



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0710028-0 B1**

**(22) Data do Depósito:** 28/03/2007

**(45) Data de Concessão:** 14/02/2018



\* B R P I 0 7 1 0 0 2 8 B 1 \*

---

**(54) Título:** DEPÓSITO DE CROMO FUNCIONAL CRISTALINO, SEU PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO, E BANHO DE ELETRODEPOSIÇÃO

**(51) Int.Cl.:** C25D 3/06; C25D 3/10

**(30) Prioridade Unionista:** 31/03/2006 US 60/788,387

**(73) Titular(es):** ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH

**(72) Inventor(es):** CRAIG V. BISHOP; AGNES ROUSSEAU; ZOLTAN MATHE

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"DEPÓSITO DE CROMO FUNCIONAL CRISTALINO, SEU PROCESSO DE ELETRO-DEPOSIÇÃO, E BANHO DE ELETRODEPOSIÇÃO"**.

CAMPO TÉCNICO

5                   A presente invenção refere-se, em geral, a cromo cristalino eletrodepositado, depositado por banhos de cromo trivalentes, métodos para eletrodepositar esses depósitos de cromo e artigos com esses depósitos de cromo aplicados nos mesmos.

ANTECEDENTES

10                   A eletrodeposição começou no início do século XX ou final do século XIX e proporciona um revestimento de superfície funcional, superior, no que se refere à resistência tanto ao desgaste como à corrosão. Porém, no passado, esse revestimento superior, como um revestimento funcional (em oposição a um revestimento decorativo) só era obtido de banhos de gal-  
15                   vanoplastia de cromo hexavalente. Cromo eletrodepositado de banho de cromo hexavalente é depositado em uma forma cristalina, a qual é altamente desejável. Formas amorfas de revestimento de cromo não são úteis. A química que é usada na tecnologia atual está baseada em íons de cromo hexavalente, que são considerados carcinogênicos e tóxicos. Operações de re-  
20                   vestimento de cromo estão sujeitas a restrições ambientais rígidas e severas. Embora a indústria tenha desenvolvido muitos métodos de trabalho com cromo hexavalente para reduzir os riscos, tanto a indústria como a ciência vêm buscando, há muitos anos, uma alternativa apropriada.

                    Dada a importância e a superioridade de revestimento de cromo, a  
25                   fonte alternativa de cromo mais óbvia para revestimento com cromo é cromo trivalente. Sais de cromo trivalente oferecem muito menos riscos à saúde e ao meio ambiente do que compostos de cromo hexavalentes. Muitos banhos de eletrodeposição de cromo trivalente diferentes têm sido tentados e testados ao longo dos anos. Mas, nenhum desses banhos de cromo trivalente conseguiu  
30                   produzir um depósito de cromo confiavelmente uniforme, que fosse comparável ao que é obtido de processos de eletrodeposição de cromo hexavalente.

                    Cromo hexavalente é muito tóxico e está sujeito a controles re-

para exposição a cromo hexavalente foi publicada em *29 CFR Parts 1910, 1915, et al., Occupational Exposure to Hexavalent Chromium; Final Rule*. Nessa Norma, uma substituição é descrita como "uma medida (de engenharia) de controle ideal" e "a substituição de materiais tóxicos com uma alternativa menos arriscada sempre deve ser considerada" (*Federal Register/Vol. 71, No. 39/Tuesday, February 28, 2006/ Rules and Regulations* pp. 10345).  
5 Desse modo, existem fortes determinações governamentais para que cromo hexavalente seja substituído com outra forma de cromo. Mas, até a presente invenção, nenhum processo tem obtido sucesso na eletrodeposição de um  
10 depósito de cromo cristalino confiavelmente uniforme de um banho de galvanoplastia de cromo trivalente ou outro cromo não hexavalente.

Em geral, na técnica anterior, todos os processos de eletrodeposição de cromo trivalente formam um depósito de cromo amorfo. Embora seja possível recozer o depósito de cromo amorfo a cerca de 350 a 370°C,  
15 e, desse modo, criar um depósito de cromo cristalino, o recozimento resulta na criação de microfissuras, que são indesejáveis, tornando o depósito de cromo essencialmente inútil. Microfissuras são definidas como fissuras que se estendem através de toda a espessura da camada de cromo, descendo até o substrato. Como as microfissuras atingem o substrato, o depósito de  
20 cromo não pode proporcionar sua função de resistência à corrosão. Acredita-se que as microfissuras surjam do processo de cristalização, uma vez que a forma cristalina cúbica, de corpo centralizado, tem um volume menor do que o depósito de cromo amorfo, tal como depositado, e a carga resultante faz com que o depósito de cromo se fenda, formando as microfissuras.  
25 Em contraste, depósitos de cromo cristalinos de processos de eletrodeposição hexavalentes geralmente incluem microfissuras, que são menores e se estendem apenas por uma fração da distância da superfície do depósito em direção ao substrato, e não se estende através de toda a espessura do depósito de cromo. Existem alguns casos, nos quais pode ser obtido um depó-  
30 sito de cromo livre de fissuras de um eletrólito de cromo hexavalente. A frequência de microfissuras no cromo de eletrólitos de cromo hexavalentes, quando presentes, é da ordem de 40 ou mais fissuras por centímetro, en-

quanto o número de microfissuras em depósitos amorfos de eletrólitos de cromo trivalente, recozidos pra formar cromo cristalino, quando presentes, é de cerca de uma ordem de tamanho menor. Mesmo com uma frequência muito mais baixa, as microfissuras tornam o depósito cristalino derivado de cromo trivalente inaceitável para uso funcional. Depósitos de cromo funcionais precisam oferecer tanto resistência ao desgaste como resistência à corrosão, e a presença de microfissuras torna o artigo sujeito à corrosão e, desse modo, esses depósitos de cromo não inaceitáveis.

Processos de eletrodeposição de cromo trivalente são bem sucedidos em depositar um depósito de cromo decorativo. Mas, cromo decorativo não é cromo funcional, e não é capaz de proporcionar os benefícios de cromo funcional.

Embora possa parecer que é uma questão simples aplicar e adaptar o depósito de cromo decorativo para depósitos de cromo funcionais, isso não tem ocorrido. Na verdade, há muitos anos essa meta tem continuado a frustrar os muitos esforços voltados para a solução desse problema e atingir a meta de um processo de eletrodeposição de cromo trivalente, que possa formar um depósito de cromo cristalino.

Outra razão para buscar um processo de eletrodeposição de cromo trivalente é que processos baseados em cromo trivalente teoricamente necessitam de cerca de metade da energia elétrica do que um processo hexavalente. Usando a lei de Faraday, e presumindo que a densidade de cromo seja de  $7.14 \text{ g/cm}^3$ , a quantidade de revestimento de um processo com eficiência catódica de 25%, com densidade de corrente aplicada de  $50 \text{ A/dm}^2$ , é de  $56.6 \text{ microns por dm}^2$ , por hora, para um processo de revestimento de cromo hexavalente. Com eficiências catódicas e densidade de corrente similares, um depósito de cromo do estado trivalente teria o dobro da espessura no mesmo período de tempo.

Por todas essas razões, continua a haver uma necessidade sentida há muito tempo por um depósito de cromo cristalino quando depositado funcional, um banho de eletrodeposição e um processo capaz de formar esse depósito de cromo e artigos feitos com esse depósito de cromo, nos quais

o depósito de cromo esteja livre de microfissuras e seja capaz de proporcionar características de uso funcional e resistência à corrosão comparáveis ao depósito de cromo duro, funcional, obtido de um processo de eletrodeposição de cromo hexavalente. A necessidade urgente de um banho e um processo capaz de fornecer um depósito de cromo funcional, cristalino, de um  
5 banho, substancialmente livre de cromo hexavalente, até o presente ainda não foi satisfeita.

### SUMÁRIO

A presente invenção põe à disposição um depósito que é cristalino  
10 quando depositado, e que é depositado de uma solução de cromo trivalente.

A presente invenção, embora seja possivelmente útil para a formação de depósitos de cromo decorativos, está voltada, principalmente, para depósitos de cromo funcionais, e, particularmente, para depósitos de cromo cristalinos, funcionais, que até o presente só têm estado disponíveis através de processos de eletrodeposição de cromo hexavalente.  
15

A presente invenção oferece uma solução para o problema de obter um depósito de cromo funcional, cristalino, de um banho de cromo trivalente, substancialmente livre de cromo hexavalente, mas que, não obstante, é capaz de fornecer um produto com características funcionais substancialmente equivalentes às obtidas de eletrodeposições de cromo hexavalente. A invenção oferece uma solução para o problema de substituição de banhos de revestimento de cromo hexavalente.  
20

### DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

Fig. 1 inclui três padrões de difração de raios X (Cu k alfa) de cromo cristalino depositado de acordo com uma modalidade da presente invenção e com cromo hexavalente da técnica anterior.  
25

Fig. 2 é um padrão de difração de raios X típico (Cu k alfa) de cromo amorfo de um banho de cromo trivalente da técnica anterior.

Fig. 3 é um padrão de difração de raios X típico (Cu k alfa), que mostra o efeito progressivo de recozer um depósito de cromo amorfo de um  
30 banho de cromo trivalente da técnica anterior.

Fig. 4 é uma série de eletrofotomicrografias, que mostram o efei-

to de macrofissura do recozimento de um depósito de cromo inicialmente amorfo de um banho de cromo trivalente da técnica anterior.

Fig. 5 é um padrão de difração de raios X típico (Cu k alfa) de um depósito de cromo cristalino quando depositado, de acordo com uma modalidade da presente invenção.

Fig. 6 é uma série de padrões de difração de raios X (Cu k alfa) de depósitos de cromo cristalinos de acordo com modalidades da presente invenção.

Fig. 7 é um gráfico que ilustra como a concentração de enxofre em uma modalidade de um depósito de cromo está relacionada com a cristalinidade do depósito de cromo.

Fig. 8 é um gráfico que compara o parâmetro de retículo cristalino, em Angstroms (Å) para (1) um depósito de cromo cristalino de acordo com uma modalidade da presente invenção, comparado com (2) depósitos de cromo cristalinos de banhos de cromo hexavalente e (3) depósitos de cromo amorfos quando depositados, recozidos.

Fig. 9 é um padrão de difração de raios X típico (Cu k alfa) mostrando o efeito progressivo de quantidades crescentes de ácido tiossalílico, mostrando a reflexão de (222), confiavelmente uniforme, a orientação preferida de (111), do depósito de cromo cristalino de um banho de cromo trivalente, de acordo com uma modalidade da presente invenção.

Deve ser observado que as etapas de processo e estruturas descritas abaixo não formam um curso de processo completo para produzir partes que contêm o depósito de cromo cristalino, funcional, da presente invenção. A presente invenção pode ser praticada em conjunto com técnicas de fabricação atualmente usadas na técnica, e estão incluídas apenas tantas etapas de processo normalmente praticadas tais como são necessárias para um entendimento da presente invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

Tal como usado no presente, um depósito de cromo decorativo é um depósito de cromo com uma espessura menor do que um micron, e, frequentemente, menor do que 0.8 micron, tipicamente aplicado sobre um re-

vestimento de níquel ou liga de níquel eletrodepositado, ou sobre uma série de revestimentos de cobre e níquel ou de ligas de níquel, cuja espessura combinada excede três microns.

5 Tal como usado no presente, um depósito de cromo funcional é um depósito de cromo aplicado a (freqüentemente, diretamente a) um substrato, tal como uma fita de aço ECCS (Aço Revestido Eletroliticamente com Cromo), onde a espessura de cromo é, em geral, maior do que 0.8 ou 1 micron, e é usado para aplicações industriais, não decorativas. Depósitos de cromo funcionais são aplicados, em geral, diretamente a um substrato. Revestimentos industriais tiram vantagem das propriedades especiais de cromo, inclusive sua dureza, sua resistência ao calor, desgaste, corrosão e erosão, e seu baixo coeficiente de fricção. Embora não tenha nada a ver com desempenho, muitos usuários querem que os depósitos de cromo funcionais sejam decorativos na aparência. A espessura do depósito de cromo funcional pode variar dos 0.8 ou 10 1 micron acima citados a 3 microns ou muito mais. Em alguns casos, o depósito de cromo funcional é aplicado sobre um 'revestimento de **strike**', tal como um revestimento de níquel ou ferro sobre um substrato, ou um sistema 'duplex', no qual o revestimento de níquel, ferro ou de liga tem uma espessura maior do que três microns e a espessura de cromo excede, em geral, três 15 20 microns. Revestimentos e depósitos de cromo funcionais frequentemente são designados como revestimentos e depósitos de cromo "duros".

Banhos de revestimento de cromo decorativos referem-se a depósitos de cromo finos sobre âmbito de revestimento amplo, de modo que artigos com formato irregular são completamente cobertos. Por outro lado, o 25 revestimento de cromo funcional, destina-se a depósitos mais espessos sobre artigos de formato regular, onde o revestimento a uma eficiência de corrente mais alta e a densidades de corrente mais altas é importante. Processos de revestimento de cromo precedentes, usando íons de cromo trivalente geralmente têm sido apropriados apenas pra formar acabamentos "decorativos". A presente invenção põe à disposição depósitos de cromo "duros" ou 30 funcionais, mas não está limitada aos mesmos, e pode ser usada para acabamentos de cromo decorativos. Depósitos de cromo "duros" ou "funcionais"

e "decorativos" são termos conhecidos na técnica.

Tal como usado no presente, quando usado com referência, por exemplo, a um banho de galvanoplastia ou outra composição, "substancialmente livre de cromo hexavalente" significa que o banho de galvanoplastia ou outra composição descrita desse modo está livre de qualquer cromo hexavalente adicionado intencionalmente. Tal como é entendido, esse banho ou outra composição pode conter quantidades de traço de cromo hexavalente presentes como impureza em materiais adicionados ao banho ou composição ou como produto secundário de processos eletrolíticos ou químicos, realizados com o banho ou composição.

Tal como usado no presente, o termo "orientação preferida" tem o significado que é entendido pelos que são versados na técnica cristalográfica. Desse modo, "orientação preferida" é uma condição de um agregado policristalino, no qual as orientações do cristal não são aleatórias, mas, de preferência, apresentam uma tendência para alinhamento com uma direção específica na matéria prima. Desse modo, uma orientação preferida pode ser, por exemplo (100), (110), (111) e múltiplos inteiros dos mesmos, tal como (222).

A presente invenção proporciona um depósito de cromo cristalino cúbico, de corpo centralizado (BCC), confiavelmente uniforme, de um banho de cromo trivalente, banho esse que é substancialmente livre de cromo hexavalente, e no qual o depósito de cromo é cristalino quando depositado, sem necessitar de outro tratamento para cristalizar o depósito de cromo. Desse modo, a presente invenção oferece uma solução para o problema de longa existência, previamente não solucionado, de obter um depósito de cromo cristalino, confiavelmente uniforme, de um banho de galvanoplastia e um processo, que estão substancialmente livres de cromo hexavalente.

Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino da presente invenção está substancialmente livre de macrofissuras, usando métodos de teste comuns. Isto é, nessa modalidade, sob métodos de teste comuns, substancialmente, não são observadas quaisquer macrofissuras, quando amostras do cromo depositado são examinadas.

Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino de acordo

com a presente invenção tem um parâmetro de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0025$  Angstroms (Å). Observa-se que o termo "parâmetro de retículo cristalino" algumas vezes também é usado como "constante de retículo cristalino". Para os fins da presente invenção, esses termos são considerados sinônimos. Observa-se que para o cromo cristalino cúbico de corpo centralizado, existe um único parâmetro cristalino, uma vez que a célula unitária é cúbica. Esse parâmetro de retículo cristalino é mais adequadamente designado como parâmetro de retículo cristalino cúbico", mas no presente é designado simplesmente como "parâmetro de retículo cristalino". Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino de acordo com a presente invenção tem um parâmetro de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0020$  Å. Em outra modalidade, o depósito de cromo cristalino de acordo com a presente invenção tem um parâmetro de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0020$  Å. Em ainda outra modalidade, o depósito de cromo cristalino de acordo com a presente invenção tem um parâmetro de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0010$  Å. No presente, são apresentados alguns exemplos específicos de depósitos de cromo cristalinos, com parâmetros de retículo cristalino dentro desses âmbitos.

Cromo cristalino elementar, pirometalúrgico, tem um parâmetro de retículo cristalino de  $2.8839$  Å.

Cromo cristalino, eletrodepositado de um banho de cromo hexavalente tem um parâmetro de retículo cristalino que varia de cerca de  $2.8809$  Å a cerca de  $2.8858$  Å.

Cromo trivalente, amorfo quando depositado, eletrodepositado, recozido, tem um parâmetro de retículo cristalino que varia de cerca de  $2.8818$  Å a cerca de  $2.8852$  Å, mas também tem microfissuras.

Desse modo, o parâmetro de retículo cristalino do depósito de cromo de acordo com a presente invenção é maior do que o parâmetro de retículo cristalino de outras formas de cromo cristalino. Embora não seja imposto por teoria, considera-se que essa diferença possa dever-se à incorporação de heteroátomos, tais como enxofre, nitrogênio, carbono, oxigênio e/ou hidrogênio, no retículo cristalino do depósito de cromo cristalino, obtido de acordo com a presente invenção.

Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino de acordo com a invenção tem uma orientação preferida de (111).

Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino está substancialmente livre de microfissuras. Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino não forma microfissuras, quando aquecido para uma temperatura de até cerca de 300°C. Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino não modifica sua estrutura cristalina quando aquecido para uma temperatura de até cerca de 300°C.

Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino inclui, ainda, carbono, nitrogênio e enxofre no depósito de cromo.

Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino contém de cerca de 1.0% em peso a cerca de 10% em peso de enxofre. Em outra modalidade, o depósito de cromo contém de cerca de 1.5% em peso a cerca de 6% em peso de enxofre. Em outra modalidade, o depósito de cromo contém de cerca de 1.7% em peso a cerca de 4% em peso de enxofre. O enxofre está presente no depósito como enxofre elementar e pode ser uma parte do retículo cristalino, i.e., substituindo e, portanto, assumindo a posição de um átomo de cromo no retículo cristalino ou assumindo um lugar nas posições vagas tetraédricas ou octaédricas e distorcendo o retículo cristalino. Em uma modalidade, a fonte de enxofre pode ser um composto de enxofre divalente. Mais detalhes sobre exemplos de fontes de enxofre são indicados abaixo. Em uma modalidade, em vez de ou em adição a enxofre, o depósito contém selênio ou telúrio.

Observa-se que algumas formas de cromo cristalino depositado de banhos de cromo hexavalentes contêm enxofre, mas o teor de enxofre desses depósitos de cromo é substancialmente mais baixo do que o teor de enxofre dos depósitos de cromo cristalino de acordo com a presente invenção.

Observa-se que algumas formas de cromo cristalino depositado de banhos de cromo hexavalente contêm enxofre, mas o teor de enxofre desses depósitos de cromo é substancialmente mais baixo do que o teor de enxofre dos depósitos de cromo cristalino de acordo com a presente invenção.

Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino contém de

cerca de 0.1% em peso a cerca de 5% em peso de nitrogênio. Em outra modalidade, o depósito de cromo cristalino contém de cerca de 0.5% em peso a cerca de 3% em peso de nitrogênio. Em outra modalidade, o depósito de cromo cristalino contém cerca de 0.4% em peso de nitrogênio.

- 5                   Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino contém de cerca de 0.1% em peso a cerca de 5% em peso de carbono. Em outra modalidade, o depósito de cromo cristalino contém de cerca de 0.5% em peso a cerca de 3% em peso de carbono. Em outra modalidade, o depósito de cromo cristalino contém cerca de 0.4% em peso de carbono. Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino contém uma quantidade de carbono menor do que a quantidade que torna o depósito de cromo amorfo. Isto é, acima de um determinado nível, em uma modalidade, acima de cerca de 10% em peso, o carbono torna o depósito de cromo amorfo, e, portanto, exclui o mesmo do alcance da invenção. Desse modo, o teor de carbono deve ser controlado, para que não torne o depósito de cromo amorfo. O carbono pode estar presente como carbono elementar ou como carbono em carbureto. Se o carbono estiver presente como elementar, ele pode estar presente tanto como grafítico como amorfo.
- 10
- 15

- Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino contém de cerca de 1.7% em peso a cerca de 4% em peso de enxofre, de cerca de 0.1% em peso a cerca de 5% em peso de nitrogênio, e de cerca de 0.1% em peso a cerca de 10% em peso de carbono.
- 20

- O depósito de cromo cristalino da presente invenção é eletrodepositado de um banho de galvanoplastia de cromo trivalente. O banho de cromo trivalente está substancialmente livre de cromo hexavalente. Em uma modalidade, o banho está livre de quantidades detectáveis de cromo hexavalente. O cromo trivalente pode ser fornecido como cloreto crômico,  $\text{CrCl}_3$ , fluoreto crômico,  $\text{CrF}_3$ , nitrato crômico,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , óxido crômico,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , fosfato crômico,  $\text{CrPO}_4$ , ou em uma solução comercialmente disponível, tal como solução de dicloreto de hidróxi de cromo, solução de cloreto crômico ou solução de sulfato de cromo, por exemplo, de McGean Chemical Company ou Sentury Reagentes. Cromo trivalente também está disponível como sulfato de cromo/
- 25
- 30

sódio ou sais de sulfato de potássio, por exemplo,  $\text{Cr(OH)SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ , frequentemente chamados de crometanos ou cronsanos, substâncias químicas frequentemente usadas para curtimento de couro, e disponível de empresas tais como Elementis, Lancashire Chemical e Soda Sanayii. Tal como observado abaixo, o cromo trivalente também pode ser fornecido como formato crômico,  $\text{Cr(HCOO)}_3$  de Sentury Reagentes.

A concentração do cromo trivalente pode estar no âmbito de cerca de 0.1 molar (M) a cerca de 5 M. Quanto mais alta a concentração de cromo trivalente, tanto mais alta é a densidade de corrente que pode ser aplicada, sem resultar em um depósito dendrítico, e, conseqüentemente, tanto mais rápida razão de deposição de cromo cristalino que pode ser obtida.

O banho de cromo trivalente pode incluir, ainda, um aditivo orgânico, tal como ácido fórmico ou um sal do mesmo, tais como um ou mais de formato de sódio, formato de potássio, formato de amônio, formato de cálcio, formato de magnésio etc. Outros aditivos orgânicos, incluindo aminoácidos, tais como glicina e tiocianato, também podem ser usados para produzir depósitos de cromo cristalino de cromo trivalente e seu uso está dentro do âmbito de uma modalidade desta invenção. Formato de cromo (III),  $\text{Cr(HCOO)}_3$ , também pode ser usado como fonte tanto de cromo trivalente como de formato.

O banho de cromo trivalente pode incluir, ainda, uma fonte de nitrogênio, que pode estar na forma de hidróxido de sódio ou um sal do mesmo, ou pode ser uma alquilamina primária, secundária ou terciária, na qual o grupo alquila é uma  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alquila. Em uma modalidade, a fonte de nitrogênio é diferente de um composto de amônio quaternário. Além de aminas, aminoácidos, hidroxí aminas, tais como quadrol e alcanolaminas poliídricas, podem ser usadas como fonte de nitrogênio. Em uma modalidade dessas fontes de nitrogênio, os aditivos incluem grupos  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alquila.

Em uma modalidade, a fonte de nitrogênio pode ser adicionada como um sal, por exemplo, um sal de amina, tal como um sal de hidrohalogeneto.

Tal como observado acima, o depósito de cromo cristalino pode

incluir carbono. A fonte de carbono pode ser, por exemplo, o composto orgânico, tal como ácido fórmico ou sal de ácido fórmico incluído no banho. De modo similar, o cromo cristalino pode incluir oxigênio e hidrogênio, que podem ser obtidos de outros componentes do banho, incluindo eletrólise de água, ou também podem ser derivados do ácido fórmico ou sal do mesmo, ou de outros componentes do banho.

Além dos átomos de cromo no depósito de cromo cristalino, outros metais podem ser co-depositados. Tal como é entendido pelos que são versados na técnica, esses metais podem ser adicionados apropriadamente ao banho de galvanoplástica de cromo trivalente, conforme desejado, para obter diversas ligas cristalinas de cromo no depósito. Esses metais incluem, mas não estão necessariamente limitados a, Re, Cu, Fe, W, Ni, Mn, e também podem incluir, por exemplo, P (fósforo). De fato, todos os elementos eletrodepositáveis de solução aquosa, diretamente ou por indução, tal como descrito por Pourbaix ou por Brenner, podem ser misturados nesse processo. Em uma modalidade, o metal misturado é diferente de alumínio. Tal como é conhecido na técnica, metais eletrodepositáveis de solução aquosa incluem: 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 e Zn, e elementos indutíveis incluem B, C e N. Tal como é entendido pelos que são versados na técnica, o metal ou átomo co-depositado está presente em uma quantidade menor do que a quantidade de cromo no depósito e o depósito obtido desse modo deve ser cristalino cúbico de corpo centralizado, tal como o é o depósito de cromo da presente invenção obtido na ausência desse metal ou átomo co-depositado.

O banho de cromo trivalente compreende, ainda, um pH de pelo menos 4.0 e o pH pode variar até pelo menos cerca de 6.5. Em uma modalidade, o pH do banho de cromo trivalente está no âmbito de cerca de 4.5 a cerca de 4.5 a cerca de 6.5, e em outra modalidade, o pH do banho de cromo está no âmbito de cerca de 4.5 a cerca de 6, e em outra modalidade, o pH do banho de cromo trivalente está no âmbito de cerca de 5 a cerca de 6, e em uma modalidade, o pH do banho de cromo trivalente é de cerca de 5.5.

Em uma modalidade, o banho de cromo trivalente é mantido a

uma temperatura no âmbito de cerca de 35°C a cerca de 115°C ou do ponto de ebulição da solução, o que for menor, durante o processo de eletrodeposição do depósito de cromo cristalino da presente invenção. Em uma modalidade, a temperatura do banho está no âmbito de cerca de 45°C a cerca de 75°C, e, em outra modalidade, a temperatura do banho está no âmbito de cerca de 50°C a cerca de 65°C, e, em uma modalidade, a temperatura do banho é mantida em cerca de 55°C, durante o processo de eletrodeposição do depósito de cromo cristalino.

Durante o processo de eletrodeposição do depósito de cromo cristalino da presente invenção, a corrente elétrica é aplicada a uma densidade de corrente de pelo menos cerca de 10 amperes por decímetro quadrado ( $A/dm^2$ ). Em outra modalidade, a densidade de corrente está no âmbito de cerca de 10  $A/dm^2$  a cerca de 200  $A/dm^2$ , e em outra modalidade, a densidade de corrente está no âmbito de cerca de 10  $A/dm^2$  a cerca de 100  $A/dm^2$ , e em outra modalidade, a densidade de corrente está no âmbito de cerca de 20  $A/dm^2$  a cerca de 70  $A/dm^2$ , e, em outra modalidade, a densidade de corrente está no âmbito de cerca de 30  $A/dm^2$  a cerca de 60  $A/dm^2$ , durante a eletrodeposição do depósito de cromo cristalino do banho de cromo trivalente de acordo com a presente invenção.

Durante o processo de eletrodeposição do depósito de cromo cristalino da presente invenção, a corrente elétrica pode ser aplicada usando qualquer uma de uma ou qualquer combinação de dois ou mais de corrente direta, forma de onda pulsada ou forma de onda inversa periódica pulsada.

Desse modo, em uma modalidade, a presente invenção põe à disposição um processo para eletrodepositar um depósito de cromo cristalino sobre um substrato, que inclui as etapas de: obter um banho de galvanoplastia aquoso, que compreende cromo trivalente, ácido fórmico ou um sal do mesmo, e pelo menos uma fonte de enxofre divalente, e substancialmente livre de cromo hexavalente; imergir um substrato no banho de galvanoplastia; e aplicar uma corrente elétrica para depositar um depósito de cromo cristalino sobre o substrato, sendo que o depósito de cromo é cristalino conforme depositado.

Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino obtido por esse processo tem um parâmetro de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0025$  Å. Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino obtido por esse processo tem uma orientação preferida ("PO").

5            Em outra modalidade, a presente invenção põe à disposição um processo para eletrodepositar um depósito de cromo cristalino sobre um substrato, que inclui as etapas de:

obter um banho de galvanoplastia aquoso, que compreende cromo trivalente, ácido fórmico, e substancialmente livre de cromo hexavalente;

10                    imergir um substrato no banho de galvanoplastia; e

aplicar uma corrente elétrica para depositar um depósito de cromo cristalino sobre o substrato, sendo que o depósito de cromo é cristalino conforme depositado e o depósito de cromo cristalino tem um parâmetro de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ . Em uma modalidade, o depósito de cromo cristalino obtido desse modo tem uma orientação preferida de (111).

Esses processos de acordo com a invenção podem ser realizados sob as condições descritas no presente e de acordo com práticas comuns para eletrodeposição de cromo.

Tal como observado acima, uma fonte de enxofre divalente é, de preferência, prevista no banho de galvanoplastia de cromo trivalente. Uma ampla variedade de compostos contendo enxofre divalente pode ser usada de acordo com a presente invenção.

Em uma modalidade, a fonte de enxofre divalente pode incluir um ou uma mistura de dois ou mais de um composto com a fórmula geral (I):



sendo que em (I),  $X^1$  e  $X^2$  podem ser iguais ou diferentes e cada um de  $X^1$  e  $X^2$  compreende, independentemente um do outro, hidrogênio, halogênio, amino, ciano, nitro, nitroso, azo, alquilcarbonil, formila, alcóxicarbonil, aminocarbonil, alquilaminocarbonil, dialquilaminocarbonil, carboxila (tal como usado no presente, "carboxila" inclui todas as formas de grupos carboxila, por exemplo, ácidos carboxílicos, ésteres alquil carboxílicos e sais carboxílicos), sulfonatos, sulfinatos, fosfonatos, fosfinatos, sulfóxidos, carbamatos, alquila

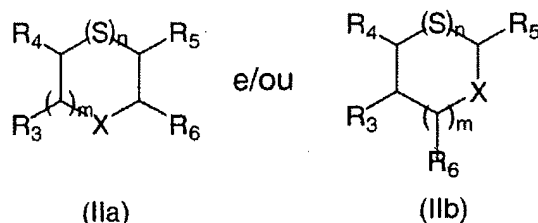
polietoxilada, alquila polipropoxilada, hidroxila, alquila substituída com halogênio, alcóxi, éster de sulfato de alquila, alquiltio, alquilsulfinila, alquilsulfonila, alquifosfonato ou alquifosfinato, sendo que os grupos alquila e alcóxi são C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou X<sup>1</sup> e X<sup>2</sup>, em conjunto, podem formar uma ligação de R<sup>1</sup> para R<sup>2</sup>,

5 desse modo, formando um anel que contém os grupos R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup>,

sendo que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> podem ser iguais ou diferentes e cada um de R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> compreende, independentemente um do outro, uma ligação simples, alquila, alila, alquenila, alquinila, cicloexila, anéis aromáticos e heteroaromáticos, alcóxicarbonil, aminocarbonil, alquilaminocarbonil, dialquilaminocarbonil, alquila polietoxilada e polipropoxilada, sendo que os grupos alquila são C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, e

10 sendo que n tem um valor médio, que varia de 1 a cerca de 5.

Em uma modalidade, a fonte de enxofre divalente pode incluir um ou a mistura de dois ou mais de um composto com a fórmula geral (IIa) e/ou (IIb):



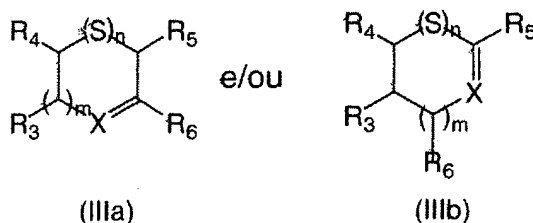
15 sendo que em (IIa) e (IIb), R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> e R<sub>6</sub> podem ser iguais ou diferentes e compreendem, independentemente um do outro, hidrogênio, halogênio, amino, ciano, nitro, nitroso, azo, alquilcarbonil, formil, alcóxicarbonil, aminocarbonil, alquilaminocarbonil, dialquilaminocarbonil, carboxila, sulfonato, sulfinato, fosfonato, fosfinato, sulfóxido, carbamato, alquila polietoxilada, alquila polipropoxilada, hidroxila, alquila substituída com halogênio, alcóxi, éster de sulfato de alquila, alquiltio, alquilsulfinila, alquilsulfonila, alquifosfonato ou

20 alquifosfinato, sendo que os grupos alquila e alcóxi são C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

sendo que X representa carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre, selênio ou telúrio, e sendo que m varia de 0 a cerca de 3,

25 sendo que n tem um valor médio que varia de 1 a cerca de 5, e sendo que cada um de (IIa) ou (IIb) inclui pelo menos um átomo de enxofre divalente.

Em uma modalidade, a fonte de enxofre divalente pode incluir um ou a mistura de dois ou mais de um composto com a fórmula geral (IIIa) e/ou (IIIb):



sendo que em (IIIa) e (IIIb), R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> e R<sub>6</sub> podem ser iguais ou diferentes e compreendem, independentemente um do outro, hidrogênio, halogênio, amino, ciano, nitro, nitroso, azo, alquilcarbonil, formil, alcóxicarbonil, aminocarbonil, alquilaminocarbonil, dialquilaminocarbonil, carboxila, sulfonato, sulfinato, fosfonato, fosfinato, sulfóxido, carbamato, alquila polietoxilada, alquila polipropoxilada, hidroxila, alquila substituída com halogênio, alcóxi, éster de sulfato de alquila, alquiltio, alquilsulfinila, alquilsulfonila, alquifosfonato ou alquifosfinato, sendo que os grupos alquila e alcóxi são C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

sendo que X representa carbono, nitrogênio, enxofre, selênio ou telúrio, e sendo que m varia de 0 a cerca de 3,

sendo que n tem um valor médio que varia de 1 a cerca de 5, e sendo que cada um de (IIIa) ou (IIIb) inclui pelo menos um átomo de enxofre divalente.

Em uma modalidade, em qualquer um dos compostos precedentes, que contêm enxofre, o enxofre pode ser substituído por selênio ou telúrio. Exemplos de compostos de selênio incluem seleno-DL-metionina, seleno-DL-cistina, outras selenidas, R-Se-R', disselenidas, R-Se-Se-R' e selenóis, R-Se-H, onde R e R' podem ser, independentemente, um grupo alquila ou arila, com 1 a 20 átomos de carbono, que podem incluir outros heteroátomos, tais como oxigênio ou nitrogênio, similares aos descritos acima para enxofre. Compostos de telúrico exemplificados incluem telurida de etóxi e metóxi, Te(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> e Te(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Tal como é entendido, os substituintes usados são, de preferência, selecionados, de modo que os compostos obtidos desse modo perma-

necem solúveis nos banhos de galvanoplastia da presente invenção.

#### EXEMPLOS COMPARATIVOS: CROMO HEXAVALENTE

- 5 Na Tabela I estão relacionados exemplos comparativos de diversos eletrólitos aquosos, que contêm ácido crômico hexavalente, que produz depósitos de cromo funcionais, propriedades cristalográficas do depósito apresentadas na tabela, e a composição elementar baseada na análise de C, O, H, N e S.

Tabela 1. Eletrólitos baseados em 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 1L   | a 1L     | a 1L           | a 1L     | a 1L     | a 1L   |
| Densidade de corrente (A/dm <sup>2</sup> )             | 30     | 20       | 45             | 50       | 50       | 62     |
| Temperatura, °C                                        | 55     | 55       | 50             | 60       | 55       | 50     |
| Eficiência catódica, %                                 | 2-7    | 10-15    | 15-25          | 20-30    | 35-40    | 55-60  |
| Lattice(s)                                             | BCC    | BCC      | BCC            | BCC      | BCC-SC   | BCC    |
| Orientação preferida dos grãos                         | Random | (222) PO | (222) (211) PO | (222) PO | (110) PO | Random |
| Parâmetro do retículo, conforme depositado             | 2.883  | 2.882    | 2.883          | 2.881    | 2.882    | 2.886  |
| Carga de [C] a %                                       |        | -        | -              | 0.04     | 0.06     |        |
| Carga de [H] a %                                       |        | 0.055    | 0.078          | 0.076    | 0.068    |        |
| Carga de [O <sub>2</sub> ] a %                         |        | 0.36     | 0.62           | 0.84     | 0.98     |        |
| Carga de [S] a %                                       |        | -        | -              | 0.04     | 0.12     |        |

- 10 Na Tabela 2 estão relacionados exemplos comparativos de soluções de processo de cromo trivalente, consideradas pelo projeto Ecochrome como sendo a melhor tecnologia disponível. O projeto Ecochrome foi um pro-

- grama plurianual patrocinado pela União européia (GIRD CT-2002000718) para encontrar uma alternativa de cromo duro eficiente e de alto desempenho, baseado em cromo trivalente (veja, Hard Chromium Alternatives Team (HCAT) Meeting, San Diego, CA, Jan. 24-26, 2006). Os três processos são
- 5 de Cidetec, um consórcio baseado na Espanha; ENSME, um consórcio baseado na França; e, Musashi, um consórcio baseado no Japão.

Nessa tabela, onde nenhuma fórmula química está especificamente relacionada, acredita-se que o material seja patenteado nas apresentações das quais esses dados foram obtidos, e não está disponível.

- 10 **Tabela 2.** Melhor tecnologia disponível para processos de cromo trivalente funcional do projeto de Ecochrome

|                                                                            | <b>EC1<br/>(Cidetec)</b> | <b>EC2<br/>(ENSME)</b> | <b>EC3<br/>(Musashi)</b> |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| Cr(III) (M)                                                                | 0,40                     | 1,19                   |                          |
| CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (M) from<br>Cr(OH) <sub>3</sub> +3HCl |                          |                        | 1,13                     |
| H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H (M)                      |                          |                        | 0,67                     |
| Ligante 1 (M)                                                              | 0,60                     |                        |                          |
| Ligante 2 (M)                                                              | 0,30                     |                        |                          |
| Ligante 3 (M)                                                              | 0,75                     |                        |                          |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (M)                                         | 0,75                     |                        |                          |
| Sais de condutividade (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                     |
| Tensoativo ml/L                                                            | 0,225                    | 0,2                    |                          |
| pH                                                                         | 2-2,3                    | ~0,1                   | ~0,3                     |
| Temp (°C)                                                                  | 45-50                    | 50                     | 50                       |
| Densidade de corrente<br>A/dm <sup>2</sup>                                 | 20,00                    | 70,00                  | 40,00                    |
| Eficiência catódica                                                        | 10%                      | ~27%                   | 13%                      |
| Estrutura conforme deposi-<br>tado amorfa amorfa amorfa                    | amorfos                  | amorfos                | amorfos                  |
| Orientação preferida                                                       | NA                       | NA                     | NA                       |

Nos exemplos comparativos da Tabela 2, o exemplo Ec3 contém cloreto de alumínio. Foram descritas outras soluções de cromo trivalente que contêm cloreto de alumínio. Suvegh et al. (Journal of Electroanalytical Chemistry 455 (1998) 69-73) usam um eletrólito que compreende 0.8 M de

5 [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O, 0.5 M de NH<sub>4</sub>Cl, 0.5 M de NaCl, 0.15 M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 1 M de glicina, e 0.45 M de AlCl<sub>3</sub>, pH não descrito. Hong et al. (Plating and Surface Finishing, March 2001) descrevem um eletrólito, que compreende misturas de ácidos carboxílicos, um sal de cromo, ácido bórico, cloreto de potássio e um sal de alumínio, a um pH de 1-3). Ishida et al. (Journal of the Hard

10 Chromium Platers Association of Japan 17, No. 2, Oct. 31, 2002) descrevem soluções, que compreendem 1.126 M de [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O, de 0.67 M glicina, 2.43 M de NH<sub>4</sub>Cl, e 0.48 M de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, às quais foram adicionadas quantidades variáveis de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, de 0.11 a 0.41M; pH não foi descrito. Dessas quatro referências, que contêm cloreto de alumínio no banho de

15 cromo trivalente, apenas Ishida et al., afirmam que o depósito de cromo é cristalino, declarando que os depósitos cristalinos acompanham concentrações crescentes de AlCl<sub>3</sub>. Porém, tentativas repetidas pelos presentes inventores de reproduzir a experiência e produzir depósitos cristalinos falharam. Acredita-se que uma variável experimental não seja descrita por Ishida et al.

20 Portanto, considera-se que Ishida et al. falharam em ensinar como fazer um depósito de cromo cristalino confiavelmente uniforme.

Na Tabela 3, diversos eletrólitos aquosos, que contêm cromo trivalente ("T") e um eletrólito líquido ("IL"), que contêm cromo trivalente, todos os quais podem produzir depósitos que excedem um micron de espes-

25 sura, estão relacionados e as propriedades cristalográficas do depósito relacionado.

**Tabela 3.** Eletrólitos baseados em cromo trivalente para cromo funcional

|                                                                | T1   | T2   | T3   | T4   | T5   | T6 | T7   | IL1  | MW    |
|----------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|----|------|------|-------|
| Cr(OH)SO <sub>4</sub> .<br>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 |

|                                                                                                          | T1    | T2             | T3             | T4             | T5             | T6             | T7             | IL1         | MW    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|-------|
| Cr(HCO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (M)                                                                   |       |                |                |                |                | 0,38           |                |             | 187   |
| CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (C<br>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    |
| (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<br>H <sub>2</sub> O (M)                                |       | 0,034          | 0,034          |                |                | 0,034          |                |             | 446   |
| KBr (M)                                                                                                  | 0,042 |                |                |                |                |                |                |             | 119   |
| H <sub>2</sub> O                                                                                         | a 1L  | a 1L           | a 1L           | a 1L           | a 1L           | a 1L           | a 1L           | ne-<br>nhum | 18    |
| pH                                                                                                       | 0,1-3 | 0,1-3          | 0,1-3          | 0,1-3          | 0,1-3          | 0,1-3          | 0,1-3          | NA          |       |
| Densidade de<br>corrente<br>(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%        |       |
| Retículo crista-<br>lino (s)                                                                             | Amor, | Amor,          | Amor,          | Amor,          | Amor,          | Amor,          | NA             | SC          |       |
| Orientação pref.<br>dos grãos                                                                            | NA    | NA             | NA             | NA             | NA             | Pwdr           | Pwdr           | Rndm        |       |
| Parâmetro de<br>retículo cristali-<br>no, após reco-<br>zimento por 4<br>h/191°C                         | 2,882 | 2,884          | 2,882          | 2,886          | 2,883          | NA             | NA             | -           |       |
|                                                                                                          |       |                |                |                |                |                |                |             |       |
| Adiviso orgâni-<br>cas pH>4                                                                              | Amor, | xtal,          | xtal,          | xtal,          | xtal,          | xtal,          | xtal,          | -----       |       |
| Orientação dos<br>grãos                                                                                  |       | (111),<br>rndm | (111),<br>rndm | (111),<br>rndm | (111),<br>rndm | (111),<br>rndm | (111),<br>rndm |             |       |
| Eletrólito +<br>+AlCl <sub>3</sub> ≅6H <sub>2</sub> O<br>0.62 M, pH<3                                    | Amor, | xtal,          | xtal,          | xtal,          | xtal,          | xtal,          | xtal,          |             |       |

(Na Tabela 3: "Amor." = amorfo; rndm = aleatório; pwdr = pó; NA = não aplicável; SC = cúbico simples; xtal. = cristalino)

Na Tabela 4, os diversos depósitos das Tabelas 1, 2 e 3 são comparados usando métodos de teste comuns, frequentemente usados para

avaliação de eletrodepósitos de cromo funcional conforme depositados. Dessa tabela pode ser observado que depósitos amorfos e depósitos que não são BCC (cúbicos de corpo centralizado) não passam em todos os testes iniciais necessários.

- 5 Tabela 4. Comparação de resultados de teste em cromo funcional, conforme depositado, de eletrólitos nas tabelas 1-3

| Eletrólito | Estrutura    | Orientação | Aparência         | Teste de moagem | Macrofissuras depois do aquecimento | Vickers de dureza (100 g) | Fissuras de entalhes? |
|------------|--------------|------------|-------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| <b>H1</b>  | BCC          | aleatória  | pulverulenta      | falhou          | sim                                 | --                        | --                    |
| <b>H2</b>  | BCC          | (222)      | lustrosa          | passou          | Não                                 | 900                       | Não                   |
| <b>H3</b>  | BCC          | (222)(211) | lustrosa          | passou          | Não                                 | 950                       | Não                   |
| <b>H4</b>  | BCC          | (222)      | lustrosa          | passou          | Não                                 | 950                       | Não                   |
| <b>H5</b>  | BCC + SC     | (222)(110) | lustrosa          | falhou          | Não                                 | 900                       | Não                   |
| <b>H6</b>  | BCC          | aleatória  | lustrosa          | falhou          | Não                                 | 960                       | Sim                   |
| <b>EC1</b> | amor.        | NA         | lustrosa          | falhou          | Sim                                 | 845-1000                  | Sim                   |
| <b>EC2</b> | amor.        | NA         | lustrosa          | falhou          | Sim                                 | 1000                      | Sim                   |
| <b>EC3</b> | amor.        | NA         | lustrosa          | falhou          | Sim                                 | --                        | Sim                   |
| <b>T1</b>  | amor.        | NA         | lustrosa          | falhou          | Sim                                 | 1000                      | Sim                   |
| <b>T2</b>  | amor.        | NA         | lustrosa          | falhou          | Sim                                 | 950                       | Sim                   |
| <b>T3</b>  | amor.        | NA         | lustrosa          | falhou          | Sim                                 | 950                       | Sim                   |
| <b>T4</b>  | amor.        | NA         | lustrosa          | falhou          | Sim                                 | 900                       | Sim                   |
| <b>T5</b>  | amor.        | NA         | lustrosa          | falhou          | Sim                                 | 1050                      | No                    |
| <b>T6</b>  | amor.        | NA         | lustrosa          | falhou          | Sim                                 | 950                       | Sim                   |
| <b>T7</b>  | pulverulenta | --         | --                | --              | --                                  | --                        | --                    |
| <b>IL1</b> | SC           | aleatória  | partículas pretas | falhou          | Sim                                 | --                        | --                    |

- De acordo com exigências industriais de substituição de banhos de eletrodeposição de cromo hexavalente, os depósitos de banhos de eletrodeposição de cromo trivalente precisam ser cristalinos, para serem eficientes e úteis como depósito de cromo funcional. Constatou-se que determinados aditivos podem ser usados junto com ajustes nas variáveis de processo do processo de eletrodeposição, para obter um depósito de cromo cristalino desejável de um banho de cromo trivalente que é substancialmente livre de cromo hexavalente. Variáveis de processo típicas incluem densidade de corrente, temperatura da solução, agitação da solução, concentração de aditivos, manipulação da forma de onda de corrente aplicada e pH d solução.
- 10
- 15

Diversos testes podem ser usados para determinar com precisão a eficácia de um aditivo específico, incluindo, por exemplo, difração de raios X (XRD) (para estudar a estrutura do depósito de cromo) espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) (para determinação de componentes do depósito de cromo, maiores do que cerca de 0.2-0.5% em peso), determinação do recuo elástico (ERD) (para determinação do teor de hidrogênio), e microscopia eletrônica (para determinação de características físicas ou morfológicas, tal como formação de fissuras).

Na técnica anterior, considerava-se, em geral e amplamente, que a deposição de cromo de banhos de cromo trivalente precisa ocorrer a valores de pH menores do que cerca de 2.5. Mas, existem processos de revestimento de cromo trivalente isolados, incluindo processos de revestimento por pincel, onde pHs mais altos têm sido usados, embora os pHs mais altos usados nessas soluções de revestimento por pincel não resultem em um depósito de cromo cristalino. Portanto, a fim de avaliar a eficácia de diversos aditivos, foram testados eletrólitos estáveis, de pH alto, bem como os eletrólitos de pH baixo, normalmente aceitos.

**Tabela 5** Aditivos que induzem cristalização de banho de cromo trivalente T2.

| Aditivo                      | Âmbito de concentração adicionado | T2 pH 2.5: Cristalino? | T2 pH 4.2: Cristalino?       |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------------|
| Metionina                    | 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 g/L            | não                    | não, sim, sim, na            |
| Cistina                      | 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 g/L            | não                    | sim, sim, sim, sim           |
| Tiomorfolina                 | 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 3 mL/L       | não                    | não, não, sim, sim, sim, sim |
| Ácido tioldiprônico          | 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 g/L            | não                    | não, sim, sim, sim           |
| Tiodietanol                  | 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 g/L            | não                    | não, sim, sim, sim           |
| Cisteína                     | 0,1, 1, 2,0, 3,0 g/L              | não                    | sim, sim, sim, sim,          |
| Sulfeto de alila             | 0,5, 1,0, 1,5 mL/L                | não                    | não, sim, sim, na            |
| Ácido tiossalíclico          | 0,5, 1, 1,5                       | não                    | sim, sim, sim                |
| Ácido 3,3'-ditiodipropanóico | 1, 2, 5, 10 g/L                   | não                    | sim, sim, sim, sim,          |
| Tetraidrotiofeno             | 0,5, 1,0, 1,5 mL/L                | não                    | não, sim, sim                |

Dos dados mostrados na Tabela 5 fica evidente que os compostos que têm enxofre divalente em sua estrutura induzem cristalização quando cromo é eletrodepositado de uma solução de cromo trivalente, a cerca das concentrações acima mencionadas e quando o pH do banho é maior do

que cerca de 4, no qual os cristais de cromo têm o parâmetro de retículo de  $2.8895 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ , de acordo com a presente invenção. Em uma modalidade, outros compostos de enxofre divalente podem ser usados nos banhos descritos no presente para eletrodepositar cromo cristalino com o parâmetro de retículo cristalino da presente invenção. Em uma modalidade, compostos com enxofre, selênio ou telúrio, quando usados tal como descrito no presente, também induzem a cristalização de cromo. Em uma modalidade, os compostos de selênio e telúrio correspondem aos compostos de enxofre identificados acima e, tal como os compostos de enxofre, resultam na eletrodeposição de cromo cristalino, com um parâmetro de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ .

Para ilustrar adicionalmente a indução de cristalização, na Tabela 6 estão relacionados estados sobre aditivos que induzem a cristalização, usando o eletrólito T3, a pH 5.5 e temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , com densidades de corrente catódica idênticas de  $40 \text{ A/dm}^2$  e tempos de revestimento de trinta minutos, usando substrato de bronze. Depois de o revestimento estar completo, os cupons são examinados usando difração de raios X, fluorescência de raios X induzida por raios X, para determinação de espessura, e fluorescência induzida por elétrons, com um espectrofotômetro de energia dispersiva, para medir o teor de enxofre. A tabela 6 resume os dados. Os dados podem sugerir que não é só a presença de um composto de enxofre divalente na solução, a uma concentração que excede uma concentração limite que induz cristalização, mas também a presença de enxofre no depósito.

Tabela 6 Indução de enxofre de diversos aditivos de enxofre divalente e os efeitos sobre a cristalização, conforme depositado, de Cr, para uma solução de  $\text{Cr}^{+3}$ , e razão de revestimento

| Aditivo   | Aditivo para L | Cristalino  | Espessura $\mu\text{m}$ ) | [S] % em peso no depósito |
|-----------|----------------|-------------|---------------------------|---------------------------|
| Metionina | 0,1 g          | não         | 3,13                      | 2,1                       |
|           | 0,5 g          | sim         | 2,57                      | 4,3                       |
|           | 1,0 g          | sim         | 4,27                      | 3,8                       |
|           | 1,5 g          | (insolúvel) | 7,17                      | 2,6                       |
| Cistina   | 0,1 g          | sim         | 1,62                      | 3,9                       |
|           | 0,5 g          | sim         | 0,75                      | 7,1                       |
|           | 1,0 g          | sim         | 1,39                      | 9,3                       |

| Aditivo                     | Aditivo para L | Cristalino  | Espessura $\mu\text{m}$ ) | [S] % em peso no depósito |
|-----------------------------|----------------|-------------|---------------------------|---------------------------|
|                             | 1,5 g          | sim         | 0,25                      | 8,6                       |
| Tiomorfolino                | 0,1 mL         | não         | 6,87                      | 1,7                       |
|                             | 0,5 mL         | não         | 11,82                     | 3,9                       |
|                             | 1 mL           | sim         | 7,7                       | 5,9                       |
|                             | 1,5 mL         | sim         | 2,68                      | 6,7                       |
|                             | 2 mL           | sim         | 4,56                      | 7,8                       |
|                             | 3 mL           | sim         | 6,35                      | 7,1                       |
| Ácido tiodipriônico         | 0,1 g          | não         | 6,73                      | 1                         |
|                             | 0,5 g          | sim         | 4,83                      | 3,5                       |
|                             | 1,0 g          | sim         | 8,11                      | 1,8                       |
|                             | 1,5 g          | sim         | 8,2                       | 3,1                       |
| Tiodietanol                 | 0,1 mL         | não         | 4,88                      | 0,8                       |
|                             | 0,5 mL         | sim         | 5,35                      | 4                         |
|                             | 1,0 mL         | sim         | 6,39                      | 4                         |
|                             | 1,5 mL         | sim         | 3,86                      | 4,9                       |
| Cisteína                    | 0,1 g          | sim         | 2,08                      | 5,1                       |
|                             | 1,0 g          | sim         | 1,3                       | 7,5                       |
|                             | 2,0 g          | sim         | 0,35                      | 8,3                       |
|                             | 3,0 g          | sim         | 0,92                      | 9,7                       |
| Sulfeto de alila            | 0,1 mL         | não         | 6,39                      | 1,3                       |
| (oleoso)                    | 0,5 mL         | sim         | 4,06                      | 3,4                       |
|                             | 1,0 mL         | sim         | 1,33                      | 4,9                       |
|                             | 1,5 mL         | (insolúvel) | 5,03                      | 2,6                       |
| Ácido tiosalicílico         | 0,5 g          | sim         | 2,09                      | 5,8                       |
|                             | 1,0 g          | sim         | 0,52                      | 5,5                       |
|                             | 1,5 g          | sim         | 0,33                      | 7,2                       |
|                             | 1,5 g          | sim         | 0,33                      | 7,2                       |
| Ácido 3,3'-ditiodipropânico | 1 g            | sim         | 7,5                       | 5,9                       |
|                             | 2 g            | sim         | 6                         | 6,1                       |
|                             | 5 g            | sim         | 4                         | 6                         |
|                             | 10 g           | sim         | 1                         | 6,2                       |

(S teor determinado por EDS)

("insolúvel") significa que o aditivo foi saturado na concentração desejada)

A Tabela 7 abaixo fornece dados adicionais referentes aos banhos de galvanoplastia de cromo trivalente de acordo com a presente invenção.

**Tabela 7** Formulações representativas para a produção de Cr cristalino conforme depositado de soluções de Cr+3.

| Pro-<br>cesso | Eletrólito | Aditivo                                  | pH - °C -<br>A/dm <sup>2</sup> | Eficiência<br>catódica | Orientação<br>preferida | H <sub>v</sub> | [C] | [S]  | [N] |
|---------------|------------|------------------------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------------|----------------|-----|------|-----|
| P1            | T2         | 4 ml/L de tiomor-<br>folino              | 5,5-50-40                      | 5-10%                  | (222)                   | 900-<br>980    | 3,3 | 1,57 | 0,6 |
| P2            | T2         | 3 ml/L de tiodietanol                    | 5,5-50-40                      | 10%                    | Aleatória e<br>(222)    | -              | 3,0 | 1,4  | 0,6 |
| P3            | T2         | 1 g/L de 1-cisteína                      | 5,5-50-40                      | 5%                     | Aleatória e<br>(222)    | -              |     |      |     |
| P4            | T5         | 4 ml/l de tiomor-<br>folino              | 5,5-50-40                      | 5-10%                  | (222)                   | 900-<br>980    |     |      |     |
| P5            | T5         | 3 ml/L de tiodietanol                    | 5,5-50-40                      | 10%                    | Aleatória e<br>(222)    | -              |     |      |     |
| P6            | T5         | 1 g/L de 1-cisteína                      | 5,5-50-40                      | 5%                     | Aleatória e<br>(222)    | -              |     |      |     |
| P7            | T5         | 4 ml/L de tiomor-<br>folino              | 5,5-50-40                      | 15%                    | (222)                   | 900-<br>980    |     |      |     |
| P8            | T5         | 3 ml/L de tiodietanol                    | 5,5-50-40                      | 10-12%                 | Aleatória e<br>(222)    | -              |     |      |     |
| P9            | T5         | 1 g/L de 1-cisteína                      | 5,5-50-40                      | 7-9%                   | Aleatória e<br>(222)    | -              |     |      |     |
| P10           | T5         | 2 g/L de ácido tios-<br>salicílico       | 5,5-50-40                      | 10-12%                 | (222)                   | 940-<br>975    | 5,5 | 1,8  | 1,3 |
| P11           | T5         | 2 g/L de ácido 3,3'-<br>ditiodipropânico | 5,5-50-40                      | 12-15%                 | (222)                   | 930-<br>980    | 4,9 | 2,1  | 1,1 |

Os exemplos acima são preparados com corrente direta e sem o uso de formas de onda catódicas complexas, tais como pulso ou revestimen-  
to de pulso inverso periódico, embora essas variações na corrente elétrica  
5 aplicada estejam dentro do âmbito da presente invenção. Todos os exem-  
plos na Tabela 7 são cristalinos e têm uma constante de retícula cristalina de  $2.8895 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ , conforme depositado.

Em um outro exemplo da utilidade desta invenção, deposições  
10 de pulso são realizadas usando formas de onda de pulso simples, geradas  
com um galvanoplasto Modelo de Pesquisa Aplicada de Princeton 273A,  
equipado com uma interface de intensificador de potência e um abasteci-  
mento de energia Kepco bipolar +/-10A, usando o processo P1, com e sem  
tiomorfolino. Formas de onda de pulso são ondas quadradas, ciclo de servi-  
15 ço de 50%, com corrente suficiente para produzir, no total, uma densidade

de corrente de  $40\text{A/dm}^2$ . As frequências usadas são 0.5 Hz, 50 Hz e 500 Hz. Em todas as frequências, os depósitos do processo P1, sem tiomorfolino, são amorfos, enquanto os depósitos do processo P1, com tiomorfolino, são cristalinos, conforme depositados.

5                Em um outro exemplo da utilidade desta invenção, deposições por pulso são realizadas usando formas de onda de pulso simples, geradas com um galvanoplasto Modelo de Pesquisa Aplicada de Princeton 273A, equipado com uma interface de intensificador de potência e um abasteci-  
10                mento de energia Kepco bipolar  $\pm 10\text{A}$ , usando o processo P1, com e sem tiomorfolino. Formas de onda de pulso são ondas quadradas, ciclo de servi-  
ço de 50%, com corrente suficiente para produzir, no total, uma densidade de corrente de  $40\text{A/dm}^2$ . As frequências usadas são 0.5 Hz, 50 Hz e 500 Hz. Em todas as frequências, os depósitos do processo P1, sem tiomorfolino, são amorfos, enquanto os depósitos do processo P1, com tiomorfolino, são  
15                cristalinos, conforme depositados, com uma constante de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ .

De modo similar, o eletrólito T5 é testado com e sem ácido tios-  
salicílico, a uma concentração de 2 g/L, usando uma multiplicidade de for-  
mas de onda de pulso, com âmbitos de corrente de  $66\text{-}109 \text{ A/dm}^2$ , com du-  
20                rações de pulso de 0.4 a 200 ms e durações de reto de 0.1 a 1 ms, incluindo formas de onda inversas periódicas, com corrente inversa de  $38\text{-}55 \text{ A/dm}^2$  e durações de 0.1 a 2 ms. Em todos os casos, sem ácido tiossalicílico, o depósito é amorfo, com ácido tiossalicílico, o depósito é cristalino, e tem uma constante de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ .

25                Em uma modalidade, os depósitos de cromo cristalinos são homogêneos, sem a inclusão deliberada de partículas, e têm uma constante de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ . Por exemplo, partículas de alumina, Teflon, carbureto de silício, carbureto de tungstênio, nitreto de titânio etc. podem ser usadas com a presente invenção para formar depósitos de cromo  
30                cristalinos, incluindo essas partículas dentro do depósito. O uso dessas partículas com a presente invenção é realizado substancialmente da maneira tal como é conhecida de processos da técnica anterior.

Os exemplos precedentes usam anódios de titânio platinizado. Mas a invenção não está de modo algum limitada ao uso desses anódios. Em uma modalidade, um anódio de grafite pode ser usado como um anódio insolúvel. Em outra modalidade, podem ser usados anódios de cromo solúvel ou ferrocromo.

Em uma modalidade, os anódios podem ser isolados do banho. Em uma modalidade, os anódios podem ser isolados pelo uso de um tecido, que pode estar entrelaçado de modo apertado ou tecido de modo solto. Tecidos apropriados incluem os que são conhecidos na técnica para esse uso, incluindo, por exemplo, algodão e polipropileno, sendo que este último é obtível de Chautauqua Metal Finishing Supply, Ashville, NY. Em outra modalidade, o anódio pode ser isolado pelo uso de membranas aniônicas ou catiônicas, por exemplo, tais como ácido perfluorsulfônico, vendidas sob os nomes comerciais de NAFION® (DuPont), ACIPLEX® (Asahi Kasei), FLEMI-ON® (Asahi Glass) ou outras, fornecidas por Dow ou by Membranes International Glen Rock, NJ. Em uma modalidade, o anódio pode ser colocado em um compartimento, na qual o compartimento é enchido com um eletrólito ácido, neutro ou alcalino, que difere do eletrólito de matéria prima, por um meio de troca iônica, tal como uma membrana catiônica ou aniônica ou uma ponte de sal.

A Fig. 1 inclui três padrões de difração de raios X (Cu k alfa) de cromo cristalino depositado de acordo com uma modalidade da presente invenção e com cromo hexavalente da técnica anterior. Esses padrões de difração de raios X incluem, no fundo e no centro, um cromo cristalino depositado de um eletrólito de cromo trivalente T5 com, em cada caso, 2 g/L (fundo) e 10 g/L (centro) de ácido 3,3'-ditiodipropanóico (DTDP) no banho de cromo trivalente. Cada uma dessas amostras foi depositada com um tempo de deposição e densidade de corrente similares. A amostra do alto, em contraste, é um depósito de cromo convencional de um eletrólito hexavalente H4 (tal como descrito acima). Tal como mostrado nas imagens do alto e do fundo, tanto para o caso do cromo hexavalente como para o de 2 g/l de DTDP, a ausência de picos de substrato de bronze (identificado por (\*)) para a figura

do centro; veja também a Fig. 9 e o texto refere à mesma) indicam depósitos espessos, maiores do que ~20 microns (a profundidade de penetração da radiação de Cu k alfa através do cromo). Em contraste, a presença de picos de bronze no caso de 10 g/l de DTDP mostra que DTDP em excesso pode diminuir a eficiência catódica. Mas, nos dois casos de DTDP, o reflexão forte e largo (222) demonstra que a orientação fortemente preferida (111) está presente e que os domínios de difração contínua do cromo, que, em geral, acreditava-se estarem relacionados com o tamanho dos grãos, são muito pequenos e são similares a cromo do processo hexavalente H4.

10           A Fig. 2 é um padrão de difração de raios X típicos (Cu k alfa) de cromo amorfo de um banho de cromo trivalente da técnica anterior. tal como mostrado na Fig. 2, não há picos acentuados, correspondentes a posições que ocorrem regularmente de átomos na estrutura, que seriam observados se o depósito de cromo fosse cristalino.

15           A Fig. 3 é uma série de padrões de difração de raios X típicos (Cu k alfa), mostrando o efeito progressivo de recozimento de um depósito de cromo amorfo de um banho de cromo trivalente da técnica anterior, que não contém enxofre. Na Fig. 3 é mostrada uma série de imagens de difração de raios X, começando a parte inferior e prosseguindo para cima na Fig. 3, à  
20           medida que o depósito de cromo é recozido por períodos de tempo cada vez mais longos. Tal como mostrado na fig. 3, inicialmente, o depósito de cromo amorfo resulta em um padrão de difração de raios X similar ao da Fig. 2, mas com o recozimento continuado, o depósito de cromo gradualmente se cristaliza, resultando em um padrão de picos acentuados, correspondentes  
25           aos átomos que correm regularmente na estrutura cristalina ordenada. O parâmetro de retículo cristalino do depósito de cromo recozido está no âmbito de 2.882 a 2.885, embora a qualidade dessa série não seja suficientemente boa para uma medição precisa.

30           A Fig. 4 é uma série de fotomicrografias eletrônicas mostrando o efeito de macrofissuras do recozimento de um depósito de cromo, inicialmente amorfo, de um banho de cromo trivalente da técnica anterior. Na fotomicrografia legendada "cromo amorfo conforme depositado", a camada de

cromo é a camada de cor mais clara depositada no substrato de aparência malhada. Na fotomicrografia legendada "1 h a 250°C", depois de recozimento a 250°C por uma hora, formaram-se macrofissuras, enquanto o depósito de cromo se cristaliza, sendo que as macrofissuras estendem-se através da espessura do depósito de cromo, descendo até o substrato. Nessa fotomicrografia e nas subseqüentes, a superfície de contato entre o depósito de cromo e o substrato é a linha tênue, que se estende, aproximadamente perpendicularmente, na direção da propagação das macrofissuras, e está marcada pelo pequeno quadradinho preto com "P1" dentro do mesmo. Na fotomicrografia legendada "1 h a 350°C", depois de recozimento por 1 h a 350°C, formaram-se macrofissuras maiores e mais definidas (comparadas à amostra de "1 h a 250°C"), enquanto o depósito de cromo se cristaliza, sendo que as macrofissuras estendem-se através da espessura do depósito de cromo, descendo até o substrato. Na fotomicrografia legendada "1 h a 450°C", depois de recozimento por 1 h a 450°C, formaram-se macrofissuras, que são maiores do que as de temperatura mais baixa, enquanto o depósito de cromo se cristaliza, sendo que as macrofissuras estendem-se através da espessura do depósito de cromo, descendo até o substrato. Na fotomicrografia legendada "1 h a 550°C", depois de recozimento por 1 h a 550°C, formaram-se macrofissuras maiores e parecem ser ainda maiores do que as das amostras de temperatura mais baixa, enquanto o depósito de cromo se cristaliza, sendo que as macrofissuras estendem-se através da espessura do depósito de cromo, descendo até o substrato.

A Fig. 5 mostra um padrão de difração de raios X típico (Cu k alfa) de um depósito de cromo cristalino conforme depositado, de acordo com a presente invenção. Tal como mostrado na fig. 5, os picos de difração de raios X são acentuados e bem definidos, mostrando que o depósito de cromo é cristalino, de acordo com a invenção.

A fig. 6 mostra padrões de difração de raios X típicos (Cu k alfa) de depósitos de cromo cristalino de acordo com a presente invenção. Os dois padrões centrais de difração de raios X mostrados na fig. 6 demonstram picos acentuados (222), indicando a orientação preferida de (111) (PÓ), si-

milar à observada em cromo cristalino depositado de um banho de cromo hexavalente. Os padrões de difração de raios X do alto e do fundo, mostrados na fig. 6, incluem picos (200), indicando orientações preferidas observadas para outros depósitos de cromo cristalino.

- 5                   A Fig. 7 é um gráfico qu ilustra como a concentração de enxofre em uma modalidade de um depósito de cromo está relacionada à cristalinidade do depósito de cromo. No gráfico mostrado na Fig. 7, se o depósito for cristalino, um valor de um é atribuído ao eixo de cristalinidade, enquanto, se o depósito for amorfo, um valor de zero é atribuído ao eixo de cristalinidade.
- 10   Desse modo, na modalidade mostrada na Fig. 7, quando o teor de enxofre do depósito de cromo varia de cerca de 1.7% em peso a cerca de 4% em peso, o depósito é cristalino, enquanto, fora desse âmbito, o depósito é amorfo. A esse respeito, observa-se que a quantidade de enxofre presente em um depósito de cromo cristalino dado pode variar. Isto é, em algumas modalidades, um
- 15   depósito de cromo cristalino pode conter, por exemplo, cerca de % em peso de enxofre e ser cristalino e, em outras modalidades, com esse teor de enxofre, o depósito é amorfo (tal como na Fog. 7). Em outras modalidades, um teor de enxofre mais alto, por exemplo, de até 10% em peso, pode ser encontrado em um depósito de cromo que é cristalino, enquanto, em outras
- 20   modalidades, se o teor de enxofre for maior do que 4% em peso, o depósito pode ser amorfo. Desse modo, o teor de enxofre é importante, mas não controlador, e não é a única variável que afeta a cristalinidade do depósito de cromo derivado trivalente.

- A Fig. 8 é um gráfico que compara o parâmetro de retículo cristalino, em Angstroms ( $\Delta$ ) para um depósito de cromo cristalino de acordo
- 25   com a presente invenção, com depósitos de cromo cristalino de banhos de cromo hexavalente e depósitos de cromo, amorfos conforme depositados, recozidos. Tal como mostrado na Fig. 8, o parâmetro de retículo cristalino de um depósito de cromo cristalino de acordo com a presente invenção é significativamente maior e diferente do parâmetro de retículo cristalino de cromo
- 30   derivado pirometalurgicamente ("PyroCr"), é significativamente maior e diferente os parâmetros de retículo cristalino de todos os depósitos de cromo

hexavalente ("H1"- "H6"), e é significativamente maior e diferente dos parâmetros de retículo cristalino dos depósitos de cromo, amorfos conforme depositados, recozidos ("T1 (350°C)", ("T2 (450°C)", ("T3 (550°C)"). A diferença entre os parâmetros de retículo cristalino dos depósitos de cromo cristalino trivalente da presente invenção e os parâmetros de retículo cristalino dos outros depósitos de cromo, tais como os ilustrados na Fig. 8, é estatisticamente significativa, pelo menos ao nível de confiança de 95%, de acordo com o padrão do teste 't' de Student.

A Fig. 9 é um padrão de difração de raios X típico (Cu k alf), mostrando o efeito progressivo de quantidades crescentes de ácido tiossalicílico, mostrando o reflexão (222) confiavelmente uniforme, orientação preferida (111), de um depósito de cromo cristalino de um banho de cromo trivalente, de acordo com uma modalidade da presente invenção. Na Fig. 9, cromo cristalino foi depositado sobre substratos de bronze (picos do bronze indicados por (\*)) do eletrólito de cromo trivalente T5 (tal como descrito acima), eletrolizado a 10 amps por litro (A/L), com ácido tiossalicílico de 2-6 g/L nominais, presente em um excesso de 140 AH/L, demonstrando depósitos com reflexão (222) confiavelmente uniforme, orientação preferida (111). As amostras foram tiradas a intervalos de ~14 AH.

Em uma modalidade, a eficiência catódica varia de cerca de 5% a cerca de 80% e, em uma modalidade, a eficiência catódica varia de cerca de 10% a cerca de 40% em outra modalidade, a eficiência catódica varia de cerca de 10% a cerca de 30%.

Em outra modalidade, pode ser realizada a mistura adicional do eletrodepósito de cromo cristalino, no qual o cromo tem uma constante de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ , usando sulfato ferroso e hipofosfito de sódio como fontes de ferro e fósforo, com e sem a adição de 2 g/L de ácido tiossalicílico. Adições de 0.1 g/L a 2 g/L de íon ferroso ao eletrólito T7 resultam em ligas que contêm 2 a 20% de ferro. As ligas são amorfas sem a adição de ácido tiossalicílico. Adições de 1 a 20g/L de hipofosfito de sódio resultaram em ligas que contêm 2 a 12% de fósforo no depósito. As ligas são amorfas, a não ser que seja adicionado ácido tiossalicílico.

Em outra modalidade, depósitos de cromo cristalino com uma constante de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0025 \text{ \AA}$  são obtidos do eletrólito T7, com 2 g/L de ácido tiosalicílico, agitado usando energia ultrassônica, a uma frequência de 25 kHz e 0.5 MHz. Os depósitos resultantes são cristali-  
5 nos, com uma constante de retículo cristalino de  $2.8895 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ , brilhantes, e não há nenhuma variação significativa na razão de deposição, independentemente da frequência usada.

Observa-se que, ao longo da descrição e das reivindicações, os limites numéricos dos âmbitos e relações descritos podem ser combinados e pretendem incluir todos os valores intermediários. desse modo, por exemplo,  
10 quando são descritos, especificamente, âmbitos de 1-100 e 10-50, pretende-se que âmbitos de 1-10, 1-50, 10-100 e 50-100 estejam dentro do objeto da descrição, tais como os valores inteiros intermediários. Além disso, pretende-se que todos os valores numéricos sejam precedidos do modificador  
15 "cerca de", quer esse termo esteja, ou não, especificamente mencionado. Além disso, quando o depósito de cromo é eletrodepositado de um banho de cromo trivalente, tal como descrito no presente de acordo com a presente invenção, o depósito formado desse modo é citado no presente como sendo cristalino, pretende-se que tenha uma constante de retículo cristalino de  
20  $2.8895 \pm 0.0025 \text{ \AA}$ , quer essa constante de retículo cristalino esteja, ou não, especificamente mencionada. Finalmente, pretende-se que todas as combinações possíveis dos elementos e componentes descritos estejam dentro do âmbito da descrição, quer estejam, ou não, especificamente mencionadas.

Embora os princípios de invenção tenham sido explicados em  
25 relação a determinadas modalidades específicas, e que são apresentados para fins de esclarecimento, deve ser entendido que diversas modificações dos mesmos tornam-se evidentes para os que são versados na técnica, ao ler a presente descrição. Portanto, deve ser entendido que a invenção descrita no presente destina-se a abranger essas modificações, quando se inserem no alcance das reivindicações anexas. O alcance da invenção está limitado apenas pelo alcance das reivindicações.  
30

## REIVINDICAÇÕES

1. Depósito de cromo funcional cristalino, caracterizado pelo fato de que apresenta um parâmetro de retículo cristalino de  $2,8895 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ , e que compreende:

5                    de 1% em peso a 10% em peso de enxofre,  
                      de 0,1% em peso a 5% em peso de nitrogênio, e  
                      de 0,1% em peso a 10% em peso de carbono.

2. Depósito de cromo funcional cristalino, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é eletrodepositado a partir de um banho de cromo trivalente.

10

3. Depósito de cromo funcional cristalino, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que está substancialmente livre de microfissuras.

4. Depósito de cromo funcional cristalino, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que apresenta uma orientação preferida {111}.

15

5. Processo para eletrodeposição de um depósito de cromo funcional cristalino, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, sobre um substrato, caracterizado pelo fato de que compreende:

20                    prover um banho de galvanoplastia, que compreende cromo trivalente, um aditivo orgânico, uma fonte de nitrogênio e pelo menos uma fonte de enxofre divalente, um pH na faixa de 5 a 6, e que é substancialmente livre de cromo hexavalente;

                      imergir um substrato no banho de galvanoplastia; e

25                    aplicar uma corrente elétrica durante um tempo suficiente para depositar um depósito de cromo funcional cristalino sobre o substrato, sendo que o dito depósito de cromo funcional é cristalino conforme depositado, sendo que o dito depósito de cromo cristalino apresenta um parâmetro de retículo cristalino de  $2,8895 \pm 0,0025 \text{ \AA}$  e compreende, ainda, carbono, nitrogênio e enxofre, e sendo que a fonte de enxofre divalente compreende um ou mais de metionina, cistina, tiomorfolina, ácido tiodipropânico, tiodietanol, cisteína, sulfeto de alila, ácido tiossalílico e ácido 3,3'-ditiodipropânico.

30

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a fonte de nitrogênio compreende hidróxido de amônio ou um sal de amônio de uma amina primária, secundária ou terciária.

5 7. Processo, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que o depósito de cromo funcional cristalino não forma microfissuras quando aquecido até uma temperatura de até 300°C.

8. Banho de eletrodeposição para eletrodepositar um depósito de cromo funcional cristalino, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que compreende:

10 uma fonte de cromo trivalente, com uma concentração de pelo menos 0,1 molar e que é substancialmente livre de cromo hexavalente adicionado;  
um aditivo orgânico;  
uma fonte de nitrogênio;  
uma fonte de enxofre divalente, que compreende um ou mais de  
15 metionina, cistina, tiomorfolina, ácido tiodipropânico, tiodietanol, cisteína, sulfeto de alila, ácido tiosalicílico e ácido 3,3'-ditiodipropânico;  
um pH na faixa de 4 a 6;  
uma temperatura de serviço na faixa de 35°C a 95°C; e  
uma fonte de energia elétrica aplicada entre um anodo e um catodo,  
20 do, imersos no banho de eletrodeposição.

9. Banho de eletrodeposição, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a fonte de energia elétrica é capaz de fornecer uma densidade de corrente de pelo menos 10 A/dm<sup>2</sup>, com base em uma área do substrato a ser revestido.

25 10. Banho de eletrodeposição, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que o aditivo orgânico compreende um ou mais de ácido fórmico ou um sal do mesmo, um aminoácido ou um tiocianato.

11. Banho de eletrodeposição, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a fonte de nitrogênio compreende hidróxido de  
30 amônio ou um sal do mesmo, uma amina de alquila primária, secundária ou terciária, na qual o grupo alquila é uma C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquila, um aminoácido, uma hidroxi amina, ou alcanolaminas polídricas, sendo que os grupos alquila na fonte

de nitrogênio compreendem grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquila.

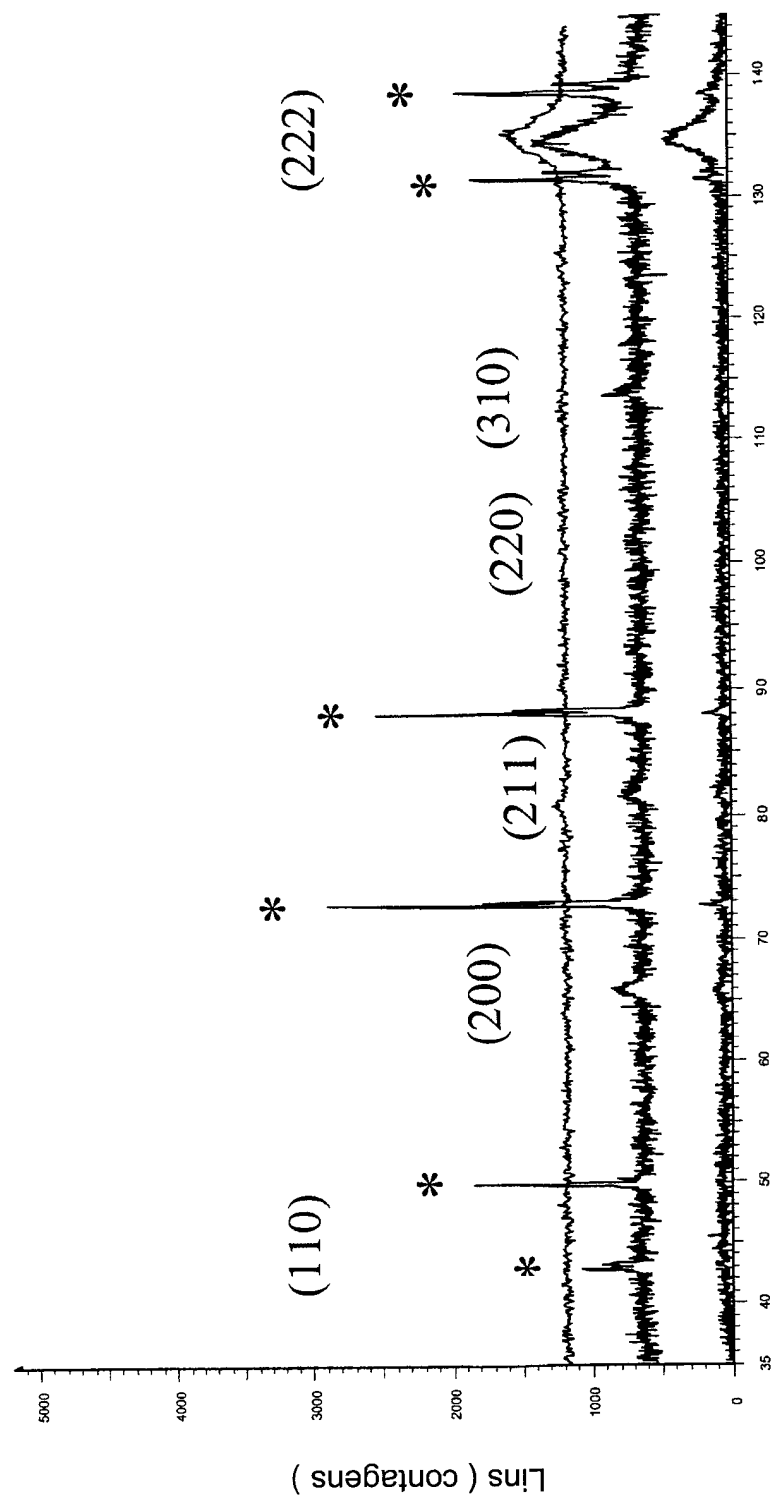


Fig. 1

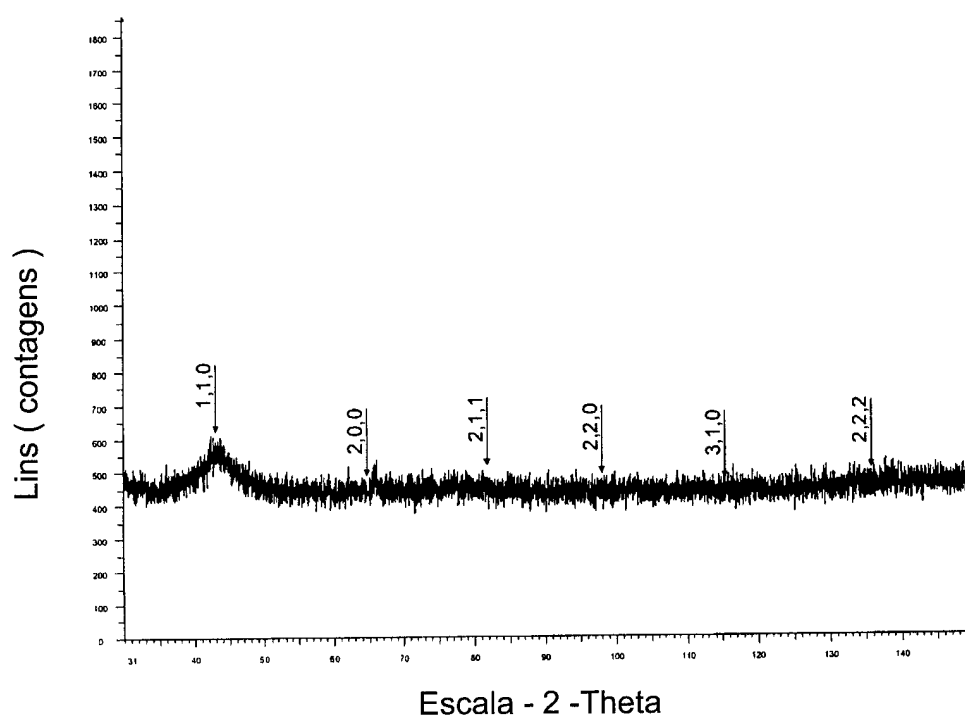


Fig. 2

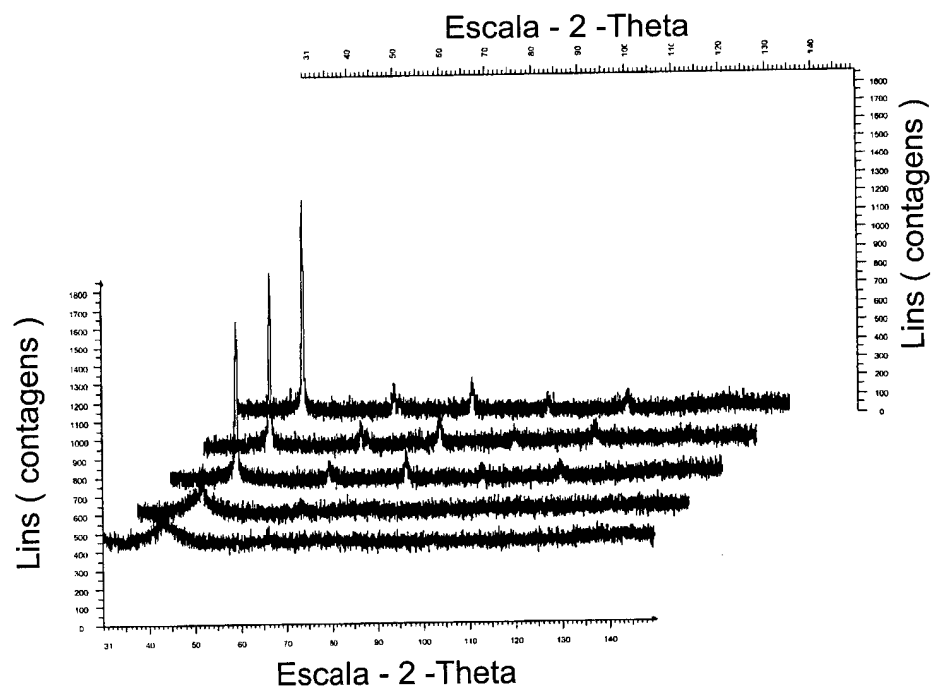


Fig. 3

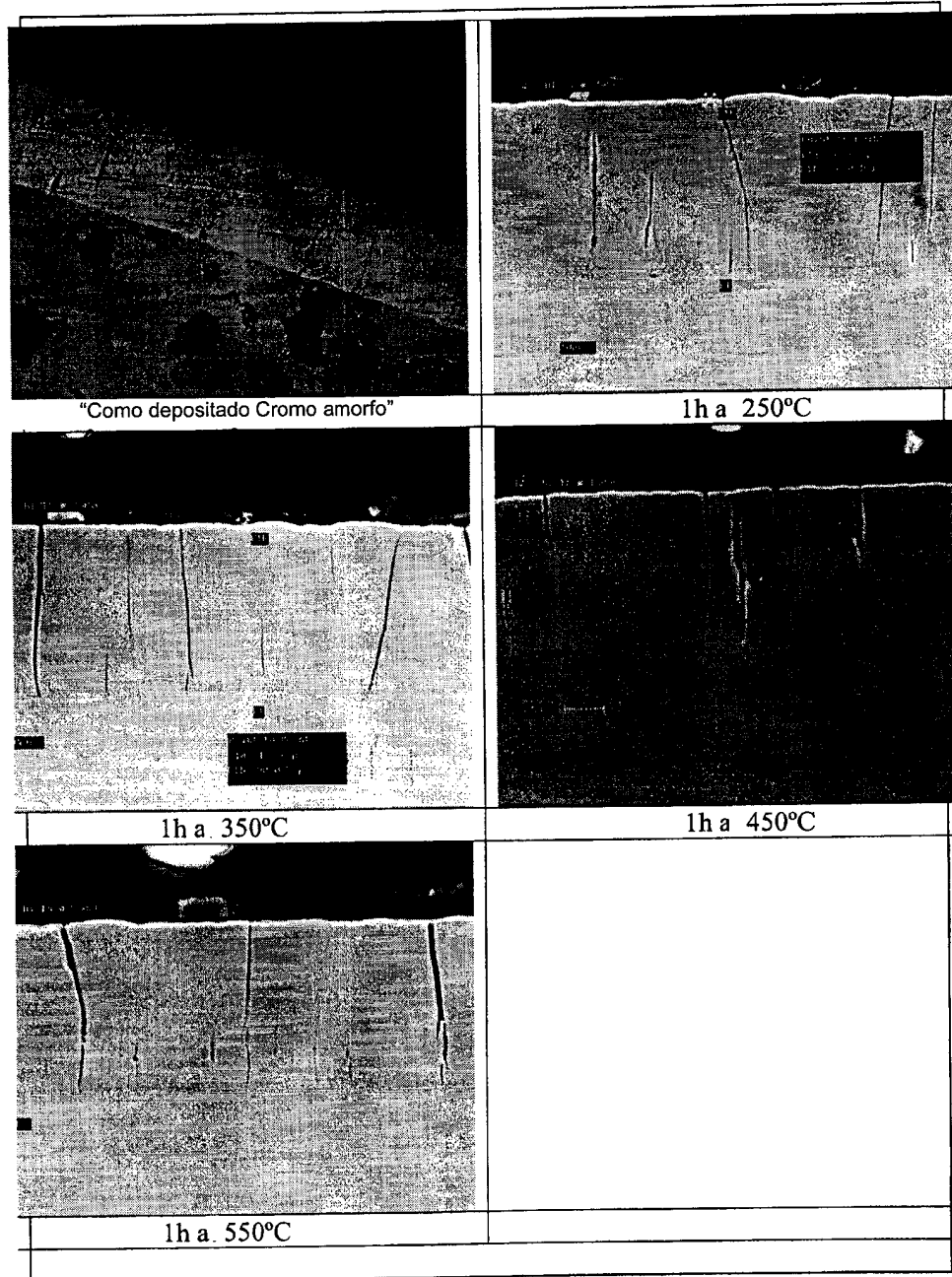


Fig. 4

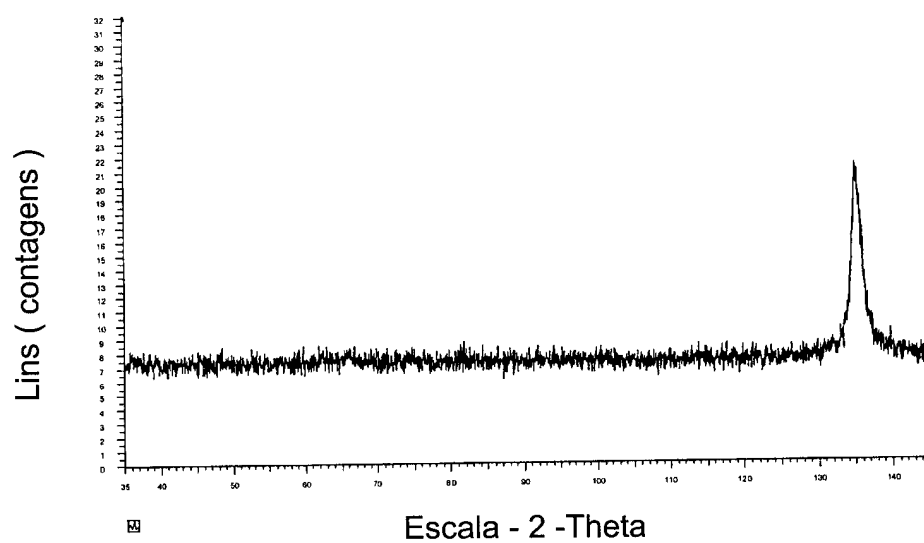


Fig. 5

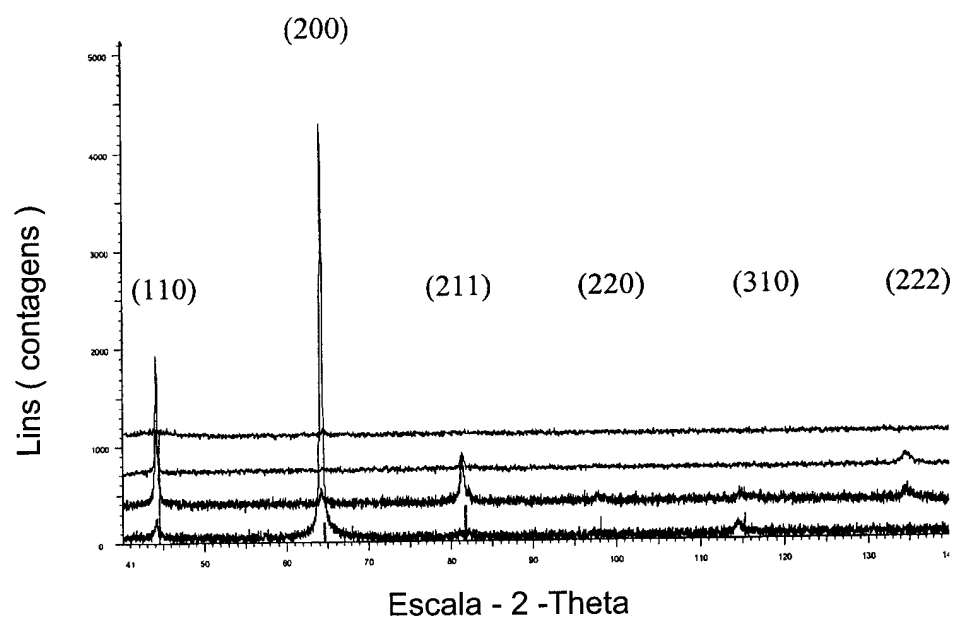


Fig. 6

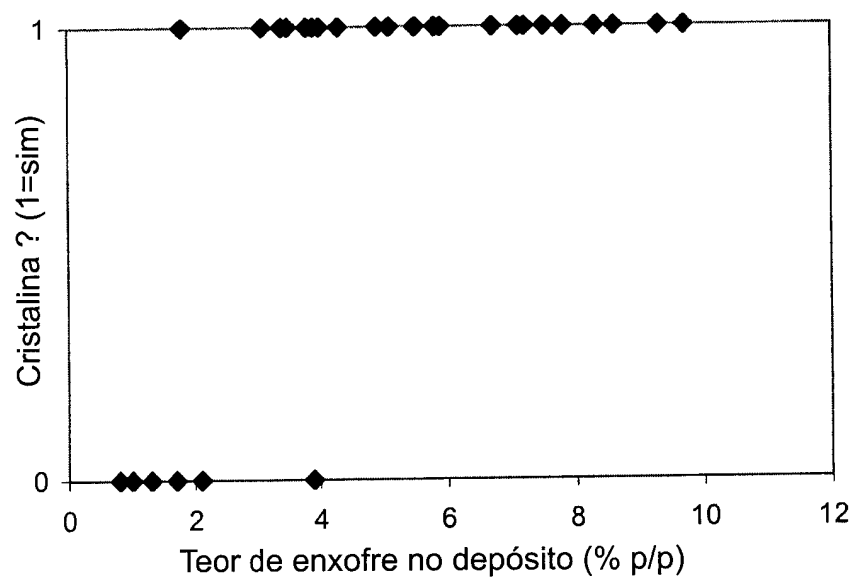


Fig. 7

Parâmetro de retículo Cristalino

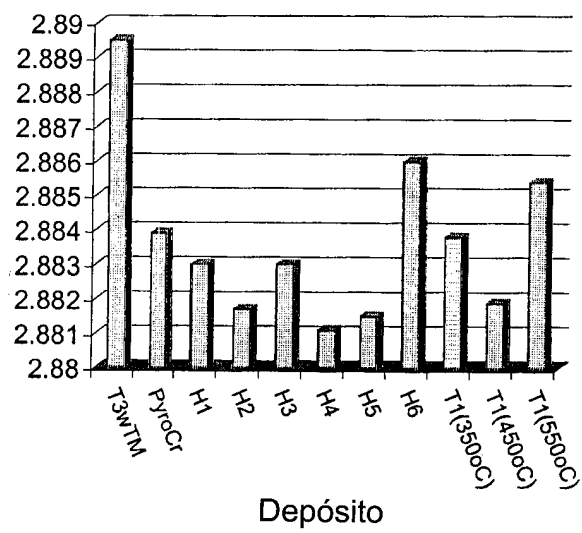


Fig. 8

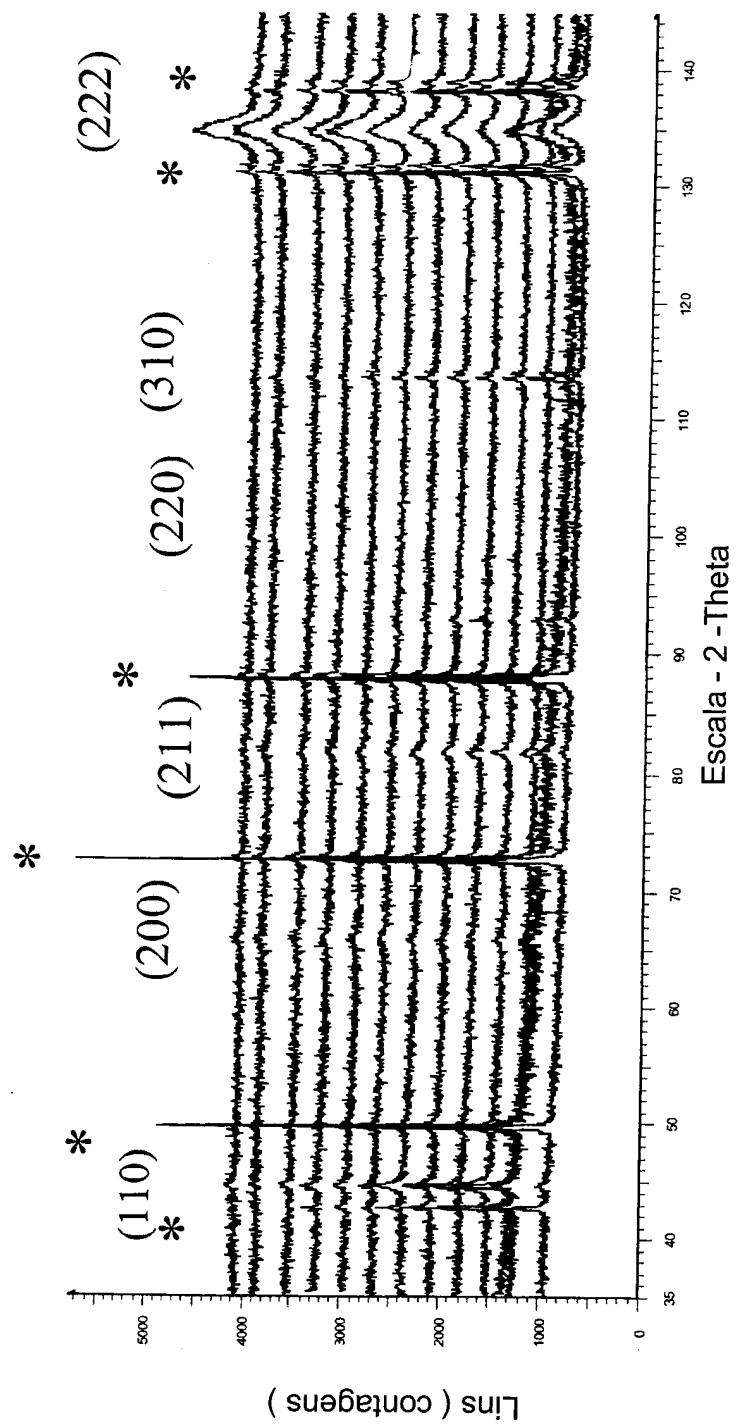


Fig. 9