 % en peso de azufre, del 0,1 % en peso al 5 % en peso de nitrógeno y del 0,1 % en peso al 10 % en peso de carbono.

El depósito de cromo cristalino de la presente invención se electrodeposita a partir de un baño de galvanizado de cromo trivalente. El baño de cromo trivalente está sustancialmente libre de cromo hexavalente. En una realización, el baño está libre de cantidades detectables de cromo hexavalente. El cromo trivalente puede suministrarse como cloruro crómico, $CrCl_3$, fluoruro crómico, CrF_3, nitrato crómico, $Cr(NO_3)_3$, óxido crómico Cr_2O_3, fosfato crómico $CrPO_4$ o en una solución disponible en el mercado tal como solución de hidroxi dicloruro de cromo, una solución de cloruro crómico o una solución de sulfato de cromo, por ejemplo de McGean Chemical Company o Sentury Reagents. El cromo trivalente también está disponible como sales de sulfato crómico/sulfato sódico o potásico, por ejemplo, $Cr(OH)SO_4 \cdot Na_2SO_4$, a menudo denominados crometanos o kromsanos, químicos usados habitualmente para el curtido de cuero y disponibles de compañías tales como Elementis, Lancashire Chemical y Soda Sanayii. Como se indica a continuación, el cromo trivalente puede proporcionarse también como formiato crómico, $Cr(HCCO)_3$ de Sentury Reagents.

La concentración del cromo trivalente puede estar en el intervalo de 0,1 molar (M) a 5 M. Cuanta mayor la concentración de cromo trivalente, mayor la densidad de corriente que puede aplicarse sin dar como resultado un depósito dendrítico y en consecuencia más rápida la velocidad de deposición de cromo cristalino que puede lograrse.

El baño de cromo trivalente incluye además un aditivo orgánico tal como ácido fórmico o una sal del mismo, tal como uno o más de formiato sódico, formiato potásico, formiato amónico, formiato cálcico, formiato magnésico, etc. También pueden usarse otros aditivos orgánicos, incluyendo aminoácidos tales como glicina y tiocianato para producir depósitos de cromo cristalino a partir de cromo trivalente y su uso está dentro del ámbito de una realización de esta invención. El formiato de cromo (III), $Cr(HCCO)_3$, también podría usarse como una fuente tanto de cromo trivalente como de formiato.

El baño de cromo trivalente incluye además una fuente de nitrógeno, que puede estar en forma de hidróxido amónico o una sal del mismo, o puede ser una alquilamina primaria, secundaria o terciaria, en la que el grupo alquilo es un alquilo C_1-C_6. En una realización, la fuente de nitrógeno es distinta de un compuesto de amonio cuaternario. Además de las aminas, pueden usarse aminoácidos, hidroxiaminas tales como cuadrol y alcanolaminas polihídricas como la fuente de nitrógeno. En una realización de dichas fuentes de nitrógeno, los aditivos incluyen grupos alquilo C_1-C_6. En una realización, la fuente de nitrógeno puede añadirse como una sal, por ejemplo una sal de amina tal como una sal de hidrohaluro.

Como se indica anteriormente, el depósito de cromo cristalino incluye carbono. La fuente de carbono puede ser, por ejemplo, el compuesto orgánico tal como ácido fórmico o sal de ácido fórmico incluidos en el baño. De forma similar, el cromo cristalino puede incluir oxígeno e hidrógeno, que pueden obtenerse a partir de otros componentes del baño incluyendo electrolisis del agua o pueden derivar del ácido fórmico o la sal del mismo o de otros componentes del baño.

Además de los átomos de cromo en el depósito de cromo cristalino, pueden co-depositarse otros metales. Como se entenderá por aquellos expertos en la materia, dichos metales pueden añadirse adecuadamente al baño de electrochapado de cromo trivalente según 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 pueden incluir también, por ejemplo, P (fósforo). De hecho, todos los elementos electrodepositables a partir de solución acuosa, directamente o por inducción, como se describe por Pourbaix o por Brenner, pueden alearse en este procedimiento. En una realización, el metal aleado es distinto de aluminio. Como se conocen en la técnica, los metales electrodepositables a partir de solución 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, Tl, W y Zn, y los elementos inducibles incluyen B, C y N. Como se entenderá por aquellos expertos en la materia, el metal o átomo co-depositado está presente en una cantidad menor que la cantidad de cromo en el depósito y el depósito obtenido a partir del mismo debe ser cristalino de cuerpo centrado cúbico, como en el depósito de cromo cristalino de la presente invención obtenido en ausencia de dicho metal o átomo co-depositado.

El pH del baño de cromo trivalente está en el intervalo de 5 a 6 y, en una realización, el pH del baño del cromo trivalente es aproximadamente 5,5.

El baño de cromo trivalente se mantiene a una temperatura en el intervalo de 35 ºC a 95 ºC o al punto de ebullición de la solución, el que sea menor, durante el procedimiento de electrodeposición del depósito de cromo cristalino de la presente invención. En una realización, la temperatura del baño está en el intervalo de 45 ºC a 75 ºC y en otra realización, la temperatura del baño está en el intervalo de 50 ºC a 65 ºC y en una realización, la temperatura del baño se mantiene a aproximadamente 55 ºC, durante el procedimiento de electrodeposición del depósito de cromo cristalino.

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

A/dm^2, durante la electrodeposición del depósito de cromo cristalino a partir del baño de cromo trivalente de acuerdo con la presente invención.

Durante el procedimiento de electrodeposición del depósito de cromo cristalino de la presente invención, la corriente eléctrica puede aplicarse usando una cualquiera o cualquier combinación de dos o más de corriente directa, pulso de onda o pulso de onda periódica inversa.

De esta manera, en una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la electrodeposición de un depósito de cromo cristalino en un sustrato como se define en la reivindicación 5.

En una realización, el depósito de cromo cristalino obtenido a partir de este procedimiento tiene una orientación preferida ("PO").

En una realización, el depósito de cromo cristalino obtenido a partir de esto tiene una orientación {111} preferida.

Estos procedimientos de acuerdo con la invención pueden llevarse a cabo en las condiciones descritas en el presente documento, de acuerdo con prácticas convencionales para la electrodeposición de cromo.

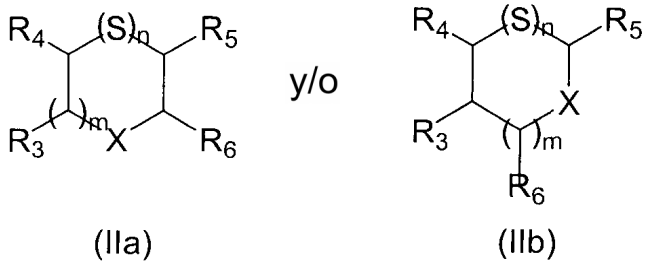
Como se indica anteriormente, se proporciona una fuente de azufre divalente como se especifica en la reivindicación 5 en el baño de galvanizado de cromo trivalente. Puede usarse una amplia diversidad de compuestos que contienen azufre divalente de acuerdo con la presente invención.

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

$$X^1\text{-}R^1(S)_n\text{-}R^2\text{-}X^2 \qquad (I)$$

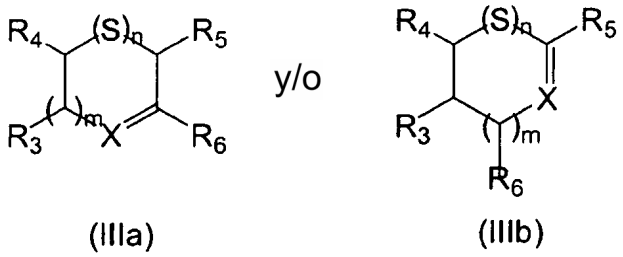
en la que en (I), X^1 y X^2 pueden ser el mismo o diferentes y cada uno de X^1 y X^2 comprende independientemente hidrógeno, halógeno, amino, ciano, nitro, nitroso, azo, alquilcarbonilo, formilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, carboxilo (como se usa en el presente documento, "carboxilo" incluye todas las formas de grupos carboxilo, por ejemplo, ácidos carboxílicos, ésteres de alquil carboxílico y sales carboxílicas), sulfonato, sulfinato, fosfonato, fosfinato, sulfóxido, carbamato, alquilo polietoxilado, alquilo polipropoxilado, hidroxilo, alquilo sustituido con halógeno, alcoxi, éster de alquil sulfato, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilfosfonato o alquilfosfinato, en los que los grupos alquilo y alcoxi son C_1-C_6 o X^1 y X^2 tomados juntos pueden formar un enlace de R^1 a R^2, formando de esta manera un anillo que contiene los grupos R^1 y R^2, en los que R^1 y R^2 puede ser el mismo o diferentes y cada uno de R^1 y R^2 comprende independientemente un enlace sencillo, alquilo, alilo, alquenilo, alquinilo, ciclohexilo, anillos aromáticos y heteroaromáticos, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquilo polietoxilado y polipropoxilado, en los que los grupos alquilo son C_1-C_6 y
en la que n tiene un valor promedio que varía 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 que tiene la fórmula general (IIa) y/o (IIb):



en las que en (IIa) y (IIb), R_3, R_4, R_5 y R_6 pueden ser el mismo o diferentes y comprenden independientemente hidrógeno, halógeno, amino, ciano, nitro, nitroso, azo, alquilcarbonilo, formilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, carboxilo, sulfonato, sulfinato, fosfonato, fosfinato, sulfóxido, carbamato, alquilo polietoxilado, alquilo polipropoxilado, hidroxilo, alquilo sustituido con halógeno, alcoxi, éster de alquil sulfato, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilfosfonato o alquilfosfinato, en los que los grupos alquilo y alcoxi son C_1-C_6,
en las que X representa carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre, selenio o telurio y en las que m varía de 0 a aproximadamente 3,
en las que n tiene un valor promedio que varía de 1 a aproximadamente 5 y
en las 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 que tiene la fórmula general (IIIa) y/o (IIIb):



en las que en (IIIa) y (IIIb), R_3, R_4, R_5 y R_6 pueden ser el mismo o diferentes y comprenden independientemente hidrógeno, halógeno, amino, ciano, nitro, nitroso, azo, alquilcarbonilo, formilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, carboxilo, sulfonato, sulfinato, fosfonato, fosfinato, sulfóxido, carbamato, alquilo polietoxilado, alquilo polipropoxilado, hidroxilo, alquilo sustituido con halógeno, alcoxi, éster de alquil sulfato, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilfosfonato o alquilfosfinato, en los que los grupos alquilo y alcoxi son C_1-C_6,
en las que X representa carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre, selenio o telurio y en las que m varía de 0 a aproximadamente 3,
en las que n tiene un valor promedio que varía de 1 a aproximadamente 5 y
en las que cada una de (IIIa) o (IIIb) incluye al menos un átomo de azufre divalente.

En una realización, en cualquiera de los compuestos anteriores que contienen azufre, el azufre puede reemplazarse por selenio o telurio. Los compuestos de selenio ejemplares incluyen seleno-DL-metionina, seleno-DL-cistina, otros seleniuros, R-Se-R', diseleniuros, R-Se-Se-R' y selenioles, R-Se-H, donde R y R' pueden ser independientemente un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, que puede incluir otros heteroátomos, tales como oxígeno o nitrógeno, similares a aquellos desvelados anteriormente para el azufre. Los compuestos de telurio ejemplares incluyen etoxi y metoxi telururo, $Te(OC_2H_5)_4$ y $Te(OCH_3)_4$.

Como se entenderá, los sustituyentes usados se seleccionan preferentemente de manera que los compuestos obtenidos de esta manera se mantengan solubles en los baños de galvanizado de la presente invención.

Ejemplos comparativos: CROMO HEXAVALENTE

En la Tabla 1 se listan ejemplos comparativos de diversos electrolitos que contienen ácido crómico hexavalente acuoso que producen depósitos de cromo funcional, las propiedades cristalográficas del depósito tabulado y la composición elemental informada basándose en el análisis de C, O, H, N y S.

Tabla 1 Electrolitos basados en cromo hexavalente para cromo funcional

	H1	**H2**	**H3**	**H4**	**H5**	**H6**
CrO_3 (M)	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	8,00
H_2SO_4 (M)		0,026	0,015	0,029		
$MgSiF_6$ (M)			0,02			
$CH_2(SO_3Na)_2$ (M)				0,015		
KIO_3 (M)					0,016	0,009
$HO_3SCH_2CO_2H$ (M)					0,18	
HCl (M)						0,070
H_2O	to 1L	to 1L	to 1L	to 1L	to 1L	to 1L
Densidad de corriente (A/dm^2)	30	20	45	50	50	62
Temperatura, °C	55	55	50	60	55	50
Eficiencia catódica, %	2-7	10-15	15-25	20-30	35-40	55-60
Red o redes	BCC	BCC	BCC	BCC	BCC-SC	BCC
Orientación preferida del grano	Aleatorio	(222) PO	(222) (211) PO	(222) PO	(110) PO	Aleatorio
Parámetro de red al depositar	2,883	2,882	2,883	2,881	2,882	2,886
Masa [C] en %		-	-	0,04	0,06	
Masa [H] en %		0,055	0,078	0,076	0,068	
Masa [O_2] en %		0,36	0,62	0,84	0,98	
Masa [S] en %		-	-	0,04	0,12	

En la Tabla 2 se tabulan ejemplos comparativos de soluciones de procedimientos de cromo trivalente por el proyecto Ecochrome para la mejor tecnología disponible. El proyecto Ecochrome fue un programa multianual patrocinado por la Unión Europea (G1RD CT-2002-00718) para encontrar una alternativa para cromo duro eficiente y de alto rendimiento basándose en cromo trivalente (véase Hard Chromium Alternatives Team (HCAT) Meeting, San Diego, CA, Jan. 24-26, 2006). Los tres procedimientos 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 lista específicamente fórmula química, se cree que el material es propietario en las presentaciones de las que se obtuvieron estos datos y no está disponible.

Tabla 2 Mejor tecnología conocida disponible para procedimientos de cromo trivalente funcional del proyecto Ecochrome

	EC1 (Cidetec)	EC2 (ENSME)	EC3 (Musashi)
Cr(III) (M)	0,40	1,19	
$CrCl_3.6H_2O$ (M) de Cr $(OH)_3$+3HCl			1,13
$H_2NCH_2CO_2H$ (M)			0,67
	EC1 (Cidetec)	EC2 (ENSME)	EC3 (Musashi)
Ligando 1 (M)	0,60		
Ligando 2 (M)	0,30		
Ligando 3 (M)	0,75		
H_3BO_3 (M)	0,75		
Conductividad de las sales (M)	2,25		
HCO2H (M)		0,19	
NH4Cl (M)		0,19	2,43
H3BO3 (M)		0,08	0,42
$AlCl_3.6H_2O$ (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^2	20,00	70,00	40,00
Eficiencia catódica	10%	~ 27%	13%
Estructura al chapar	amorfa	amorfa	amorfa
Orientación Pref.	NA	NA	NA

En la Tabla 2 los ejemplos comparativos, el ejemplo EC3 contiene cloruro de aluminio. Se han descrito otras soluciones de cromo trivalente que contienen cloruro de aluminio. Suvegh y col. (Journal of Electroanalytical Chemistry 455 (1998) 69-73) usa un electrolito que comprende 0,8 M $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl\text{-}2H_2O$, 0,5 M NH_4Cl, 0,5 M NaCl, 0,15 M H_3BO_3, 1 M de glicina y 0,45 M $AlCl_3$, pH sin describir. Hong y col. (Plating and Surface Finishing, Marzo 2001) describe un electrolito que comprende mezclas de ácidos carboxílicos, una sal de cromo, ácido bórico, cloruro potásico y una sal de aluminio, a pH 1-3). Ishida y col. (Journal of the Hard Chromium Platers Association of Japón 17, N.º 2, 31 Oct., 2002) describe soluciones que comprenden 1,126 M $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl_2H_2O$, 0,67 M de glicina, 2,43 M NH_4Cl y 0,48 M H_3BO_3 al que se añadieron cantidades variables de $AlCl_3.6H_2O$, de 0,11 a 0,41 M; los valores de pH no se describieron. De estas cuatro referencias que desvelan contener cloruro de aluminio en el baño de cromo trivalente, solamente Ishida y col. contiende que el depósito de cromo es cristalino, indicando que los depósitos cristalinos acompañan concentraciones en aumento de $AlCl_3$. Sin embargo, los intentos repetidos por los presentes inventores de replicar el experimento y producir depósitos cristalinos han fallado. Se cree que una variable experimental importante no se describe por Ishida y col. Por lo tanto, se considera que Ishida y col. falla enseñando cómo fabricar un depósito de cromo cristalino consistente confiable.

En la Tabla 3 se listan diversos electrolitos acuosos que contienen cromo trivalente ("T") y un electrolito líquido iónico ("IL") que contiene cromo trivalente, todos los cuales pueden producir depósitos de cromo en exceso de un espesor en micrómetros pero no están de acuerdo con la presente invención, y las propiedades cristalográficas del depósito tabulado.

Tabla 3 Electrolitos trivalentes en base a cromo para cromo funcional

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	IL1	MW
$Cr(OH)SO_4$. Na_2SO_4 (M)	0,39	0,39	0,39	0,55	0,39				307
KCl (M)	3,35								74,55
H_3BO_3 (M)	1,05								61,84
HCO_2^-K+ (M)	0,62								84,1
$CrCl_3$ $6H_2O$ (M)							1,13	2,26	266,4
$Cr(HCO_2)_3$						0,38			187
(M)									
CH_2OHCH_2 N^+ $(CH_3)_3Cl^-$ (M)								2,13	139,5
NH_4CHO_2 (M)		3,72					5,55		63,1
LiCl (M)								2,36	42,4
HCO_2H (M)			3,52	3,03	3,52	0,82	4,89		46,02
NH_4OH(M)			5,53	4,19	5,53				35
$(NH_4)_2SO_4$ (M)		0,61	0,61			1,18			132,1
NH_4Cl (M)		0,56	0,56	1,87	0,56	0,56			53,5
NH_4Br(M)		0,10	0,10	0,51	0,10	0,10	0,10		97,96
$Na_4P_2O_7$· 10 H_2O (M)		0,034	0,034			0,034			446
KBr (M)	0,042								119
H_2O	to 1L	to 1L	to 1L	to 1L	to 1L	to 1L	to 1L	ninguno	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^2)	12,4	20	20	20	20	50	80		
Temp. °C	45	45	45	45	45	45	45	80	
Ef. catódico	25%	15%	15%	15%	15%	30%		~ 10%	
Red o redes	Amor.	Amor.	Amor.	Amor.	Amor.	Amor.	NA	SC	
Orientación Pref. Del grano	NA	NA	NA	NA	NA	Pwdr	Pwdr	Rndm	
Parámetro de red después de hibridación 4 h./191 °C	2,882	2,884	2,882	2,886	2,883	NA	NA	-	
Aditivos orgánicos pH>4	Amor.	xtal.	xtal.	xtal.	xtal.	xtal.	xtal.		
Orientación de grano		(111), rndm	(111), rndm	(111), rndm	(111), rndm	(111), rndm	(111), rndm		
Electrolito +$AlCl_3 6H_2O$ 0,62 M, pH<3	Amor.	xtal.	xtal.	xtal.	xtal.	xtal.	xtal.		
(En la Tabla 3: "Amor." = amorfo; rndm = aleatorio; pwdr = polvo; NA = no aplicable; SC = cúbico simple; xtal. = cristalino)									

En la Tabla 4 los diversos depósitos de las Tablas 1, 2 y 3 se comparan usando procedimientos de ensayo convencionales usados frecuentemente para la evaluación de electrodepósitos de cromo funcional. A partir de esta tabla puede verse que los depósitos amorfos y los depósitos que no son BCC (cuerpo centrado cúbico) no pasan todos los ensayos iniciales necesarios.

Tabla 4 Comparación de los resultados de ensayo en el cromo funcional depositado a partir de electrolitos en las tablas 1-3

Electrolito	Estructura	Orientación	Apariencia	Ensayo de molienda	Macro-fisura después de calentar	Dureza Vickers (100g)	¿Fisuras por indentación?
H1	BCC	aleatorio	En polvo	falla	Sí	--	--
H2	BCC	(222)	lustrosa	pasa	No	900	No
H3	BCC	(222)(211)	lustrosa	pasa	No	950	No
H4	BCC	(222)	lustrosa	pasa	No	950	No
H5	BCC + SC	(222)(110)	lustrosa	falla	No	900	No
H6	BCC	aleatorio	lustrosa	falla	No	960	Sí
EC1	amor.	NA	lustrosa	falla	Sí	845-1000	Sí
EC2	amor.	NA	lustrosa	falla	Sí	1000	Sí
EC3	amor.	NA	lustrosa	falla	Sí	--	Sí
T1	amor.	NA	lustrosa	falla	Sí	1000	Sí
T2	amor.	NA	lustrosa	falla	Sí	950	Sí
T3	amor.	NA	lustrosa	falla	Sí	950	Sí
T4	amor.	NA	lustrosa	falla	Sí	900	Sí
T5	amor.	NA	lustrosa	falla	Sí	1050	No
T6	amor.	NA	lustrosa	falla	Sí	950	Sí
T7	En polvo	--	--	--	--	--	--
IL1	SC	aleatorio	Particulado negro	falla	Sí	--	--

De acuerdo con los requisitos industriales para el reemplazamiento de baños de electrodeposición de cromo hexavalente, los depósitos de los baños de electrodeposición de cromo trivalente deben ser cristalinos para ser eficaces y útiles como un depósito de cromo funcional. Se ha descubierto que ciertos aditivos pueden usarse junto con ajustes en las variables de procedimiento del procedimiento de electrodeposición para obtener un depósito de cromo deseablemente cristalino a partir de un baño de cromo trivalente que está sustancialmente libre de cromo hexavalente. Las variables de procedimiento típicas incluyen densidad de corriente, temperatura de solución, agitación de solución, concentración de aditivos, manipulación de la forma de onda de corriente aplicada y pH de la solución. Pueden usarse diversos ensayos para evaluar de forma precisa la efectividad de un aditivo particular, incluyendo, por ejemplo, difracción de rayos X (XRD) (para estudiar la estructura del depósito de cromo), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) (para la determinación de los componentes del depósito de cromo, mayores que aproximadamente el 0,2-0,5 % en peso), determinación del retroceso elástico (ERD) (para la determinación del contenido de hidrógeno) y microscopio electrónico (para la determinación de las características físicas o morfológicas tales como el fisuramiento).

En la técnica anterior, se ha considerado general y ampliamente que la deposición de cromo a partir de baños de cromo trivalente debe ocurrir a valores de pH de menos de aproximadamente 2,5. Sin embargo, se han aislado procedimientos de chapado de cromo trivalente, incluyendo procedimientos de chapado de cepillo, donde se han usado pH mayores, aunque el pH mayor que se usa en estas soluciones de chapado con cepillo no resulta en un depósito de cromo cristalino. Por lo tanto, para evaluar la efectividad de diversos aditivos, se ensayaron electrolitos estables de alto pH así como los electrolitos de bajo pH comúnmente aceptados.

Tabla 5 Aditivos que inducen la cristalización del baño T2 de cromo trivalente

Aditivo	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 q/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
Ácido tiodipropiónico	0,1, 0,5, 1,0, 1,5 g/l	no	no, sí, sí, sí

(continuación)

Aditivo	Intervalo de concentración añadida	T2 pH 2,5: ¿Cristalino?	T2 pH 4,2: ¿Cristalino?
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 3,3'-ditiodipropanoico	1,2, 5, 10 g/l	no	sí, sí, sí, sí,
Tetrahidrotiofeno*	0,5, 1,0, 1,5 ml/l	no	no, sí, sí
* no de acuerdo con la invención			

A partir de los datos mostrados en la Tabla 5 es evidente que los compuestos que tienen azufre divalente en su estructura inducen la cristalización cuando el cromo se electrodeposita a partir de una solución de cromo trivalente, aproximadamente en las concentraciones anteriormente indicadas y cuando el pH del baño es mayor que aproximadamente, en el que los cristales de cromo tienen el parámetro de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å.

Para ilustrar adicionalmente la inducción de cristalización, en la Tabla 6 se informan estudios de los aditivos que inducen cristalización usando el electrolito T3 a pH 5,5 y temperatura 50 ºC con densidades de corriente catódica idénticas de 40 A/dm^2 y tiempos de chapado de treinta minutos usando un sustrato de latón. Después de que se complete el chapado los cupones se examinan usando difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X inducida por rayos X para la determinación del espesor y fluorescencia de rayos X inducida por electrones con un espectrofotómetro de dispersión de energía para medir el contenido de azufre. La Tabla 6 resume los datos. Los datos pueden sugerir que no es solamente la presencia de un compuesto de azufre divalente en la solución a una concentración que exceda una concentración umbral que induzca la cristalización sino igualmente la presencia de azufre en el depósito.

Tabla 6 Inducción de azufre a partir de diversos aditivos de azufre divalente y los efectos en la cristalización de Cr al chapar para la solución Cr+3 y tasa de chapado.

Aditivo	Aditivo por l	Cristalino	Espesor (um)	[S] % en peso en el 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
Ácido tiodipropiónico	0,1 g	no	6,73	1
	0,5 g	sí	4,83	3,5
	1,0 g	sí	8,11	1,8

(continuación)

Aditivo	Aditivo por l	Cristalino	Espesor (um)	[S] % en peso en el depósito
Ácido tiodipropiónico	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	ves	0,35	8,3
	3,0 g	sí	0,92	9,7
Sulfuro de alilo	0,1 ml	no	6,39	1,3
(oleaginoso)	0,5 ml	sí	4,06	3,4
	1,0 ml	sí	1,33	4,9
	1,5 ml	(insoluble)	5,03	2,6
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’ – ditiopropanoico	1 g	sí	7,5	5,9
	2 g	sí	6	6,1
	5 g	sí	4	6
	10 g	sí	1	6,2
(contenido de S determinado por EDS) ("(insoluble)" significa que el aditivo se saturó a la concentración dada)				

La siguiente Tabla 7 proporciona datos adicionales que se refieren a baños de galvanizado de cromo trivalente de acuerdo con la presente invención.

Tabla 7 Formulaciones representativas para la producción de Cr cristalino según se deposita a partir de soluciones de Cr+3.

Procedimiento	Electrolito	Aditivo	pH-°C-A/dm^2	Eficiencia catódica	orientación preferida	H_v	[C]	[S]	[N]]
P1	T2	4 ml/l tiomorfolina	5,5-50-40	5-10 %	(222)	900-980	3,3	1,57	0,6
P2	T2	3 ml/l tiodietanol	5,5-50-40	10 %	Aleatoria y (222)	-	3,0	1,4	0,6
P3	T2	1 g/l L-cisteína	5,5-50-40	5 %	Aleatoria y (222)	-			
P4	T5	4 ml/l tiomorfolina	5,5-50-40	5-10 %	(222)	900-980			
P5	T5	3 ml/l tiodietanol	5,5-50-40	10 %	Aleatoria y (222)	-			
P6	T5	1 g/l L-cisteína	5,5-50-40	5 %	Aleatoria y (222)	-			
P7	T5	4 ml/l tiomorfolina	5,5-50-40	15 %	(222)	900-980			
P8	T5	3 ml/l tiodietanol	5,5-50-40	10-12 %	Aleatoria y (222)	-			
P9	T5	1 g/l L-cisteína	5,5-50-40	7-9 %	Aleatoria 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'-ditiodipropanoico	5,5-50-40	12-15 %	(222)	930-980	4,9	2,1	1,1

Los ejemplos anteriores se preparan con corriente directa y sin el uso de formas de onda catódicas complejas tales como chapado de pulso o de pulso periódico inverso, aunque dichas variaciones en la corriente eléctrica aplicada están dentro del alcance de la presente invención. Todos los ejemplos en la Tabla 7 que son cristalinos tienen una red constante de 2,8895 +/- 0,0025 Å, según se deposita.

En un ejemplo adicional de la utilidad de la presente invención se realizan deposiciones de pulso usando formas de onda de pulso sencillo generadas con un galvanostato Princeton Applied Research Modelo 273A equipado con una interfaz potenciadora de potencia y un suministro de potencia bipolar +/- 10A de Kepco, usando el procedimiento P1, con y sin tiomorfolina. Las formas de onda de pulso son ondas cuadradas, con ciclo de trabajo del 50 %, con corriente suficiente para producir una densidad de corriente global de 40 A/dm^2. Las frecuencias empleadas son 0,5 Hz, 5 Hz, 50 Hz y 500 Hz. En todas las frecuencias los depósitos de los procedimientos P1 sin tiomorfolina son amorfos mientras que los depósitos del procedimiento P1 con tiomorfolina son cristalinos según se depositan.

En un ejemplo adicional de la utilidad de esta invención se realizan deposiciones de pulso usando formas de onda de pulso sencillo generadas con un galvanostato Princeton Applied Research Modelo 273A equipado con una interfaz potenciadora de potencia y un suministro de potencia bipolar +/- 10A de Kepco, usando el procedimiento P1, con y sin tiomorfolina. Las formas de onda de pulso son ondas cuadradas, con ciclo de trabajo del 50 %, con corriente suficiente para producir una densidad de corriente global de 40 A/dm^2. Las frecuencias empleadas son 0,5 Hz, 5 Hz, 50 Hz y 500 Hz. En todas las frecuencias los depósitos de los procedimientos P1 sin tiomorfolina son amorfos mientras que los depósitos del procedimiento P1 con tiomorfolina son cristalinos según se depositan y tienen una constante de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å.

Similarmente el electrolito T5 se ensaya con y sin ácido tiosalicílico a una concentración de 2 g/l usando una diversidad de formas de onda de pulso que tienen intervalos de corriente de 66-109 A/dm^2 con duraciones de pulso de 0,4 a 200 ms y duraciones de descanso de 0,1 a 1 ms incluyendo formas de onda periódica inversa con corriente inversa de 38-55 A/dm^2 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 cristalino son homogéneos, sin la inclusión deliberada de partículas, y tienen una constante de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å. Por ejemplo, pueden usarse partículas de alúmina, teflón, carburo de silicio, carburo de tungsteno, nitruro de titanio, etc. con la presente invención para formar depósitos de cromo cristalino incluyendo dichas partículas dentro del depósito. El uso de dichas partículas con la presente invención se lleva a cabo sustancialmente de la misma manera que se conoce a partir 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, puede usarse un ánodo de grafito como un ánodo insoluble. En otra realización pueden usarse ánodos de cromo o ferrocromo solubles.

En una realización, los ánodos pueden aislarse del baño. En una realización, los ánodos pueden asilarse mediante el uso de un tejido, que puede ser de punto apretado o de tejido flojo. Los tejidos adecuados incluyen aquellos conocidos en la técnica para dicho uso, incluyendo, por ejemplo, algodón y polipropileno, el último disponible de Chautauqua Metal Finishing Supply, Ashville, NY. En otra realización, el ánodo puede aislarse mediante el uso de membranas aniónicas o catiónicas, por ejemplo, tales como membranas de ácido perfluorosulfónico comercializadas bajo los nombres comerciales

NAFION® (DuPont), ACIPLEX® (Asahi Kasei), FLEMION® (Asahi Glass) u otros suministrados por Dow o por Membranes International Glen Rock, NJ. En una realización, el ánodo puede colocarse en un compartimento, en el que el compartimento se carga con un electrolito ácido, neutro o alcalino que difiere del electrolito a granel, por un medio de intercambio iónico tal como una membrana catiónica o aniónica o un puente salino.

La **Figura 1** incluye los patrones de difracción de rayos X (Cu K alfa) de cromo cristalino depositado de acuerdo con una realización de la presente invención y con cromo hexavalente de la técnica anterior. Estos patrones de difracción de rayos X incluyen, en el fondo y en el centro, un cromo cristalino depositado a partir del electrolito T5 de cromo trivalente con 2 g/l (fondo) y 10 g/l (centro) de ácido 3,3'-ditiodipropanoico (DTDP) en el baño de cromo trivalente, respectivamente. Cada una de estas muestras se depositó con un tiempo de deposición y una densidad de corriente similares. La muestra superior, en contraste, es un depósito de cromo convencional de electrolito H4 hexavalente (como se describe anteriormente). Como se muestra en los barridos superior y del fondo, tanto para el cromo hexavalente como el caso del DTDP de 2 g/l, la ausencia de picos de sustrato de latón (identificados por (*) para el barrido del centro; véase también la Figura 9 y el texto relacionado con la misma) indica depósitos gruesos, mayores que -20 micrómetros (la profundidad de penetración de la radiación Cu k alfa a través del cromo). En contraste, la presencia de los picos de latón en el caso de DTDP 10 mg/l muestra que el DTDP en exceso puede disminuir la eficiencia catódica. En ambos casos de DTDP sin embargo, el reflejo (222) fuerte y amplio demuestra que está presente una fuerte orientación {111} preferida y que los dominios del cromo que difractan continuamente, en general a través de la correlación con el tamaño de grano, son muy pequeños y son similares al cromo del procedimiento H4 hexavalente.

La **Figura 2** es un patrón típico de difracción de rayos X (Cu K alfa) de cromo amorfo a partir de un baño de cromo trivalente de la técnica anterior. Como se muestra en la Figura 2, no hay picos agudos que correspondan a las posiciones de origen regular de los átomos en la estructura, que se observarían si el cromo depositado fuera cristalino.

La **Figura 3** es una serie de patrones típicos de difracción de rayos X (Cu K alfa) de que muestran el efecto progresivo de hibridar un depósito de cromo amorfo a partir de un baño de cromo trivalente de la técnica anterior, que no contiene azufre. En la Figura 3 se muestra una serie de barridos de difracción de rayos X, empezando en la porción menor y avanzando hacia arriba en la Figura 3, conforme el depósito de cromo se hibrida durante periodos de tiempo más y más largos. Como se muestra en la Figura 3, inicialmente el depósito de cromo amorfo da como resultado un patrón de difracción de rayos X similar a aquel de la Figura 2, pero con la hibridación continuada, el depósito de cromo gradualmente cristaliza, dando como resultado un patrón de picos agudos que corresponden a los átomos de origen regular en la estructura cristalina ordenada. El parámetro de red del depósito de cromo hibridado está en el intervalo de 2,882 a 2,885, aunque la calidad de esta serie no es lo suficientemente buena para medir de forma precisa.

La **Figura 4** es una serie de fotomicrografías electrónicas que muestran el efecto de macrofisuramiento de la hibridación de un depósito de cromo inicialmente amorfo a partir de un baño de cromo trivalente de la técnica anterior. En la fotomicrografía etiquetada “Cromo amorfo según se deposita” la capa de cromo es la capa coloreada más clara depositada en el sustrato que parece moteado. En la fotomicrografía etiquetada “1 h a 250 ºC”, después de hibridar a 250 ºC durante una hora, se han formado macrofisuras, mientras que el depósito de cromo cristaliza, las macrofisuras se extienden a través del espesor del depósito de cromo, hacia el sustrato. En esta y las posteriores fotomicrografías, la interfaz entre el depósito de cromo y el sustrato es la línea tenue que va más o menos perpendicular a la dirección de propagación de las macrofisuras y se marca por el cuadrado negro pequeño con “P1” dentro. En la fotomicrografía etiquetada “1 h a 350 ºC”, después de hibridar a 350 ºC durante una hora, se han formado macrofisuras más grandes y más definidas (en comparación con la muestra de “1 h a 250 ºC”), mientras que el depósito de cromo cristaliza, las macrofisuras se extienden a través del espesor del depósito de cromo, hacia el sustrato. En la fotomicrografía etiquetada “1 h a 450 ºC”, después de hibridar a 450 ºC durante una hora, se han formado las macrofisuras y son más grandes que las muestras de temperatura menor, mientras que el depósito de cromo cristaliza, las macrofisuras se extienden a través del espesor del depósito de cromo, hacia el sustrato. En la fotomicrografía etiquetada “1 h a 550 ºC”, después de hibridar a 550 ºC durante una hora, se han formado macrofisuras y parecen ser más largas todavía que las muestras de temperatura menor, mientras que el depósito de cromo cristaliza, las macrofisuras se extienden a través del espesor del depósito de cromo, hacia el sustrato.

La **Figura 5** muestra un patrón típico de difracción de rayos X (Cu K alfa) de un depósito de cromo cristalino según se deposita de acuerdo con la presente invención. Como se muestra en la Figura 5, los picos de difracción de rayos X son agudos y bien definidos, mostrando que el depósito de cromo es cristalino, de acuerdo con la invención.

La **Figura 6** muestra patrones tópicos de difracción de rayos X (Cu k alfa) de depósitos de cromo cristalinos de acuerdo con la presente invención. Los dos patrones de difracción de rayos X de en medio mostrados en la Figura 6 demuestran fuertes picos (222) que indican la orientación preferida (PO) {111} similar a aquella observada con el cromo cristalino depositado a partir de un baño de cromo hexavalente. Los patrones de difracción de rayos X de arriba y de abajo mostrados en la Figura 6 incluyen picos (200) que indican orientaciones preferidas observadas para otros depósitos de cromo cristalinos.

La **Figura 7** es un diagrama gráfico que ilustra cómo la concentración de azufre en una realización de un depósito de cromo se relaciona con la cristalinidad del depósito de cromo. En el gráfico mostrado en la Figura 7, si el depósito es cristalino, el eje de cristalinidad se asigna un valor de uno, mientras que si el depósito es amorfo, el eje de cristalinidad se asigna un valor de cero. De esta manera, en la realización mostrada en la Figura 7, donde el contenido de azufre del depósito de cromo varía de aproximadamente el 1,7 % en peso a aproximadamente el 4 % en peso, el depósito es cristalino, mientras que fuera de este intervalo, el depósito es amorfo. Nótese con respecto a esto, que la cantidad de azufre presente en un depósito de cromo cristalino dado puede cambiar. Esto es, en algunas realizaciones, un depósito cristalino de cromo puede contener, por ejemplo, aproximadamente el 1 % en peso de azufre y ser cristalino, y en otras realizaciones, con este contenido de azufre, el depósito sería amorfo (como en la Figura 7). En otras realizaciones, un mayor contenido de azufre, por ejemplo, hasta aproximadamente el 10 %, podría encontrarse en un depósito de cromo que sea cristalino, mientras que en otras realizaciones, si el contenido de azufre es mayor del 4 % en peso, el depósito puede ser amorfo. De esta manera, el contenido de azufre es importante, pero no controlando y no siendo la única variable que afecta a la cristalinidad del depósito de cromo derivado trivalente.

La **Figura 8** es un diagrama gráfico que compara el parámetro de la red cristalina, en Angstroms (Å) para un depósito de cromo cristalino de acuerdo con la presente invención con depósitos de cromo cristalinos de baños de cromo hexavalente y depósitos de cromo amorfos según se depositan hibridados. Como se muestra en la Figura 8, el parámetro de red de un depósito de cromo cristalino de acuerdo con la presente invención es significativamente mayor y distinto del parámetro de red del cromo derivado pirometalúrgicamente (“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 amorfos según se depositan hibridados ("T1(350 ºC)", "T1(450 ºC)" y "T1(550 ºC)"). La diferencia entre los parámetros de red de los depósitos de cromo cristalinos trivalentes de la presente invención y los parámetros de red de otros depósitos de cromo, tales como aquellos ilustrados en la Figura 8, es estadísticamente significativa, al menos al nivel de confianza del 95 %, de acuerdo con el ensayo de la "t" de Student.

La **Figura 9** es un patrón típico de difracción de rayos X (Cu k alfa) que muestra el efecto progresivo de cantidades en aumento de ácido tiosalicílico que muestran el reflejo confiable consistente (222), la orientación preferida {111}, el depósito de cromo cristalino a partir de un baño de cromo trivalente de acuerdo con una realización de la presente invención. En la Figura 9, el cromo cristalino se depositó en sustratos de latón (los picos del latón se indicaron por (*)) a partir de electrolito T5 de cromo trivalente (como se describe anteriormente) galvanizado a 10 amperios por litro (A/l) con ácido tiosalicílico nominal 2-6 g/l presente en un exceso de 140 AH/l demostrando los depósitos el reflejo confiable consistente (222), la orientación preferida {111}. Las muestras se tomaron a intervalos de -14 AH.

En una realización, la eficiencia catódica varía del 5 % al 80 % y, en una realización, la eficiencia catódica varía del 10 % al 40 %, y en otra realización, la eficiencia catódica varía del 10 % al 30 %.

En otra realización adicional puede realizarse la aleación del electrodepósito de cromo cristalino, en el que el cromo tiene una constante de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å, usando sulfato ferroso e hipofosfito sódico 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 ion ferroso al electrolito T7 dan como resultado aleaciones que contienen del 2 al 20 % de hierro. Las aleaciones son amorfas sin la adición de ácido tiosalicílico. Las adiciones de 1 a 20 g/l de hipofosfito sódico dieron como resultado aleaciones que contenían del 2 al 12 % de fósforo en el depósito. Las aleaciones fueron amorfas salvo que se añadiera ácido tiosalicílico.

En otra realización, se obtienen depósitos de cromo cristalino que tienen una constante de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å a partir de electrolito T7 con 2 g/l de ácido tiosalicílico agitado usando energía de ultrasonidos a una frecuencia de 25 kHz y 0,5 MHz. Los depósitos resultantes son cristalinos, teniendo una constante de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å, brillantes, y no hay variación significativa en la tasa de deposición independientemente de la frecuencia usada.

Nótese que, a través de toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites numéricos de los intervalos y las relaciones desvelados pueden combinarse y se considera que incluyen todos los valores que intervienen. De esta manera, por ejemplo, cuando los intervalos de 1-100 y 10-50 se desvelan específicamente, se considera que los intervalos de 1-10, 1-50, 10-100 y 50-100 están dentro del ámbito de la divulgación, como lo son los valores integrales que intervienen.

Adicionalmente, cuando el depósito de cobre se electrodeposita a partir de un baño de cromo trivalente como se desvela en el presente documento de acuerdo con la presente invención y el depósito formado de esta manera se indica en el presente documento que es cristalino, se considera que tiene una constante de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å, aunque esta constante de red específicamente se indique o no. Finalmente, se considera que todas las combinaciones posibles de elementos y componentes desvelados están dentro del ámbito de la divulgación, se mencionen específicamente o no.

Aunque los principios de la invención se han explicado en relación a ciertas realizaciones particulares y se proporcionan para fines de ilustración, ha de entenderse que diversas modificaciones de los mismos serán evidentes para aquellos expertos en la materia tras leer la memoria descriptiva. Por lo tanto, ha de entenderse que la invención desvelada en el presente documento se destina a cubrir dichas modificaciones ya que caen dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas. El ámbito de la invención se limita solamente por el ámbito de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un depósito de cromo funcional cristalino que tiene un parámetro de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å, en el que el depósito de cromo funcional comprende carbono, nitrógeno y azufre en el depósito de cromo, en el que el depósito de cromo funcional comprende del 1 % en peso al 10 % en peso de azufre, del 0,1 % en peso al 5 % en peso de nitrógeno y del 0,1 % en peso al 10 % en peso de carbono.

2. El depósito de cromo funcional cristalino de la reivindicación 1 en el que el depósito de cromo funcional se electrodeposita a partir de un baño de cromo trivalente.

3. El depósito de cromo funcional cristalino de cualquier reivindicación anterior en el que el depósito de cromo funcional está sustancialmente libre de macrofisuras.

4. El depósito de cromo funcional cristalino de cualquier reivindicación anterior en el que el cromo tiene una orientación {111} preferida.

5. Un procedimiento de electrodeposición de un depósito de cromo funcional cristalino en un sustrato, que comprende:

proporcionar un baño de electrodeposición que comprende cromo trivalente, un aditivo orgánico, una fuente de nitrógeno y al menos una fuente de azufre divalente, un pH en el intervalo de 5 a 6 y estando sustancialmente libre de cromo hexavalente;
sumergir un sustrato en el baño de electrodeposición; y
aplicar una corriente eléctrica durante un tiempo suficiente para depositar un depósito de cromo funcional cristalino en el sustrato, en el que el depósito de cromo funcional es cristalino según se deposita, en el que el depósito de cromo cristalino tiene un parámetro de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å y comprende además carbono, nitrógeno y azufre en el depósito de cromo y en el que la fuente de azufre divalente comprende uno o más de metionina, cistina, tiomorfolina, ácido tiodipropiónico, tiodietanol, cisteína, sulfuro de alilo, ácido tiosalicílico y ácido 3,3'-ditiodipropanoico.

6. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que el depósito de cromo funcional cristalino tiene una orientación {111} preferida.

7. El procedimiento de una de las reivindicaciones 5 o 6 en el que el depósito de cromo funcional cristalino comprende del 1 % en peso al 10 % en peso de azufre, del 0,1 % en peso al 5 % en peso de nitrógeno y del 0,1 % en peso al 10 % en peso de carbono.

8. El procedimiento de cualquiera las reivindicaciones 5-7 en el que la fuente de nitrógeno comprende hidróxido de amonio o una sal de amonio o una amina primaria, secundaria o terciaria.

9. El procedimiento de cualquiera las reivindicaciones 5-8 en el que el depósito de cromo funcional cristalino no forma macrofisuras cuando se calienta a una temperatura de hasta 300 ºC.

10. Un baño de electrodeposición para electrodepositar un depósito de cromo funcional cristalino, que comprende:

una fuente de cromo trivalente que tenga una concentración de al menos 0,1 molar y estando sustancialmente libre de cromo hexavalente añadido;
un aditivo orgánico;
una fuente de nitrógeno;
una fuente de azufre divalente, que comprende uno o más de metionina, cistina, tiomorfolina, ácido tiodipropiónico, tiodietanol, cisteína, sulfuro de alilo, ácido tiosalicílico y ácido 3,3'-ditiodipropanoico;
un pH en el intervalo de 5 a 6;
una temperatura de funcionamiento en el intervalo de 35 ºC a 95 ºC; y
una fuente de energía eléctrica aplicada entre un ánodo y un cátodo sumergidos en el baño de electrodeposición.

11. El baño de electrodeposición de la reivindicación 10 en el que el depósito de cromo funcional cristalino tiene un parámetro de red de 2,8895 +/- 0,0025 Å.

12. El baño de electrodeposición de cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11 en el que el depósito de cromo funcional cristalino tiene una orientación {111} preferida.

13. El baño de electrodeposición de cualquiera de las reivindicaciones 10-12
en el que el depósito de cromo funcional cristalino comprende del 1 % en peso al 10 % en peso de azufre, del 0,1 % en peso al 5 % en peso de nitrógeno y del 0,1 % en peso al 10 % en peso de carbono.

14. El baño de electrodeposición de cualquiera de las reivindicaciones 10-13
en el que el aditivo orgánico comprende uno o más de ácido fórmico o una sal del mismo, un aminoácido o un tiocianato.

15. El baño de electrodeposición de la reivindicación 10 en el que la fuente de nitrógeno comprende hidróxido amónico o una sal del mismo, una alquilamina primaria, secundaria o terciaria, en la que el grupo alquilo es un alquilo C_1-C_6, un aminoácido, una hidroxiamina o alcanolaminas polihídrica, en el que los grupos alquilo en la fuente de nitrógeno comprenden grupos alquilo C_1-C_6.

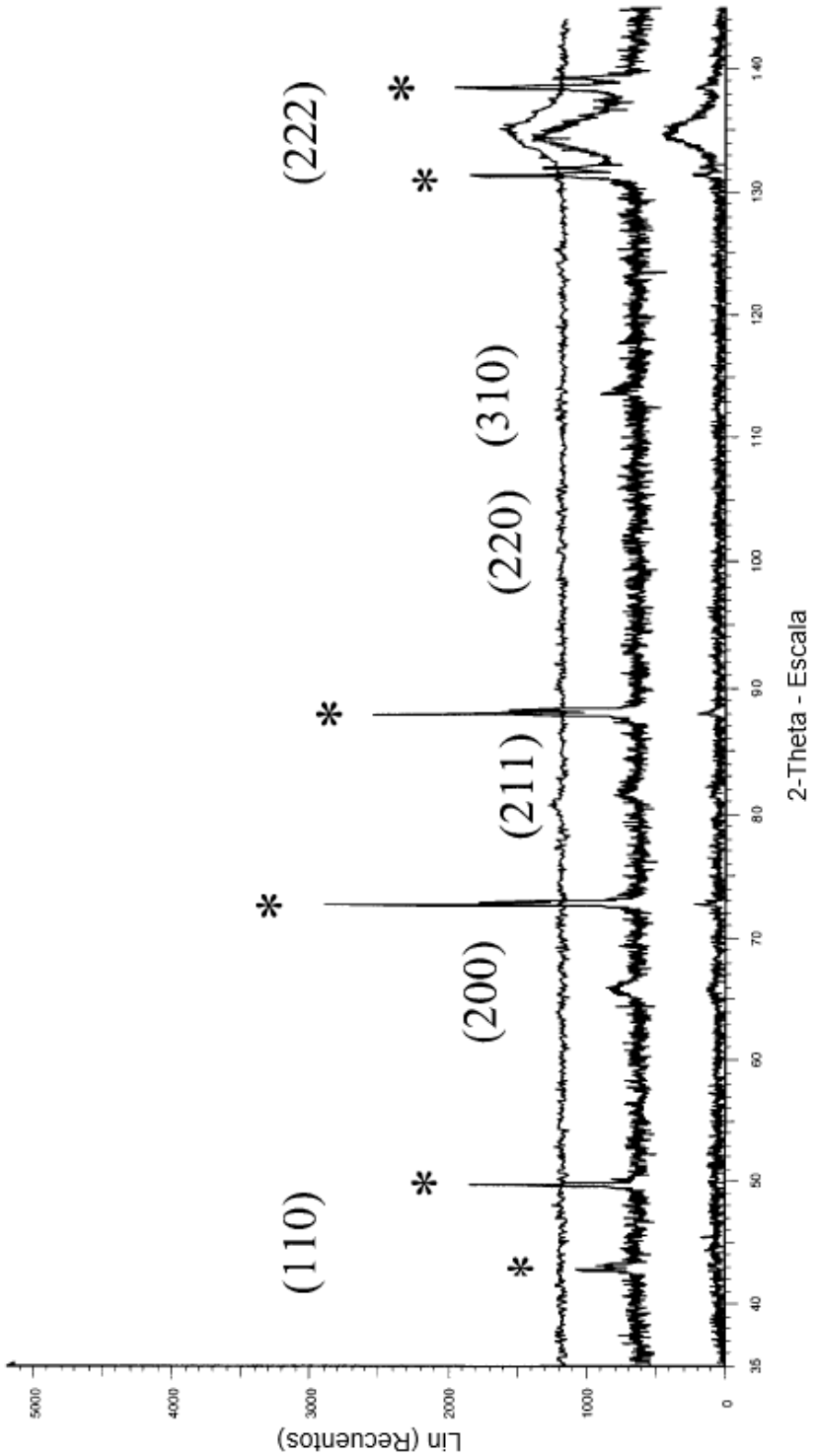

(110)
(200)
(211)
(220)
(310)
(222)
*
Lin (Recuentos)
5000
4000
3000
2000
1000
0
35
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
2-Theta - Escala

Fig. 1

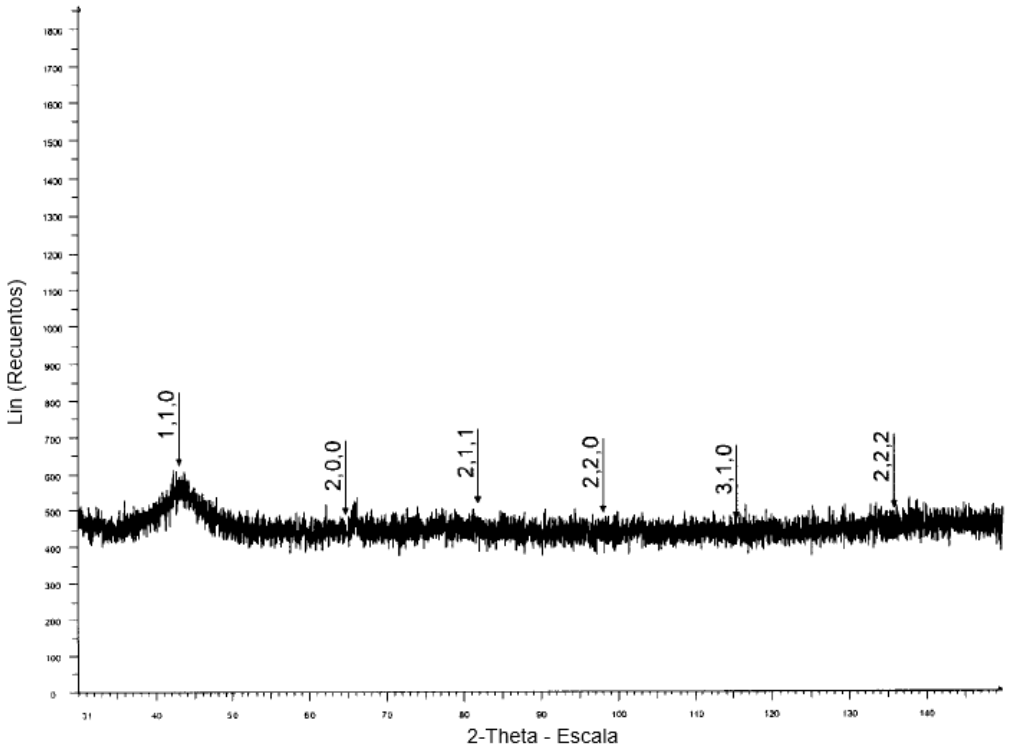


Fig. 2

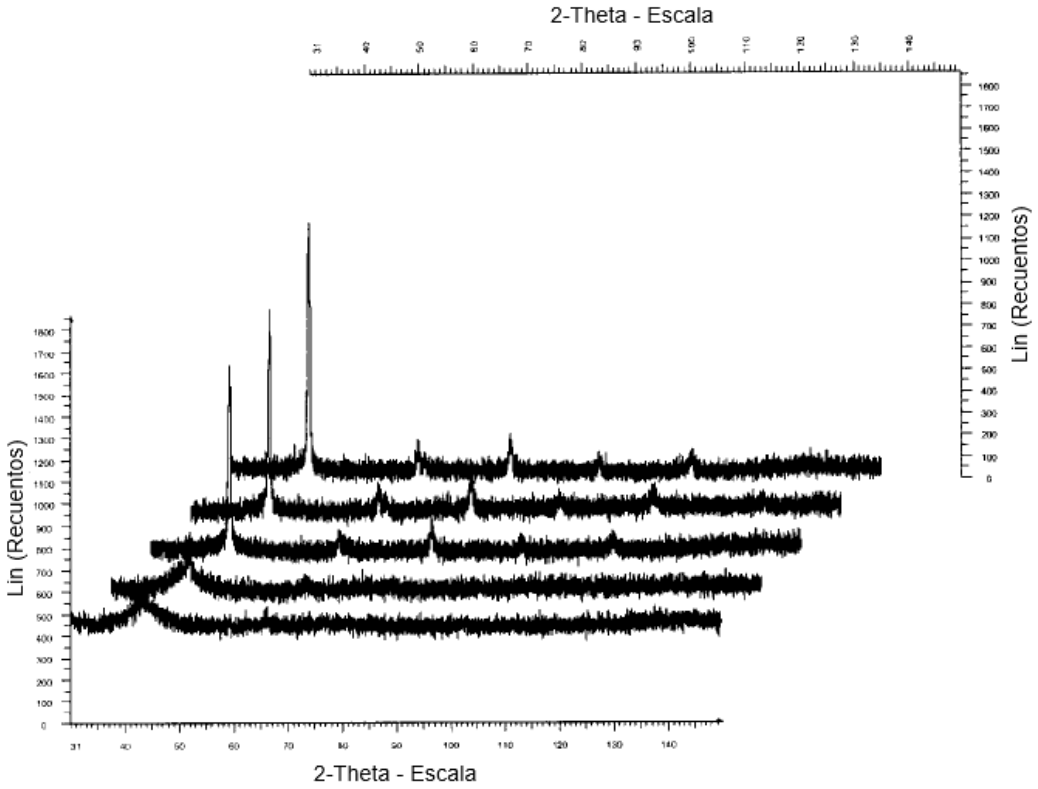


Fig. 3

SS

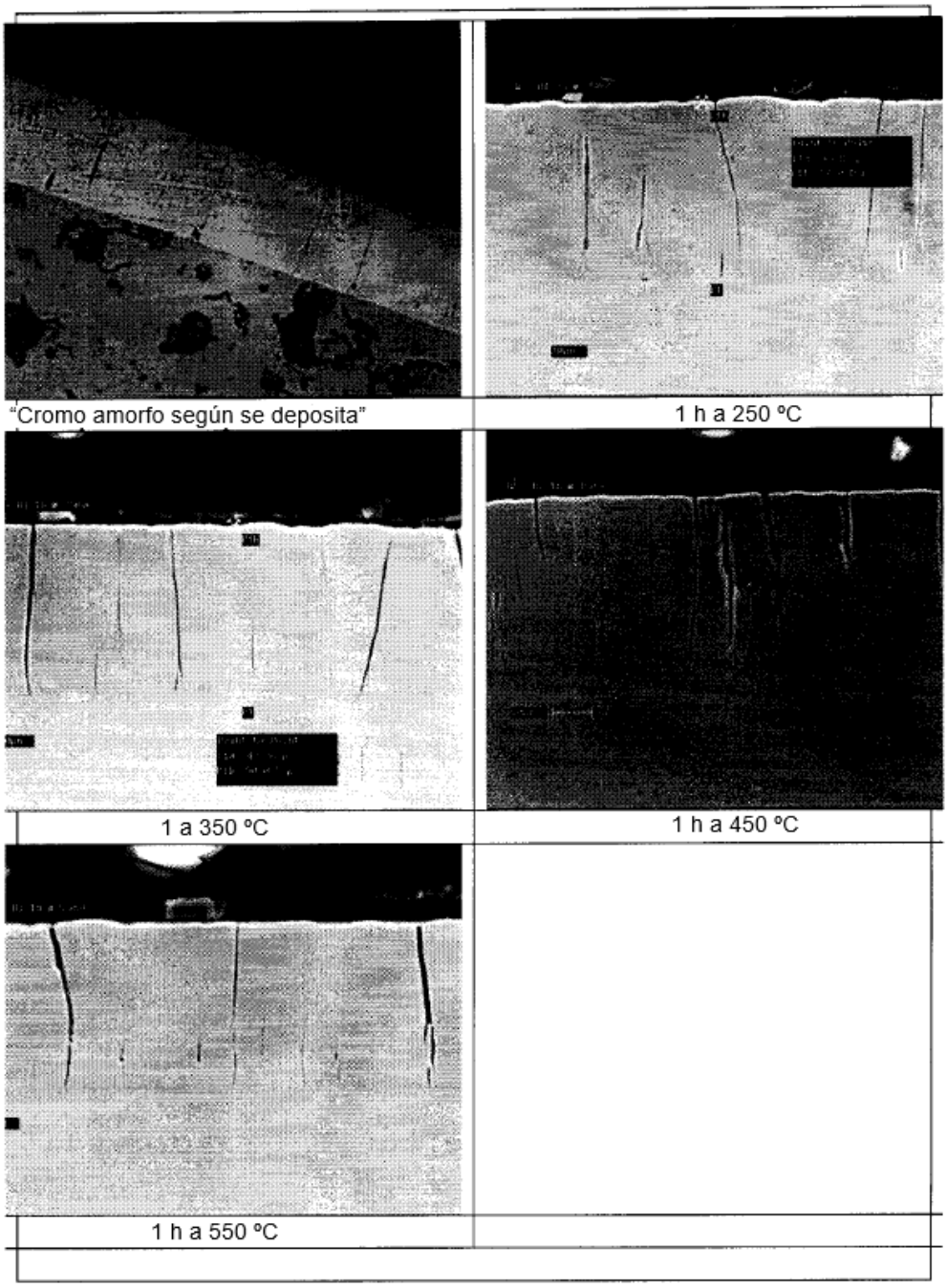

"Cromo amorfo según se deposita"
1 h a 250 ºC
1 a 350 ºC
1 h a 450 ºC
1 h a 550 ºC

Fig. 4

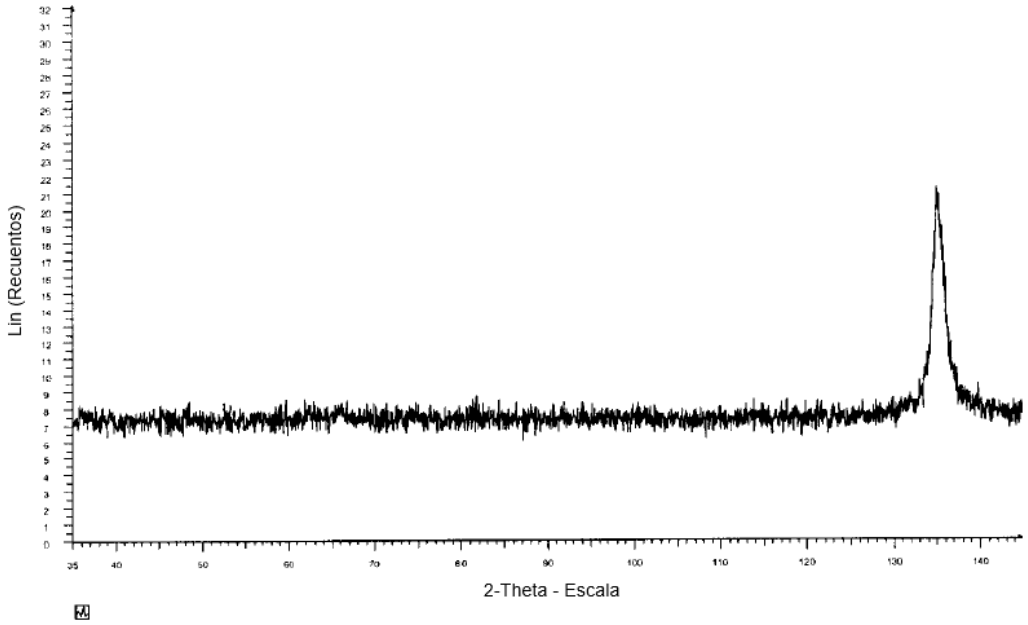


Fig. 5

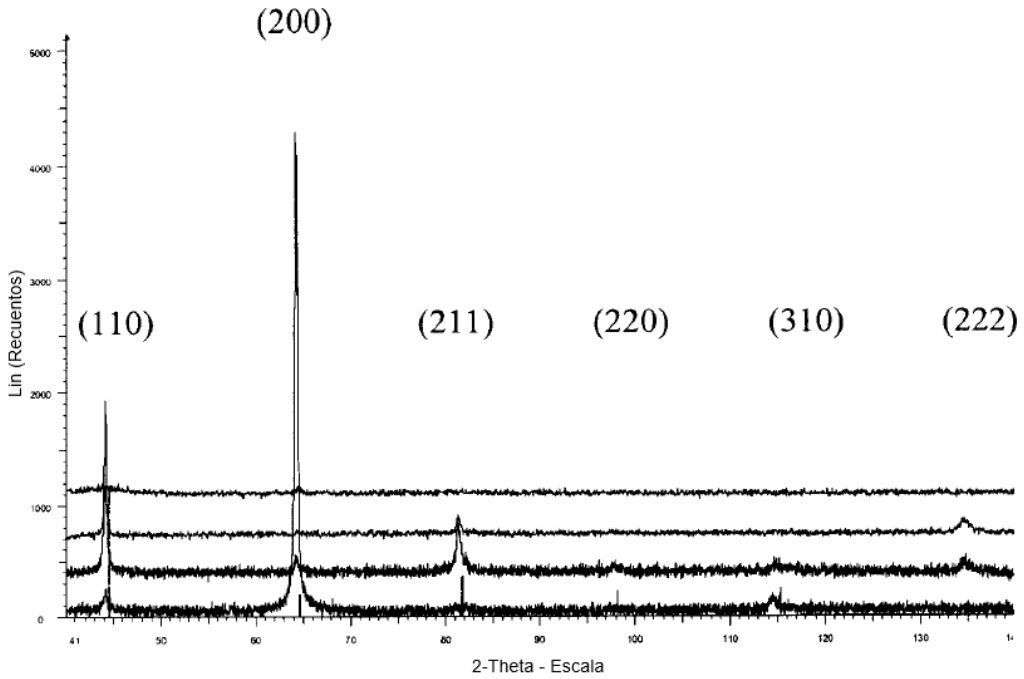

(200)
(110)
(211)
(220)
(310)
(222)
Lin (Recuentos)
5000
4000
3000
2000
1000
0
41
50
60
70
80
90
100
110
120
130
2-Theta - Escala

Fig. 6

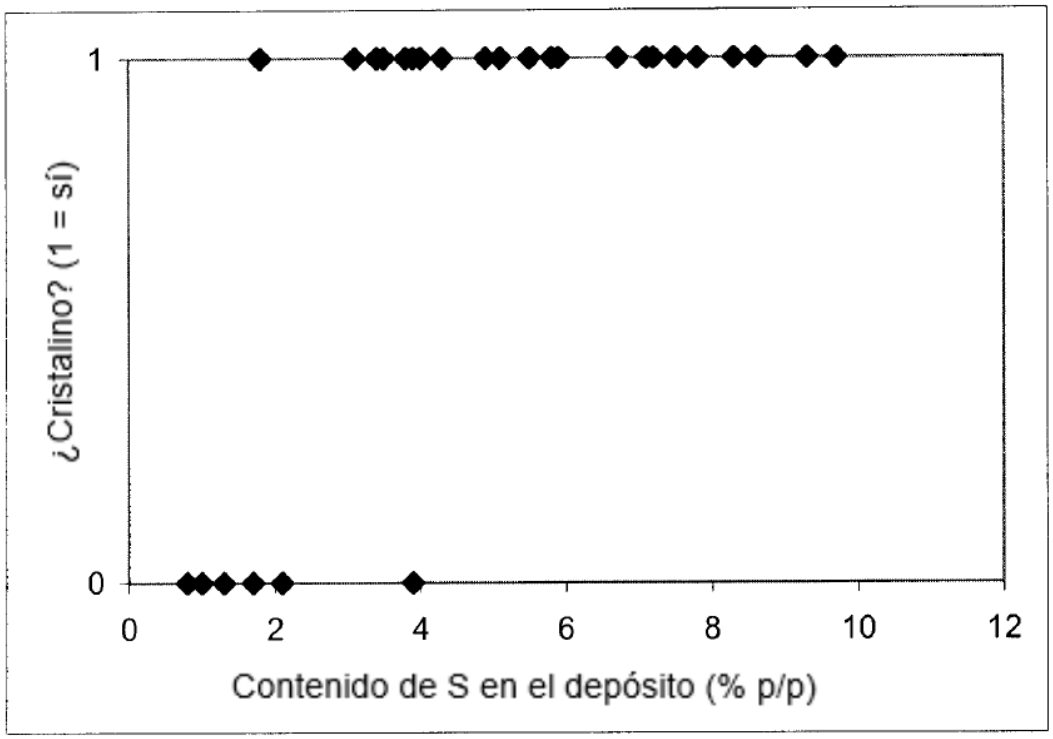

1
0
¿Cristalino? (1 = sí)
0
2
4
6
8
10
12
Contenido de S en el depósito (% p/p)

Fig. 7

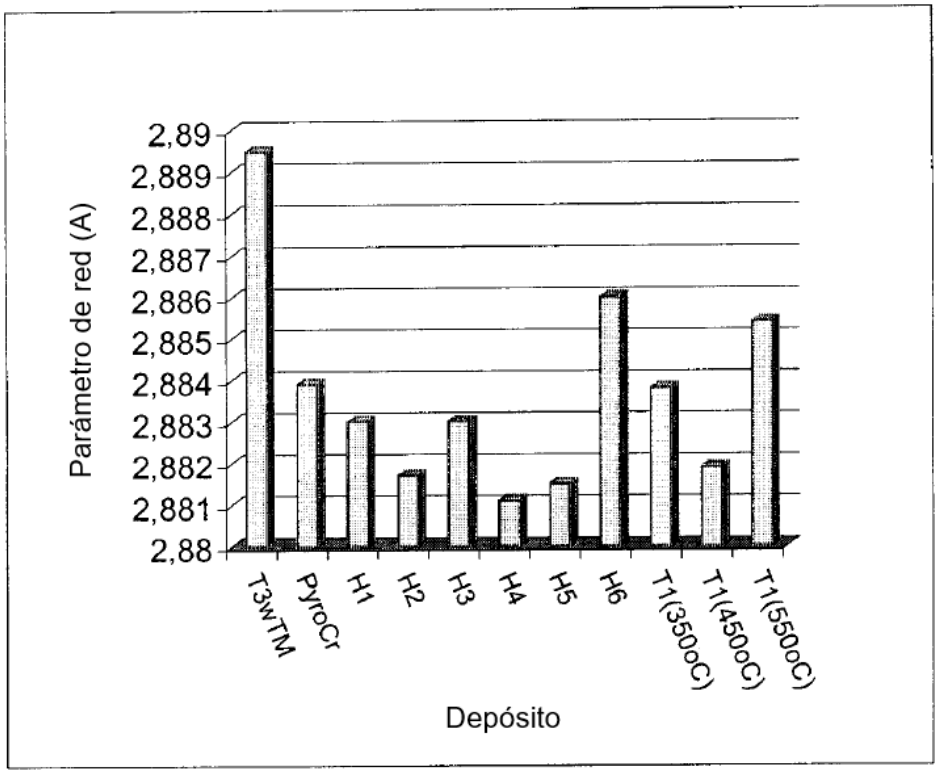

2,89
2,889
2,888
2,887
2,886
2,885
2,884
2,883
2,882
2,881
2,88
Parámetro de red (A)
T3wTM
PyroCr
H1
H2
H3
H4
H5
H6
T1(350oC)
T1(450oC)
T1(550oC)
Depósito

Fig. 8

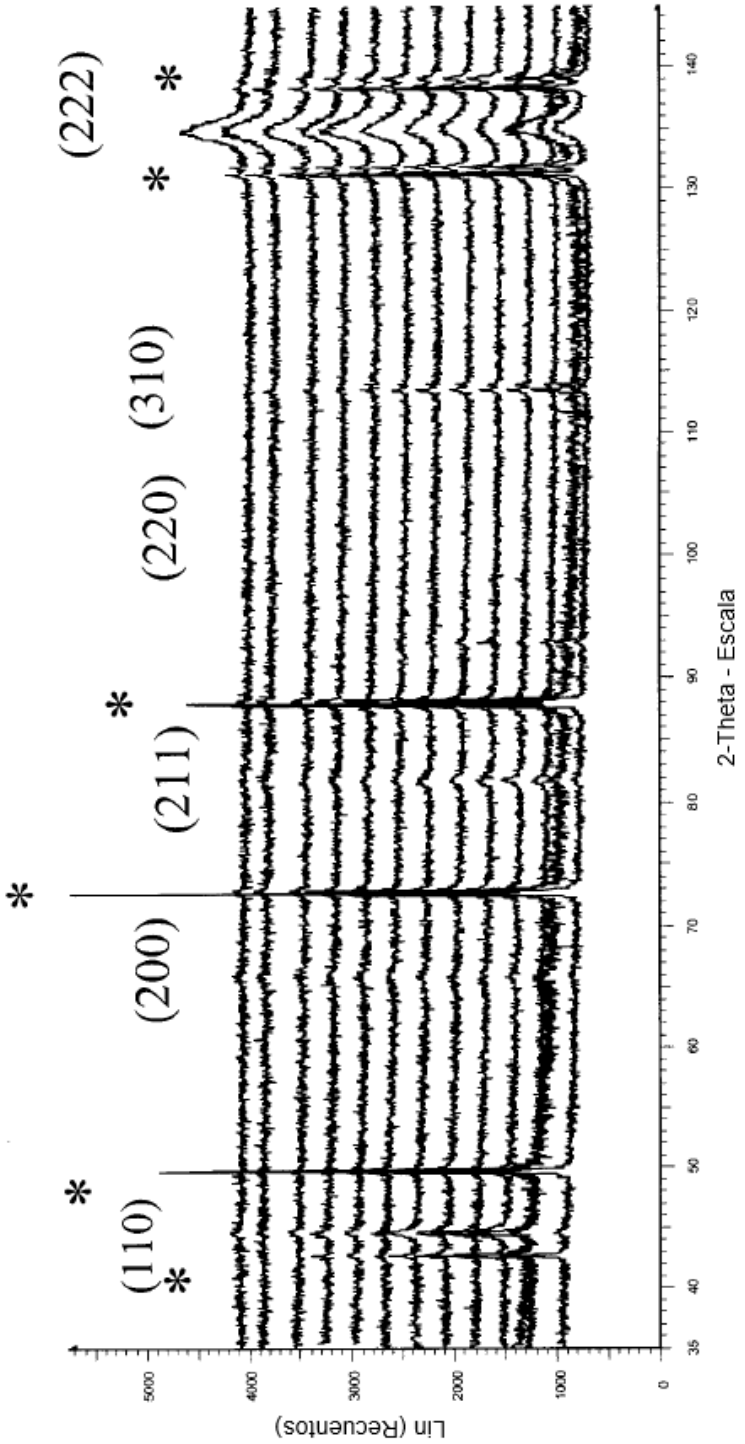

(110)
(200)
(211)
(220)
(310)
(222)
*
Lin (Recuentos)
5000
4000
3000
2000
1000
0
35
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
2-Theta - Escala

Fig. 9