

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**EFICIENCIA DE LA CORRIENTE EN EL
CROMADO A PARTIR DE BAÑOS DE
CLORURO CROMICO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

JORGE ALEJANDRO SANCHEZ ESTRADA

1981 **TESIS DONADA PO**
D. G. B. - IINA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

" I N D I C E "

CAPITULO	C O N T E N I D O	PAGINA
I	INTRODUCCION.	1
II	PROPIEDADES GENERALES.	
	2.1.- Generalidades.	3
	2.2.- Teoría sobre el mecanismo del depósito.	8
	2.3.- Efecto de la solución electrolítica.	10
	2.4.- Contaminantes.	13
	2.5.- Los tipos de depósitos de cromo.	14
	2.6.- Propiedades de los electrodépósitos del cromo.	16
	2.7.- Parámetros que influyen en el depósito del cromo.	23
	2.8.- Defectos más comunes en los depósitos de cromo.	27
	2.9.- Ley de Faraday.	29
III	EXPERIMENTAL.	31
	3.1.- Potencia de depósito y la distribución de los mismos.	32
	3.2.- Celda Hull.	34
	3.3.- Preparación del ánodo.	37
	3.4.- Preparación del cátodo.	40
	3.5.- Preparación de la solución electrolítica.	41

	3.6.- Equipo utilizado y diagrama.	41
	3.7.- Condiciones de operación.	42
	3.8.- Resultados obtenidos en la Celda Hull.	44
	3.9.- Cálculos obtenidos en la Celda Hull.	49
	3.10. Experimentos hechos en celda normal.	52
	3.11. Cálculos en celda normal.	54
	3.12. Pruebas físicas en la placa.	58
	a). Dureza.	58
	b). Brillo.	61
	c). Porosidad.	64
	d). Espesor.	66
	e). Corrosión.	69
IV	ASPECTO ECONOMICO.	74
V	CONCLUSIONES.	77
VI	BIBLIOGRAFIA.	79

CAPITULO I

INTRODUCCION.

INTRODUCCION

La presente tesis tiene como objetivo el exponer un panorama general de la posibilidad de poder depositar electrolíticamente cromo a partir de sus sales tales como el cloruro crómico, que es el compuesto utilizado en este estudio. Sabiendo de antemano que estos baños no tienen uso comercial en la actualidad, por tal motivo despertó un interés dicha investigación.

Se han hecho muchos esfuerzos infructuosos para desarrollar un baño de sales de cromo que sea práctico. Si esto fuese posible la eficiencia efectiva en el cátodo podría incrementarse notablemente ya que como bien se sabe en el baño de ácido crómico en donde el cromo tiene valencia VI - en el trióxido de cromo (CrO_3) y la eficiencia catódica generalmente no excede de 15 % y bajo estas condiciones solamente se precipitan 0.048 gr de cromo por amp-hora.

La producción de cromo puede ser de 0.29 gr por amp-hora, es decir - seis veces lo que se obtiene del baño de ácido crómico.

Este estudio se encaminó con el fin de poder preparar un baño electrolítico para el cromado brillante sobre artículos relacionados con el latón, níquel y cobre. Siendo la base principal del trabajo establecer - lo siguiente: un medio acuoso conteniendo un complejo crómico soluble en agua, conteniendo éste a su vez, compuestos de ácido carboxílico y compuestos de un halógeno.

Procediéndose también a variar sus condiciones de operación como : - concentración de la solución, ya que en cada una de las soluciones hubo - una variación en el pH.

Este estudio se efectuó a nivel de laboratorio y consiste en una investigación teórica y experimental para así obtener una eficiencia de corriente catódica aceptable, partiendo de los baños del cloruro crómico, - no quedando totalmente concluido dicho trabajo y dejando nuevos caminos - para obtener mejoras en este tipo de depósito de cromo.

La parte experimental consistió como se mencionará más adelante en depositar cromo sobre láminas de cobre puro. Procediendo al depósito, el desengrase previamente en forma mecánica, el desengrase electrolítico y finalmente la activación de dicha placa.

El desengrase mecánico consistió en tallar la placa seguido de un -- enjuague con agua y el desengrase electrolítico con una solución de cianuro de cobre, hidróxido de sodio seguido de la activación de la placa con una solución de ácido sulfúrico al 10%, enjuagándose ésta con agua destilada. Quedando de esta forma lista la lámina para las pruebas en celda - Hull, las cuales se efectuaron a temperatura ambiente; estas pruebas se realizaron con la finalidad de encontrar las densidades de corriente óptimas.

Con dichas densidades de corriente se calcula las áreas y las intensidades de corriente con las cuales se trabajaron posteriormente en la -- celda normal.

Se calculó la eficiencia de corriente catódica en cada una de las -- placas, efectuándose posteriormente las pruebas físicas de dureza, espesor, brillo, porosidad y corrosión.

CAPITULO II

GENERALIDADES.

2.1.- GENERALIDADES.

El depósito de cromo es un proceso relativamente nuevo como lo dijera el fundador de la "American Electroplaters" Charles H. Proctor en el año de 1925, diciendo que "el cromo es aún el eslabón perdido de la industria galvanotécnica".

El procedimiento comercial para cromar hubiera tardado mucho tiempo sin la atinada intervención de un profesor alemán llamado A. Geunter; a quien se le ocurrió mejorar las leyes propuestas por Faraday de la electrolisis, electrolizando varias soluciones. Estos estudios no produjeron tanto interés, sino que hasta que se publicaron los estudios realizados por K.W. Schwartz; estudiante de la Universidad de Columbia bajo la dirección del Profesor C. G. Fink; quien revizó el trabajo de Sargent y publicó un artículo en el año de 1923 en el cual creó un mayor interés.

En 1924 el Dr. Fink trabajando con C. H. Eldridge descubrió los principios fundamentales en los cuales se basa el cromado comercial.

En 1948 Storeck y colaboradores con el uso de sulfatos y fluosilicatos como catalizadores agregados a los baños de ácido crómico simultáneamente, mejoran la eficiencia de corriente, dureza, brillo y otras características de los depósitos de cromo.

Debido a las propiedades específicas de los depósitos de cromo, la técnica del cromado ha adquirido gran popularidad ya que tiene uso en recubrimiento de piezas metálicas para automóviles y otros objetos que requieren un acabado brillante como defensas de automóviles, parrillas, tapones, rines y muebles.

Los países que actualmente tienen más dedicación y aportación en la técnica de la investigación del cromado son :

Estados Unidos de Norteamérica, Alemania, Rusia, Inglaterra, Francia y Japón.

QUIMICA DEL CROMO.- En 1762 Lehmann describió un "plomo rojo" de Siberia denominado actualmente crocoíta, que es un cromato de plomo. Vauquelin y Marquart sospecharon que dicho material contenía un nuevo elemento.

El cromo como lo podemos describir es un metal blanco, duro, brillante y frágil; que funde a $1890^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Es extremadamente resistente a los agentes corrosivos ordinarios, lo cual explica sus aplicaciones para formar capas protectoras mediante depósitos electrolíticos de cromo. El metal se disuelve con cierta facilidad en ácidos minerales no oxidantes y no es atacado por el agua regia y ácido nítrico.

Estos reactivos vuelven pasivo al metal en una forma clara.

A temperaturas elevadas el cromo se combina directamente con el azufre, silicio, boro, nitrógeno, carbono, oxígeno y los halógenos.

El mineral de cromo más importante es la cromita que es una espinelita ($\text{Fe} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) que contiene Cr(III) que es el elemento en que se basa este estudio.

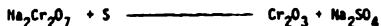
Si se desean obtener cromo muy puro, se trata la cromita con álcali fundida y oxígeno para llevar el cromo (III) a cromato (VI) que se disuelve en agua para precipitarlo como dicromato de sodio. El dicromato de sodio se reduce a oxígeno de Cr (III) con carbón.

OXIDOS.- Se conocen tres óxidos de cromo de los cuales tienen importancia comercial que son : el óxido crómico, el óxido cromoso y el --trifóxido de cromo.

EL OXIDO CROMOSO.- Cr_2O_3 ; peso molecular de 152.02, es un polvo --amorfo de color verde oscuro que forma cristales hexagonales cuando se --calienta.

El óxido calcinado es insoluble en agua y en los ácidos y es el --pigmento verde más estable que se conocen que es el producto final de la descomposición térmica de la mayoría de los compuestos del cromo.

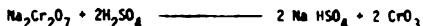
Se obtienen a partir de calcinar una mezcla de azufre y dicromato de sodio en un horno de reverbero.



El óxido de cromo se usa como pigmento para dar color verde al vidrio y artículos de cerámica y como catalizados es muy empleado en la síntesis del metanol y en la ciclación del hidrocarburo.

EL TRIOXIDO DE CROMO.- CrO_3 (Anhídrido crómico), peso molecular 100.1 llamado ácido crómico, es una sustancia cristalina de color rojo oscuro de p.f. de 196°C , es soluble en agua en un porcentaje de 61% en peso de CrO_3 , a una temperatura de $+20^\circ\text{C}$ y en un porcentaje de 69.3 % a una temperatura de 120°C .

Su calor de disolución es de 2467 cal/mol de dicromato en solución, - hay iones de cromatos y de dicromatos que predominan los primeros en solución diluida y los segundos en solución, se prepara el trióxido de cromo - mezclando dicromato de sodio con ácido sulfúrico como se podrá ver en la siguiente reacción :



El trióxido de cromo se usa mucho para baños cromados y para la anodización de aluminio y sus aleaciones particularmente en la construcción - de aeroplanos.

Se usa también en síntesis orgánicas principalmente en la preparación de diversos cromatos que se usan como pigmentos para grabar metales y como agentes oxidantes, cuando no es adecuada la mezcla de dicromato y ácido sulfúrico.

EL CLORURO CROMICO.- CrCl_3 ; peso molecular 158.3, se sublima a - - 1300°C , es casi insoluble en agua pero se disuelve fácilmente en presencia de indicios de cloruro cromoso.

Se prepara calentando óxido crómico como se indica en la siguiente expresión (Cr_2O_3) más carbón pasando a través de una corriente de cloro, formando laminillas brillantes de color violetas-rosado.

El cloruro crómico se volatiliza y condensa en las porciones frías - del aparato. Se puede preparar partiendo de la cromita en vez de óxido -- crómico pero en este caso se forma una mezcla de cloruro de hierro de cromo y de magnesio que es preciso separar por condensación selectiva.

El cloruro crómico se obtiene en solución disolviendo óxido crómico en ácido clorhídrico. El cloruro crómico forma varias sales hidratadas en que el cloro puede estar en el anión, el catión o en ambos; $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}\text{Cl}_3^-$ cloruro de hexaacuocromo (III) de peso molecular 266.48 y de p.f. de 95°C; cristal violados monoclinicos cuyo cloro es totalmente precipitado por nitrato de plata como se menciona con la siguiente expresión :

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}(\text{Cl})_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ cloruro de cloro-penta-acuocromo - (III) peso molecular de 266.48, un polvo cristalino verde del que sólo dos terceras partes de cloro son precipitados por nitrato de plata como se indica a continuación :

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}^{2+}(\text{Cl})_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cloruro de cloropenta-acuocromo - (III).

CLORURO CROMOSO.- CrCl_3 peso molecular 122.92 cristal aciculares -- blancos que se preparan reduciendo cloruro crómico con hidrógeno, se disuelve en agua y forma solución azul, se puede preparar también en solución reduciendo cloruro crómico con zinc y ácido clorhídrico.

El cloruro cromoso es uno de los agentes reductores inorgánicos más potentes.

Como se podrá observar se conocen literalmente miles de compuestos - de los cuales son complejos del cromo (III) de modo que sólo podemos dar - aquí un breve resumen; no existen verdaderas excepciones a la regla que -- afirma que el cromo (III) siempre es hexacoordinado.

Las aminas del cromo (III) son quizás las más importantes por ser -- las más estudiadas.

Los complejos originados son también numerosos y están formados por las tres clases corrientes de adiciones como son: moléculas neutras, como el agua y el alcohol y otros que forman grupos quelatos monovalentes como los bidentonas y radicales ácidos como el oxálico, láctico, glicólico y otros.

2.2.- TEORIA SOBRE EL MECANISMO DEL DEPOSITO DEL CROMO.

En la galvanotécnica comercial no es suficiente solamente cubrir el objeto completamente e inclusive con una uniformidad relativa, ya que además es necesario producir depósitos de un metal dado que muestren propiedades tales como: tersura, brillo, dureza, ductibilidad, adherencia y penetración.

Si el proceso real mediante el cual un ión de metal disuelto se convierte en un depósito sólido cristalino fuera completamente conocido, los efectos de cambio podría predecirse.

Sin embargo, no es posible aún explicar estos procesos en términos modernos de la teoría de la Física y la Química, aunque se está progresando mucho en este aspecto.

En general hay varias teorías acerca de este punto, unas se basan en la reducción directa de cromo metálico a partir de estado hexavalente, es imposible, ya que los depósitos únicamente pueden lograrse a partir del cromo trivalente formado por la acción del ácido sulfúrico. El otro postulado consiste en la reducción sucesiva la cual el cromo es parcialmente reducido al estado divalente depositado en el cátodo como cromo metálico de acuerdo al investigador Sargen.

Birynton, propone una sucesión de reacciones de reducción y oxidación llevadas a efecto por ácido crómico, óxido cromoso y cromo metálico.

Todos los baños utilizados en el cromado son a partir del ácido crómico, en este baño partiremos de un complejo de cromo trivalente del cual está formado de los siguientes elementos como se mencionan a continuación: cloruro crómico, compuestos de halógenos, ácidos carboxílicos y agua destilada.

Los compuestos de halógenos pueden ser ácido, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, incluyendo fluor gaseoso, cloro gaseoso y fluosilicato de sodio; en estos casos el bromo y el yodo no son usados para economizar y -- evitar el o la generación de vapores visibles dañinos al ánodo y provocar un envenenamiento con los vapores de dichos gases.

Los componentes de ácido carboxílico estos deben de tener como mínimo 10 átomos de carbono siendo los más usuales el ácido glicólico, ácido láctico, ácido oxálico y sus mezclas.

El complejo de cromo fue preparado de la siguiente forma como se menciona en el siguiente enunciado :

- 1.- Combinación directa del cloruro crómico con agua destilada, ácido carboxílico seguido de un compuesto que contenga halógeno, -- efectuándose una reacción exotérmica, controlando dicha reacción hasta la completa disolución del cloruro crómico, aplicando calor al sistema si es necesario.
- 2.- También puede formarse el complejo a partir del ácido carboxílico y un halógeno para obtener el pH deseado ya que son sencibles a cambios en presencia de impurezas, desarrollándose una reacción en medio acuoso; el ácido crómico puede ser proporcionado - por cualquiera de las sustancias convenientes para formar ácido crómico en agua.
- 3.- Se pueden preparar dicho complejo partiendo de la siguiente forma: En un vaso de precipitado de 500 ml se disuelven 210 gr de CrF_3 , adicionándose 153 ml de ácido glicólico al 70% en peso, -- agitándose dicha mezcla e inmediatamente se le adicionan 70 gr - de hidróxido de sodio, provocando de inmediato una reacción exotérmica; bajo estas condiciones se mantiene hasta la temperatura que se dispara en la reacción manteniendo a reflujo hasta lograr una reacción completa adicionando agua destilada hasta un aforo de 750 ml, ajustando el pH con una sal de un ácido preferentemente fuerte, por regla general y por economía una sal de metal alcali, es funcional ya que mejora la conductividad de la solución

2.3.- EFECTOS DE LA SOLUCION ELECTROLITICA.

La mayor parte de los metales que se usan en procesos galvánicos pueden depositarse a partir de varios tipos de baños, siendo cada uno adecuado para ciertas aplicaciones.

En cada tipo de baño hay una gama bastante amplia de composiciones y de concentraciones, lo primordial es seleccionar el tipo de baño y en segundo término, la composición más adecuada para el objetivo que se pretende, - para este estudio partiremos del complejo de cloruro crómico, la cual estará formado de los siguientes elementos como se mencionó anteriormente:

- Cloruro crómico.
- Compuestos de un halógeno.
- Acido carboxílico.
- Agua destilada.

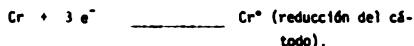
En virtud de que los metales pueden depositarse solamente a partir de soluciones que tienen disueltos compuestos de esos metales, parece ser - aconsejable tener la concentración más alta posible de cada sal dada, o sea trabajar con soluciones saturadas, teniendo como ventaja una conductividad mayor, una densidad de corriente alta y una eficiencia catódica más elevada siendo las desventajas un costo muy elevado en el baño.

Los compuestos utilizados en el estudio realizado fueron los que se mencionaron anteriormente, siendo el ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, incluyendo el fluor gaseoso, cloro gaseoso y fluosilicato de sodio, el bromo y en la mayor parte de las soluciones galvánicas, el metal se introduce como una sal o sea un compuesto derivado de un metal y de un ácido crómico (CrO_3) que constituye la fuente de metal en el cromado.

En general las reacciones es un cátodo, el cátodo está cargado negativamente, los iones positivos de la disolución migran hacia él y los iones negativos serán rechazados.

Si estos están presentes (iones) de un metal bastante inactivos (cobre, plata, plomo, zinc), este ión se combinará con los electrones presentes en el cátodo y será depositado con el metal libre como se menciona en el siguiente caso :

Caso núm. 1.- Metal inactivo si electrozamos una disolución de CrCl_3 , la reacción en el cátodo podrá escribirse de la siguiente forma :

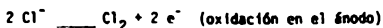


Caso núm. 2.- Las reacciones en el ánodo como se sabe, está cargado positivamente y atrae iones negativos y repele iones positivos, si el ión negativo tiene poca atracción por los electrones, se los cederá al ánodo depositándose o transformándose.

Caso núm. 3.- Si el ión negativo tiene una fuente de atracción por los electrones, entonces se descompondrá el agua perdiendo electrones y reproduciendo oxígeno gaseoso.

Caso núm. 4.- Si el ánodo mismo está compuesto por un metal activo, entonces pasará a la disolución en forma de ión metálico positivo, dejando atrás a los electrones.

Caso núm. 5.- Si se pasa una corriente eléctrica a través de una disolución de CrCl_3 , reaccionando los iones Cl^- como se podrá observar en la ecuación.

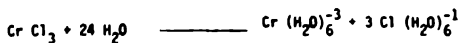


Estos procesos de pérdida de electrones (por iones Cl^-) se llama -- oxidación.

La oxidación ocurrirá siempre en el ánodo.

HIDROLISIS.- Cuando los pseudo - electrolito que son sales de ácido-débil, se disuelven en el agua, se rompen los enlaces covalentes y se producen iones solvatados.

Estas reacciones no siempre son reversibles haciendo los iones forma dos, la disolución ácido o básica.



Como se mencionó anteriormente el agua presente se disocia en un poco para formar iones hidrógenos o iones hidróxilo, siendo la mayor parte de estos iones hidratados.

Sin embargo es fácil descargar los iones de cromo, más que los iones hidrógenos, así que prácticamente toda la corriente que se usa en el cátodo es para depositar cromo.

Finalmente estos compuestos su único objetivo es aumentar en el baño la la proporción del depósito de cromo.

2.4.- CONTAMINANTES.

Este es uno de los grandes problemas del depósito de cromo, ya que - estos influyen como es natural en la eficiencia de dichos baños, estos traen como consecuencia que sea aumentado el costo de potencia por unidad de gramo de cromo depositado.

Los contaminantes pueden ser de origen orgánicos, en la actualidad - no son desconocidos siendo determinados por medios de la eliminación de los contaminantes metálicos.

Dentro de los contaminantes metálicos se puede mencionar los siguientes elementos : Hierro, Níquel, Cobre, Cromo trivalente; que a su vez pueden ser cuantificados por métodos químicos (volumétricos) o por métodos electro-métricos (conductímetros).

De preferencia las impurezas en el baño no deberán exceder una concentración de 8 gr/lit. si la concentración de las impurezas es mayor, debe - aumentarse el ión sulfato en 0.25%.

El baño de cromo adquiere viscosidad y se enegrese por la incorporación de hierro y generación de cromo trivalente de donde se dificulta la obtención del brillo intenso y atractivo resultando el mismo de aspecto lechoso uniforme.

2.5.- LOS TIPOS DE DEPOSITO DE CROMO.

No es suficiente producir depósitos que tengan la apariencia y las propiedades deseadas, sino que sean capaces de aplicar estos recubrimientos en tal forma que cubran completamente al artículo mediante la película metálica en tal forma que ésta sea casi completamente uniforme en espesor.

En la práctica podemos clasificar tres tipos de cromado como se enumeran a continuación:

- 1.- Cromado brillante.
- 2.- Cromado duro.
- 3.- Cromado poroso.

Mencionando las propiedades y características de cada una de estas clasificaciones mencionadas anteriormente es como sigue:

1.- CROMO BRILLANTE.- Debido a la gran demanda del cromado brillante como es bien sabido es función de las condiciones determinadas de los depósitos de cromo y pueden ser obtenidos sin que precise un pulido posterior, esto es una gran ventaja en comparación con el cromado duro y siendo un pulido mecánico difícil.

El poder obtener un buen cromado brillante dependerá de la temperatura y de la densidad de corriente que en cada caso permanecerán constantes.

Es importante trabajar con cátodos de superficie regular ya que obtenemos los datos de densidad de corriente uniforme, lo que no sucede con cátodos irregulares obteniéndose puntos en que la densidad de corriente es de -- dos a cinco veces mayor.

El cromado electrolítico brillante es poroso por lo que ordinariamente los objetos a cromar son recubrimientos previamente con algún otro metal compacto, el más usado es el níquel.

Aún cuando otras condiciones sean favorables, algunas veces es difícil obtener depósitos de cromo uniformemente brillante, especialmente sobre

algunos tipos de níquel ya que es el más usado, pues además de recubrir bien el metal puede ofrecer al cromado una buena base brillante que mejorará los depósitos observando de que el níquel sea cromado de inmediato para evitar que se oxide dicha superficie que ha sido pulida y activada y así obtener un buen cromado de buena calidad.

2.- CROMADO DURO.- Dicho cromado se deposita electrofíticamente en capas de cierto espesor que son de 0.02 mm a 0.5 mm y cuyas propiedades químicas y físicas son distintas a las del metal ordinario.

El cromado duro tiene una gran aplicación en la industria ya que basado en el depósito de cromo duro, podemos recubrir superficialmente objetos que han de necesitar resistencia al desgaste proporcionándoles una buena protección anticorrosiva.

El cromo duro, usado a nivel industrial por sus propiedades antes -- mencionadas, carece de brillo, como consecuencia de un mayor espesor y como consecuencia que para su depósito se usan densidades de corrientes máximas -- para una temperatura también dada en el sistema.

Las propiedades de dureza en un cromo duro industrial, tienen generalmente más de 0.025 mm (0.001 pulgadas) de espesor y se aplican directamente sobre acero y pocas veces sobre el metal base, alcanzando de 900 a 400 -- unidades Knoop de dureza.

Cloyd A. Snavely confirmó por estudios mediante rayos X las primeras observaciones de que se podía depositar cromo, especialmente a bajas temperaturas, en forma de cristales hexagonales, los cuales permanentemente están -- cambiando a la forma cúbica concentrándose en el centro de la masa, en la -- cual existen depósitos normales de cromo. En base a este estudio que se realizó, se concluyó que estos depósitos contienen oxígeno así como hidrógeno, y que el contenido de oxígeno es aproximadamente paralelo a muchas de las -- propiedades físicas. Cuando el contenido de oxígeno aumenta, la dureza, la resistencia a la tensión aumenta, en cambio la densidad disminuye. Es probable que el oxígeno se presente en los depósitos de cromo en forma de óxido crómico (Cr_2O_3) el cual se forma en la película del cátodo y es absorbido durante el depósito electrofítico.

Como se mencionó anteriormente que el cromado duro carece de brillo, debido a una mayor densidad y por la práctica de depositarlos en la parte alta de la escala de densidad de corriente a una temperatura determinada, en la que los depósitos pueden helarse, es decir endurecerse. Por ejemplo, para un baño con 250 g/lit (33 oz/gal) de CrO_3 y una proporción de 100 de CrO_3/SO_4 , a 45°C , una densidad de corriente de 150 amp/pie² es usada para depósitos delgados y brillantes sobre níquel y cerca de 200 amp/pie² para depósitos espesos y helados sobre acero.

Gardam, G.E. en 1945, demostró que a temperaturas relativamente altas de 85°C y densidades de corriente de 420 a 1000 amp/pie² se producen depósitos de cromo más suaves. Sin embargo, se adaptan a trabajos a máquina y están relativamente libres de rajaduras, pueden usarse en aplicaciones especiales.

El cromo duro es obtenido a temperaturas entre 85°C y 60°C y a una densidad de corriente relativamente baja de 20 amp/dm² (190 amp/pie²) usados para fines decorativos y de resistencia a la fricción, siendo como consecuencia como se indicó anteriormente los depósitos blandos aquellos obtenidos a temperaturas bajas o sea a 20°C a 40°C , aplicando para aquellos casos en que el principal objetivo es proteger contra la corrosión al metal base.

3.- CROMADO POROSO.- Poco antes y durante la segunda guerra mundial, se utilizaron extensamente los depósitos electrolíticos del llamado cromo "poroso" en aplicaciones en las que era esencial una buena lubricación, por ejemplo, cilindros y anillos de pistón para motores de avión y motores diesel.

Estos depósitos consistían en capas de cromo aplicadas en tal forma, que producían y acentuaban hendiduras o poros en los que pudiera ser retenido el aceite.

Se han usado dos tipos de cromado poroso, los que se designan como tipo de canal y tipo de punta de alfiler. El tipo primero de depósito produce hendiduras que forman una red alrededor de pequeñas áreas planas o altiplanicies. La medida ordinaria de esta altiplanicies y el ancho de las ranuras puede utilizarse para definir la porosidad del canal para propósitos especiales.

La porosidad de punta de alfiler consiste, en efecto, de un gran número de agujeros ásperos en que puede ser retenido el aceite.

Estos depósitos una vez formados son atacados anódicamente para formar grietas o poros sobre los cuales se introducirá el lubricante, el ataque se hace ordinariamente en un baño de ácido crómico con el fin de - agrandar y profundizar los poros, pero después es preciso laminar el depósito para dejar aquéllos con las dimensiones deseadas.

2.6.- PROPIEDADES DE LOS ELECTRODEPOSITOS DE CROMO.

En los depósitos de cromo como es bien sabido, para su uso industrial, dependerán siempre de sus propiedades físicas, las que pueden variar extensamente como se puede observar. Se mencionarán aquí las más importantes como se indica a continuación:

PROPIEDADES DE LOS DEPOSITOS

- I.- Apariencia.
- II.- Resistencia al calor y a la corrosión.
- III.- Resistencia al uso.
- IV.- Dureza.
- V.- Esfuerzo interno.
- VI.- Coeficiente de fricción.
- VII.- Contenido de hidrógeno y oxígeno
- VIII.- Resistencia eléctrica.

De estas propiedades se han sacado los siguientes conceptos que mencionan a continuación.

1.- APARIENCIA.- Como podemos describir los depósitos de cromo, son muy importantes cuando la pieza está terminada, ya que su uso principal es en hornamento, y como se mencionó anteriormente se clasificaron en depósitos brillantes, depósitos opacos, depósitos lechosos, depósitos quemados y finalmente depósitos irregulares.

2.- RESISTENCIA AL CALOR Y A LA CORROSION.- Siendo una de las características importantes en los depósitos electrofíticos debido a la resistencia a la acción de los ácidos orgánicos y a los ácidos inorgánicos, además tienen su brillantez durante largos periodos expuestos a la atmósfera húmeda debido a una película de óxido sobre la superficie del cromo para atacar la corrosión protegiéndolo hasta altas temperaturas del orden de 250°C.

3.- RESISTENCIA AL USO.- Todos los recubrimientos galvánicos - para caso específico del cromo deben de exhibir una cierta resistencia al uso o a la abrasión al encontrarse en servicio, lo cual es particularmente interesante, en superficies de cojinetes o en placas de imprenta, ya que - en estos casos la resistencia al desgaste es factor determinante en la selección que se haga del depósito. Por lo tanto es muy importante al medir y controlar estas propiedades que afectan las cualidades de desgaste de la superficie.

Prácticamente el desgaste es tan variado y complicado, que no - es posible diseñar ninguna prueba sencilla que exprese el comportamiento - del depósito. Hablando en términos amplias, el desgaste puede ser el resultado de, primero, deformación, segundo, abrasión, tercero, erosión o -- cualquier combinación de estos tres factores.

Aunque bien sabemos que es una propiedad que no se puede medir con exactitud ya que estas piezas son sometidas a pruebas de abrasión y - con cargas relativamente pequeñas granuladas y contra superficie de carburo de tungsteno.

Haciendo una breve descripción de cada uno de los factores que intervienen en el desgaste podremos decir que al estar sometida a una presión excesiva, simplemente se aplana con la alteración correspondiente al dibujo que tenga sobre ella. Es principalmente por esta razón que la aplicación de una superficie dura, como el cromo a un artículo sometido a deformación, ofrece muy pocas ventajas. De hecho el resultado de un metal - blando para la base, es el de provocar fisuras sobre el recubrimiento. -- Abrasión, es evidente que para evitar la abrasión, la superficie debe de - resistir tanto la penetración de partículas como la extirpación de porciones de ella, dicho en otra forma, debe ser dura y tersa, especialmente los recubrimientos de cromo son muy ventajosos, aunque si bien, la fragilidad natural del cromo puede limitar su uso, especialmente si existen impactos violentos.

La erosión la definimos como el resultado de la abrasión y de la corrosión. Esta última facilita el desprendimiento de partículas, especialmente se ocasiona un ataque selectivo o intercrystalino.

4.- DUREZA.- Es costumbre decir que para que una superficie -- resista el desgaste, se necesita que sea dura. Sin embargo, los ejemplos anteriores, muestran que se requieren diferentes tipos de dureza para soportar diferentes clases de servicio. Estos tipos se ven ilustrados por los diversos métodos que se emplean para medir la dureza, (ASTM, vol 43, - pág. 803).

Aquí se mencionarán algunos métodos extractados de dicho ASTM.

Brinell.- En el método Brinell así como también el Rockwell, se oprime una esfera dura de acero contra la superficie mediante una carga prescrita, y el diámetro o la profundidad de la huella resultante es lo que se mide. El resultado se expresa en términos de un número Brinell. Este método mide esencialmente la resistencia a la deformación.

Vickers.- En el método Vickers, el bafn se reemplaza por una punta de diámetro que tiene un ángulo especificado y de lo que se mide el tamaño de la impresión. El resultado se expresa en números que generalmente concuerdan bastante bien con la escala Brinell correspondiente. Este método mide principalmente la resistencia a la deformación, posiblemente con algo de efecto cortante de los bordes del diamante.

Muescador Knoop.- Un nuevo tipo de aparato para hacer muesca con el fin de medir la dureza, consiste en un diamante que ha sido cortado con una cara piramidal y que produce una muesca en forma de diamante - siete veces más larga de lo que es ancha y treinta veces más larga que su profundidad. La longitud de la huella producida mediante una carga dada y medida con un microscopio, es una medida de la dureza del material.

Las pruebas sobre depósitos de cromo, muestran que si el espesor del cromado es catorce veces el espesor de la talla, la dureza medida, la cual en este caso equivale a unos 900 Brinell, es independiente de la dureza del hierro que constituye la barra, prácticamente este método se aplica a recubrimientos de cromo que son cuando menos 0.254 cm (0.001 plg) como espesor. Resultados similares se obtienen sobre recubrimientos delgados mediante el aparato micro-Vickers, en el cual una pequeña punta de -- diamante se comprime contra la superficie, y la anchura de la impresión se mide mediante un microscopio.

Escleroscopio.- El escleroscopio o método de Show, mide la altura a la cual bota un balín de acero cuando se deja caer desde una altura dada sobre la superficie. En vista de que esta operación produce generalmente una pequeña huella, también se encuentra implicada la deformación, - pero principalmente lo que se prueba es la elasticidad del metal.

Todos los métodos para medir la dureza de recubrimientos se ven influenciados por la dureza del metal base. En base a esto, la dureza de la pieza cromada en este estudio, se realizó en base al método de microdureza que permite tener lecturas que no son afectadas por el metal base.

Los métodos de microdureza son de 0 a 100 g y obteniéndose resultados satisfactorios, las impresiones producidas bajo estas condiciones con los diamantes Vickers, en este caso, el balín se reemplaza por una punta de diamante que tiene un ángulo especificado y de la que se mide el tamaño de la impresión.

Debido a que los datos de aquí extractados ayudarán a designar el uso a que se van a someter las piezas cromadas.

5.- ESFUERZO INTERNO.- Se desarrolla mayor tensión durante el depósito de cromo suave que con el depósito de cromo duro, sin embargo, - el cromo duro se fisura más que el suave.

La formación de las grietas en los depósitos de cromo, se deben en parte a que en el depósito hay cromo hidratado, como consecuencia de esto aumenta el esfuerzo interno en la superficie cromada modificando al mismo tiempo la fuerza de cohesión intermolecular; la formación de grieta aumenta al aumentar el espesor del depósito. Siendo de vital importancia la naturaleza del metal base.

6.- COEFICIENTE DE FRICCIÓN.- El depósito de cromo tiene un coeficiente de fricción muy bajo, esto se debe exclusivamente al alto brillo de la superficie cromada, su mojabilidad es mayor que la del acero, - lo que evita un tratamiento mecánico posterior.

7.- CONTENIDO DE HIDROGENO Y OXIGENO.- Los depósitos ordina--

rio de cromo contienen considerable oxígeno probablemente presente como (Cr_2O_3) mientras que otros depósitos como los depósitos ligeros o suaves, están libres de oxígeno, como es bien sabido los depósitos de cromo están íntimamente relacionados con su contenido de oxígeno. Estos dependen fundamentalmente de las condiciones de operación. En algunos casos para poder eliminar el contenido de oxígeno e hidrógeno en los depósitos de cromo, se usan tratamientos caloríficos; a $200^{\circ}C$ eliminando aproximadamente la mitad del contenido de estos gases y a $370^{\circ}C$ se elimina completamente.

B.- RESISTENCIA ELECTRICA.- La resistencia eléctrica del cromo suave es más baja que la del cromo duro. Siendo función de la continuidad, pureza y sonoridad del metal base, el número tamaño y distribución de las grietas interfieren en las condiciones del cromado. Por lo que la resistividad eléctrica varía de acuerdo a las condiciones del baño.

2.7.- PARAMETROS QUE INFLUYEN EN EL DEPOSITO DEL CROMO.

El operar seguro y bajo control cualquier proceso que implique cambios en su composición y en la forma de la materia como es el caso de los depósitos, mediante corriente eléctrica dependiendo de la medida y del conocimiento de las condiciones de operación, tales como se indican a continuación:

- a).- Temperatura.
- b).- Densidad de corriente.
- c).- Rendimiento o eficiencia de corriente eléctrica.
- d).- Penetración.

Para este estudio definiremos como influyen los parámetros que se mencionaron anteriormente en los depósitos de cromo.

a).- Temperatura. El efecto de la temperatura en el baño permite el uso de densidades de corriente más elevada. En depósitos brillantes, el efecto de la temperatura es determinante así como la variable densidad de corriente. Este efecto viene ligado a tres efectos: el primero en la curva -- de polarización, el segundo las respectivas eficiencias del cátodo y el tercero la tendencia de los dos metales a formar una aleación.

En este estudio se encontró que a temperatura ambiente de 24°C se hallaron depósitos ideales.

Al aumentar la temperatura de 27°C se comienza a obtener depósitos quemados, siendo la eficiencia de corriente catódica aumentada proporcionalmente.

A temperaturas de 49°C a 60°C se obtuvieron depósitos completamente negros.

b).- Densidad de corriente. En general en la industria es necesario recubrir artículos de forma irregular de donde es importante trabajar -- con una solución que tenga un amplio margen de densidad de corriente y que -

permitan obtener un depósito brillante en toda la superficie, de aquí la importancia de la relación entre las densidades de corriente máximas y mínimas dentro de las cuales se pueden obtener depósitos para este caso, de brillantes ha de ser lo mayor posible.

La densidad de corriente está en relación con la concentración del catalizador y de la temperatura.

La densidad de corriente límite en una solución dada ha sido empleada para calcular la composición y el espesor de la película catódica.

c).- Rendimiento o eficiencia de corriente catódica. Se puede definir como la proporción que de la misma se usa, en una reacción específica con respecto a la suma de todas las reacciones posibles. La eficiencia anódica es siempre en base a 100%.

De la parte experimental que se desarrolló en este estudio se pudo observar que a condiciones bajas de temperatura se obtuvieron rendimientos - hasta de un 35%.

Si logramos elevar la temperatura hasta un máximo de 26°C se logran rendimientos del orden del 40%, con estas condiciones se puede hablar de depósitos buenos.

Si vamos variando gradualmente la temperatura, la eficiencia de corriente catódica aumentan, pero de los depósitos son defectuosos como se mencionan (manchados, pulvulentos, quemados) de donde la eficiencia de la corriente es afectada por la concentración, temperatura, densidad de corriente.

c).- Poder de Penetración. Este término se refiere a mejorar la razón de distribución del depósito del objeto que se cubre frente a la distribución de la corriente sobre el ánodo.

Las variables de las que dependen el poder de penetración son los siguientes: polarización, conductividad y el rendimiento del cátodo. El poder de penetración para los baños de cromo son medidos empíricamente.

El poder de penetración en los baños de cromo brillante es pequeño

y sobre objetos de forma irregular es difícil obtener depósitos de brillo uniforme si se trata de metales cuya sobretensión fuese baja, los objetos de cobre o latón pueden ser mejor cromado que los objetos de hierro o níquel.

Para casos muy especiales y como consecuencia del bajo poder de penetración, es necesario el uso de ánodos auxiliares en forma de tiras de plomo o alambres para facilitar el recubrimiento de las superficies recónditas.

A raíz del bajo rendimiento catódico de la solución, se desprenden una determinada cantidad de gas, y si los objetos que se tratan contienen agujeros, el gas liberado puede impedir en gran parte la formación del depósito sobre la superficie próxima a ellos, por esta razón es conveniente tapar los agujeros durante el cromado.

Existe una mala penetración cuando se pueda observar una relación de temperatura - densidad de corriente; por interferencia entre la superficie anódica y catódicas, o por razones anódicas que pueden atrapar el gas - desarrollado. Para este último caso debe verificarse que la solución de cromo esté en contacto con toda la superficie que se pretende recubrir.

Para una temperatura dada, es recomendable trabajar a las mayores densidades de corriente dentro de los límites del cromado brillante, ya que a una temperatura dada como se mencionó anteriormente, dan un aumento en el poder de penetración.

También es cierto que las soluciones de mayor densidad tienen menor penetración que las soluciones de baja densidad.

Clasificaremos el poder de penetración de los baños de la siguiente forma:

- a).- Poder de penetración bueno.
- b).- Poder de penetración aceptable.
- c).- Poder de penetración regular.
- d).- Poder de penetración malo.

Definiendo cada uno de ellos como sigue a continuación:

- a).- Poder de penetración bueno: cuando existen depósitos en toda el área de la cara posterior del cátodo.
- b).- Poder de penetración aceptable: cuando existen depósitos aproximadamente en la mitad del área de la cara posterior del -- cátodo.
- c).- Poder de penetración regular: ésto sucede cuando hay depósito en el área del cátodo que está frente al ánodo y solamente - existe depósito de una cuarta parte del área de la cara posterior del cátodo, depositándose desde los extremos hacia la parte central.
- d).- Poder de penetración malo: ésto sucede cuando hay depósito - en el área del cátodo que está frente al ánodo y no existe - depósito en la cara posterior del cátodo.

Estos conceptos fueron tomados de acuerdo con los resultados obtenidos en la celda normal.

2.8.- DEFECTOS MAS COMUNES EN LOS DEPOSITOS DE CROMO.

Los poros o las fisuras son muy persistentes en la mayor parte de los recubrimientos de cromo. Pueden detectarse y estimarse burdamente mediante una prueba electrolítica, que dependen del hecho de que, con un voltaje bajo, el cobre no se deposita sobre el cromo. Estos depósitos fueron observados en la parte experimental y se formaron las conclusiones y clasificación siguiente:

- 1). Depósitos mates.
- 2). Depósitos manchados.
- 3). Depósitos estriados.
- 4). Depósitos quemados.
- 5). Depósitos opacos o borrosos.
- 6). Depósitos parciales.
- 7). Depósitos suaves.
- 8). Película picada.
- 9). Mala adherencia.
- 10). Superficies no recubiertas.

Describiendo cada uno de ellos de acuerdo a lo observado.

1). Depósitos mates.- Estos depósitos aparecen cuando usamos espuentes.

2). Depósitos manchados.- Esto ocurre cuando estamos trabajando con temperaturas arriba de los 27°C.

3). Depósitos estriados.- Esto puede observarse en forma de rayas blancas o lechosas sobre la superficie recubierta y generalmente se debe al uso de la densidad de corriente baja.

4). Depósitos quemados.- Esto ocurre cuando variamos la temperatura y la densidad de corriente en forma irregular o sea cuando variamos -- una de ellas con valores demasiados alto respecto a la otra, ésto se puede corregir usando pantallas en los hornos o bajando la densidad de corriente.

5). Depósitos opacos.- Estos se deben a que la intensidad de -- corriente son demasiado bajas y además contacto deficiente e impurezas del electrolito están mucho tiempo en contacto.

6). Depósitos parciales.- Estos se deben a que hay poco catalizador en el electrolito y por malos contactos en los ánodos o también cuando el ánodo está cubierto por una capa amarillenta.

7). Depósitos suaves.- Son ocasionados por quemaduras en la película de cromo o por temperaturas altas o bien por tiempo de exposición - de la placa relativamente bajos.

8). Películas picadas.- Estos se ocasionan por contaminación - superficial o por oclusión de gases. Para evitar ésto es necesario checar la limpieza de los cátodos.

9). Mala adherencia.- Esto es muy común cuando al preparar la - placa no es totalmente preparada o perfectamente bien la superficie limpiada, eliminando las impurezas. O bien por interrupción en el flujo de corriente aumentando así la temperatura.

10). Superficies no recubiertas.- Esto se debe al desprendimiento de gases que evita la formación del depósito en ciertas zonas. Esto es posible controlarlo revizando la placa que no contenga poros o agujeros.

2.9.- LEY DE FARADAY.

El principio fundamental de la electrólisis está basado en la conocida Ley de Faraday que fue estudiada por Michael Faraday en 1833, midiendo el efecto químico de la corriente eléctrica.

Estableció la Ley que lleva su nombre y puede expresarse mediante los siguientes enunciados:

- a). La cantidad de reacción química que ocurre en cada electrodo es directamente proporcional a la cantidad total de electricidad que ha pasado a través de la disolución.
- b). El número de equivalentes de la reacción que se efectúa en - el cátodo, es exactamente igual al número de equivalentes de reacción en el ánodo (ésto se entiende fácilmente a partir - de nuestros conocimientos de electricidad) por cada electrón que entra en la disolución en el cátodo debe salir un número igual del ánodo para completar el circuito.

Para utilizar estas leyes en el trabajo cuantitativo primero debemos definir algunas unidades prácticas. Siempre que se transforme un equivalente gramo de cualquier ión que pasará por el electrolito la cantidad de -- electricidad como se menciona en la siguiente ecuación :

$$F = N e \quad \text{-----} \quad 1$$

En donde,

N = número de abogadro que es igual a 6.06×10^{23}

e = carga de un electrón que es igual a 1.59×10^{-19} coulombios.

Por experiencia sabemos que la cantidad necesaria para transformar un equivalente gramo de cualquier ión es igual a 96 494 Coulombios y se representa por (F) en honor a Michael Faraday. Aplicando las siguientes constantes podremos expresar la ecuación de Faraday:

1 Faradio = 96 494 - 96,500 coulombios en la práctica.

si el pm = peso molecular del ión.

n = su valencia.

La relación pm/n = gramos. Esto transformandolo por (F) con la cantidad de electricidad I θ coulombios.

De donde:

I = la intensidad de corriente en amperios.

θ = tiempo en unidad de segundos.

Substituyendo estos datos podemos obtener la siguiente ecuación :

$$m = \frac{I}{96\ 500} \times \frac{P\ m}{n} \times I\ \theta \quad \text{2}$$

Esta ecuación es la que expresa las leyes de Faraday se podría definir como a continuación se menciona: el peso de material transformado en un electrolito es proporcional a la cantidad de electricidad puesta en juego

El peso de materia transformada en una electrólisis es proporcional a su equivalente electroquímico, y podemos expresar mediante esta ecuación que a continuación se enuncia:

$$E.E.Q. = \frac{I \times pm}{96\ 496 \times n} \quad \text{3}$$

CAPITULO III
EXPERIMENTACION .

EXPERIMENTACION

En este capítulo describiremos la parte experimental de este estudio, teniendo como objetivo principal el buscar las condiciones óptimas de operación para así poder determinar las condiciones del depósito del cloruro cromo.

Esto se logró variando las condiciones de operación como fueron : temperatura, densidad de corriente y la concentración de la solución.

Así mismo se logró la determinación de sus propiedades físicas -- del depósito como: dureza, apariencia, espesor, porosidad y la determinación de las pruebas de corrosión que fueron hechos en la cámara de niebla salina.

3.1.- POTENCIA DE DEPOSITOS Y LA DISTRIBUCION DE LOS MISMOS.

El término potencia de depósito fue utilizado por vez primera a las soluciones, como una medida cualitativa acerca de la posibilidad que tengan de depositar un metal determinado sobre la superficie completa de un artículo. En los últimos años, el término potencial de depósito ha sido utilizado principalmente para medir la distribución de los depósitos, o sea sus espesores relativos en las diferentes partes de un artículo.

Los factores que determinan la distribución de los depósitos metálicos, no son bien conocidos, aunque si bien sus efectos combinados no pueden ser siempre predichos. Sin embargo, puede explicarse brevemente como sigue:

a).- Distribución primaria de la corriente.- Sobre cualquier artículo con una forma dada, colocado en una cierta posición con respecto a los ánodos, a las paredes del tanque y a los cátodos, una diferencial de potencial aplicada producirá una cierta distribución de corriente a la cual se le aplica el término de distribución primaria de corriente. Estas propiedades de la solución, pero se cambiará si tiene lugar cualquier polarización ya sea en el ánodo o en cátodo. Esta distribución primaria de corriente está sólo determinada por la forma y por la posición de los electrodos.

Existen 3 arreglos posibles mediante los cuales es factible obtener una distribución perfectamente uniforme de corriente; éstos son conductores lineales, cilíndricos y esféricos como se muestran en las figuras número 1, 2 y 3; siendo las líneas llenas representan superficies equipotenciales, y las líneas perpendiculares a ella, son las líneas del flujo de la corriente.

El conductor lineal de la figura 1 puede representarse mediante una caja rectangular provista de electrodos planos y paralelos como los utilizados para medir la potencia de depósito. Las superficies equipotencia--

les son planos paralelos a los electrodos espaciados uniformemente. La densidad de corriente sobre cada electrodo es uniforme y la resistencia y por consiguiente, la caída de (IR) son uniformes a través de toda la caja.

Los efectos producidos como en la celda Hull, que es donde se desarrollaron los experimentos del electrolito del cloruro crómico que se detallará más adelante. Sin embargo, como se aprecia en la figura 2, un electrodo, digamos el cátodo, si se encuentra inclinado, entonces las superficies equipotentes ya no serán planas ni paralelas. En vista de que estarán más próximas unas a otras cerca del ángulo obtuso (B) de lo que pueden estarlo en la proximidad del ángulo agudo (C), la densidad de corriente será pues superior en (B) que en (C). A medida que nos alejamos del ángulo, las superficies equipotenciales que terminan en (H), empiezan a ser planas y paralelas. Sin en ánodo ha estado más cerca del cátodo en este punto (H), el moverlo hasta (C) hará la densidad de corriente más uniforme en los ángulos pero este movimiento más allá de (H), no tendrá tal efecto.

En caso de dos cilindros concéntricos, figura 3, la densidad de corriente es uniforme sobre cada cilindro. Sin embargo como la misma corriente pasa del cilindro exterior hacia el cilindro interior, el cual tiene una área menor, la densidad de corriente en este último es superior. La caída de potencial (IR) varía con el logaritmo de la distancia a partir del centro, y la resistencia total del sistema que tiene una longitud específica, depende solamente de la relación de los radios de los dos cilindros sin importar sus dimensiones reales.

Con cilindros concéntricos, las líneas de corriente son radiales; por consiguiente, para depositar uniformemente una sección de cilindro, las paredes de las corazas deben colocarse también radialmente.

En este estudio, los experimentos se desarrollaron en la celda -- Hull, como se menciona más adelante.

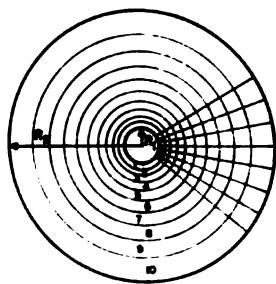


FIG. 3

3.2.- CELDA HULL.

Las determinaciones desarrolladas en la celda Hull, nos permiten determinar depósitos electrofíticos bajo condiciones perfectamente delimitadas. Fue descrita por primera vez por R. O. Hull en 1939.

Una de las características más notables de la celda Hull es la de que realizando un solo ensayo a intensidad de corriente constante para cada baño, se logra que a lo largo del cátodo existe una variación progresiva de la densidad de corriente, de acuerdo a una ley determinada. Obteniéndose de esta forma sobre el mismo cátodo diversas zonas en las que se ha trabajado simultáneamente con densidades de corriente distintas para cada una de ellas, de donde se reduce el número de ensayos necesarios obteniéndose al mismo tiempo una idea muy clara del poder de la penetración de la solución.

Siendo los principales resultados que pueden esperarse de la interpretación del método de la celda Hull los siguientes:

- a). Los efectos que ejercen en las soluciones sus principales -- componentes y particularmente los agentes de adición aún aquellos que se -- emplean en muy pequeñas dosis.
- b). La influencia en los recubrimientos electrofíticos de la temperatura, agitación catódica, densidad de corriente, así mismo la correlación que existe entre todos estos factores.
- c). La influencia de las impurezas orgánicas e inorgánicas.
- d). El estudio de las densidades de corriente mínima para la obtención de un recubrimiento y la de su capacidad de recubrimiento.
- e). Fundamentos de la celda Hull. La celda Hull como se mencionó anteriormente fue descrita por vez primera por R. O. Hull en 1939 y publicado por la American Electroplaters Society. Consistiendo de una cubeta

o celda de base trapezoidal, en la que el cátodo se coloca sobre el lado inclinado y por lo tanto, con un ángulo fijo respecto al ánodo, que se sitúa sobre el lado opuesto. En la figura número 4 se indica una celda Hull de - 267 ml de capacidad, así como su sección horizontal.

Para su cuantificación podemos representarlo por las siguientes - ecuaciones:

$$DC = I (C_1 - C_2 \text{ Log } L) \text{ ————— } 1$$

de donde podemos definir:

DC = es la densidad de corriente en un punto considerado del cátodo, considerando que está representado por las siguientes -- unidades en (Amp / cm²).

I = intensidad total de corriente eléctrica que atraviesa la celda y tiene estas unidades (amperes).

C₁, C₂ = son las constantes que dependen de la naturaleza del - - electrolito.

L = la distancia del punto seleccionado al extremo del cátodo de máxima densidad de corriente.

R. O. Hull, determinó para las constantes C₁ y C₂ valores como para C₁ = 27.3 y C₂ = 48.7, siendo estos valores determinados para una celda de capacidad de 267 ml mismas que se usaron en el laboratorio.

Con estos valores dados y aplicándolo en la ecuación número 1, 1. podemos expresar de la siguiente forma:

$$DC = I (27.3 - 48.7 \text{ Log } L) \text{ ————— } 2$$

Ecuación equivalente en el sistema decimal a lo siguiente:

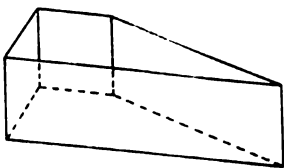
$$DC = I (5.103 - 5.230 \text{ Log } L) \text{ ————— } 3$$

En la ecuación (3), la DC se obtiene en amperios por decímetros cuadrados; (I), se expresa en amperios y la (L) en centímetros.

Para la interpretación de los resultados, se considera apta solamente la zona comprendida entre la mitad del cátodo y los tres cuartos de la altura de la celda. Como se muestra en la figura número 4, (XY) es la línea media horizontal de la placa, (WZ) la línea trazada a los tres cuartos de la base se tiene que la zona (XWYZ) de la placa es precisamente aquella que se debe analizar.

Las diferentes zonas rayadas de la figura número 4, indican el aspecto del depósito en el cátodo, son los puntos E, G, H y J en donde empieza a producirse una variación en el aspecto del depósito y por lo tanto, -- aquellos cuya densidad de corriente es interesante conocer. De tal forma -- que midiendo la distancia entre el punto seleccionado y el extremo (ZY) de máxima densidad de corriente, o sea, el que está situado más cerca del ánodo (L), el valor de la intensidad de corriente aplicada (I) y la fórmula -- adecuada de Hull, se puede conocer la densidad de corriente aplicable al -- proceso.

CELDA HULL



POSICION DE LOS ELECTRODOS



A CATODO

B ANODO

Figura 4

ZONA DE EVALUACION

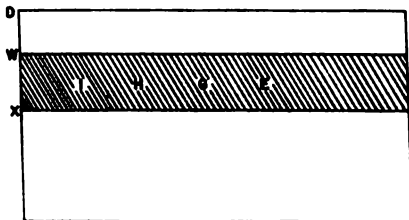


Figura 4a

3.3.- PREPARACION DEL ANODO.

La técnica empleada en la preparación de los ánodos utilizados en el depósito de cloruro crómico fueron seleccionados de acuerdo a la solubilidad de algunos ánodos al paso de la corriente eléctrica. Para este caso es posible utilizar ánodos de cromo, pero en la práctica son difíciles de prepararlos.

Los ánodos utilizados en esta investigación son unas ligas de plomo, estaño, plata. Que en la práctica fueron los más insolubles que el mismo ánodo de cromo ya que dichas ligas sirven también para la formación de chapas con las que se recubren las cubas electrolíticas.

Como se mencionó en este trabajo se utilizaron unas ligas que se vienen usando en Europa.

Este ánodo está basado en los estudios realizados por el Ing. Muñoz, sobre el estudio "aumento de eficiencia en baños de cromo", variando los porcentajes de composición de cada uno de los elementos usados en la fabricación de dichas ligas como se describe a continuación :

a). Elemento usado y composición.

Plomo	94 %
Estaño	05 %
Plata	01 %

	100 %

b). Cálculos empleados para la construcción de dichas ligas.

Las dimensiones que se emplearon fueron las siguientes :
6.5 cm x 6.5 cm x 0.5 cm. con un peso aproximado de 234 gr.

Para la determinación de la densidad del electrodo se calculó en base a esta ecuación.

$$D_e = d_{pb} \times \% Pb + d_{Sn} \times \% Sn + d_{Ag} \times \% Ag \text{ ----- } 4$$

siendo; d_e = la densidad del electrodo.

Con los datos obtenidos del perry, de las diferentes densidades - de los elementos de las ligas, podemos calcular la densidad del electrodo.

$$\text{Plomo} = 11.337 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Estaño} = 07.31 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Plomo} = 10.50 \text{ g/cm}^3$$

Aplicando estos datos obtenidos de las tablas en la ecuación de - la densidad del electrodo:

$$D_e = (11.337) (0.94) + (7.31) (0.05) + (10.50) (0.01) =$$

$$D_e = 11.1205 \text{ g/cm}^3$$

c). La determinación del volumen del electrodo es aplicando la - siguiente ecuación:

$$V_e = L \times L \times h \quad \text{-----} \quad 5$$

$$V_e = (6.5 \text{ cm}) \times (6.5 \text{ cm}) \times (0.50 \text{ cm}) = 21.125 \text{ cm}^3$$

$$V_e = 21.125 \text{ cm}^3$$

d). Conociendo los datos de la densidad de corriente y del volúmen del electrodo, podremos calcular el peso del electrodo, haciendo la aplicación de la siguiente ecuación.

$$d_e = \frac{P_e}{V_e} \quad \text{-----} \quad 6$$

de donde si despejamos el (P_e) de la ecuación antes escrita, podemos obtener esta nueva ecuación:

$$P_e = d_e \times V_e \quad \text{-----} \quad 7$$

Mismos que si sustituimos los datos que se calcularon anteriormente obtenemos peso de dicha liga como se menciona a continuación :

$$Pe = (11.120) \times (21.125) \text{ g/cm}^3 \times \text{cm}^3$$

e). Para la determinación de la cantidad de plomo, estaño y plata, que vamos a utilizar en el electrodo, fueron calculados partiendo de -- las siguientes ecuaciones:

$$1.- \text{Pb} = \text{Pe} \times \% \text{Pb}$$

$$2.- \text{Sn} = \text{Pe} \times \% \text{Sn}$$

$$3.- \text{Ag} = \text{Pe} \times \% \text{Ag}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior los datos obtenidos del peso del electrodo por el porcentaje de cada uno de los elementos seleccionados para estos depósitos, encontramos la cantidad usada para así poder hacer el ánodo, como se indica a continuación:

$$\text{Pb} = 234.92 \times 0.94 = 220.82 \text{ g}$$

$$\text{Sn} = 234.92 \times 0.05 = 11.74 \text{ g}$$

$$\text{Ag} = 234.92 \times 0.01 = 2.34 \text{ g}$$

$$234.9152$$

f). Una vez pesados los tres elementos previamente conocido su peso a usar, se vacían a un molde de acero inoxidable perfectamente seco.

Antes de meter la mezcla de metales a la mufia debe de cubrirse con carbón activado, para evitar así una oxidación de las ligas a formar.

Se calienta dicha mufia hasta obtener su temperatura de fusión de dicha mezcla y una obtenida fundida, se deja vaciar el líquido a un molde previamente hecho con las dimensiones del ánodo a obtener.

3.4.- PREPARACION DEL CATODO.

Para este estudio se cortaron láminas de cobre de las siguientes dimensiones: 102 mm x 76 mm, basados en las dimensiones de la celda Hull - empleado en este estudio.

Requiriendo de una preparación adecuada antes de electropositar - cromo en ellos, ésta consistió de un pulido mecánico lavado con jabón y de un enjuague con agua destilada y un desengrase electrofítico utilizando una solución de:

50 g/l	de CN Na
50 g/l	de NaOH
50 g/l	de NaCO ₃
25 g/l	de CN Cu.

En solución acuosa.

Anodo de plomo.

Cátodo, la pieza por limpieza.

Temperatura de 50° - 60°C

Tiempo : 1 - 2 minutos.

Seguido de un doble enjuague con agua, se introduce en una solución al 10% en peso de ácido sulfúrico, durante un minuto para el decapado del cobre y neutralizar las bases residuales del desengrase electroquímico, a continuación se efectúa un enjuague con agua, todo esto se desarrolla a - temperatura ambiente.

Se instala la celda de acuerdo al diagrama del circuito eléctrico correspondiente, para efectuar la electrólisis, el cátodo en el momento de su inmersión cierra el circuito, con el fin de evitar la corrosión del cobre.

Una vez transcurrido el tiempo de prueba se retira el cátodo rápidamente, se lava con agua caliente de 45°C, enjuagándose finalmente con agua a temperatura ambiente y seguido de un secado final con aire comprimido limpio y seco.

3.3.- PREPARACION DE LA SOLUCION ELECTROLITICA.

En un matraz balón de fondo plano se calienta agua a punto de ebullición y se agrega el cloruro crómico poco a poco hasta lograr una buena disolución, los demás agentes de adición se disuelven por separado, - - agregando al igual que el ácido láctico y ácido bórico, aforando con agua destilada al volumen requerido.

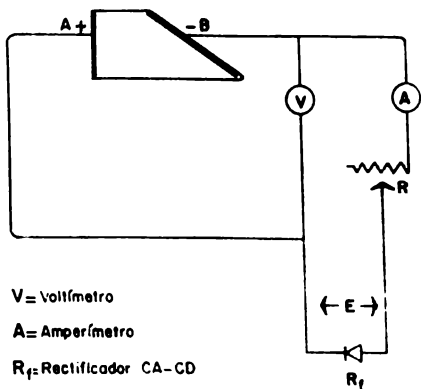
Una vez los elementos en el matraz, la disolución de cromo empieza lenta y gradualmente, hasta observar que la temperatura lentamente decrece, es en estos momentos que se le aplica temperatura hasta alcanzar 88°C, en estas condiciones le aplicamos de 5 a 6 horas de reacción sin suspender la agitación, considerando tiempo suficiente para lograr la formación total del complejo cromado.

Se deja enfriar la solución y se adiciona agua en solución de cloruro de potasio de 75 g a 121 gr para proveer la concentración de cromo a - 40 gr de cromo por litro.

3.4.- EQUIPO UTILIZADO Y DIAGRAMA EN LA CELDA HULL.

1. Celda Hull de 267 ml.
2. Amperímetro de 0 - 15 amp.
3. Redstato.
4. Fuente de corriente directa.
5. Voltmetro.
6. Termómetro de -10°C a 200 °C
7. Cronómetro.
8. Rectificador de corriente.
9. Anodos.
10. Cátodos de cobre.
11. Diagrama del electrolito es mostrado en la figura número 5.

**CIRCUITO ELECTRICO PARA LOS
EXPERIMENTOS EN CELDA HULL**



V = voltímetro

A = Amperímetro

R_f = Rectificador CA-CD

R = Resistencia Variable

Figura 5

3.7.- CONDICIONES DE OPERACION.

Todos los ensayos realizados en la celda Hull se mantuvieron las siguientes condiciones de operación:

Temperatura	22°C
Tiempo	3 minutos.
Intensidad de corriente	2.5 amp.

a). Procedimiento.

La figura número 5 se muestra en forma esquemática la conexión -- del circuito eléctrico utilizado para la realización de las pruebas en la celda Hull.

Una vez instalado el equipo eléctrico como se menciona se calienta la solución electrolítica a la temperatura de trabajo que se requiere en la celda Hull.

Se conecta el circuito y de inmediato se introducen los electrodos, tomando el peso del cátodo para que cuando se cierre el circuito empiece la electrólisis; ya que de otra forma se oxidaría el cátodo, disminuyendo su peso de donde la eficiencia de corriente es errónea y menor.

Una vez transcurrido el tiempo de la prueba (minutos) para este caso fueron 3 minutos, se retira el cátodo rápidamente de la solución sin desconectar la corriente del sistema, se lava con agua destilada, se procede a secar, pesando finalmente para así determinar la cantidad de cromo depositado y así saber los gramos o miligramos de cromo que se debe compensar al baño para el siguiente ensayo y evitar la descompensación de dicho baño.

De esta misma forma se realizaron los demás experimentos, variando únicamente la concentración de ácido bórico y cloruro de potasio.

En las siguientes tablas número 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, se muestran

las variaciones en las composiciones de las soluciones utilizadas como elec
trolitos y sus condiciones de operación, en los ensayos de celda Hull.

TABLA No. 1

Cloruro Crómico	Acido Láctico.	Acido Bórico	Acido Clorhídrico.	Temp. °C	Tiempo Min.	I.C. A	Observaciones.
g/l	g/l	g/l	g/l				
94	81	30	18	22	2.5	3	Depósito brillante.
94	81	30	18	22	2.5	2.5	Depósito brillante.
94	81	30	18	22	2.5	2.0	Depósito brillante.
94	81	30	18	22	2.0	2.0	Depósito brillante.
94	81	30	18	22	4.0	2.0	Depósito opaco.
94	81	30	18	23	2.0	2.0	Depósito brillante.
94	81	30	18	23	3.0	2.0	Depósito ligeramente opaco.
94	81	30	18	23	4.0	3.0	Depósito opaco.
94	81	30	18	25	3.0	2.0	Depósito opaco.
94	81	30	18	25	2.0	4.0	Depósito opaco.
94	81	30	18	25	10.0	2.0	Depósito opaco.
94	81	30	18	25	10.0	3.0	Depósito opaco.

T A B L A No. 2

Cloruro Cromico	Acido Láctico.	Acido Bórico.	Cloruro Potasio.	Temp. °C	Tiempo Min.	I.C. A	Observaciones.
g/l	g/l	g/l	g/l				
126	81	15	10	22	2.0	2.5	Depósito Brillante
126	81	15	10	22	2.5	2.0	Depósito Brillante.
126	81	15	10	22	3.0	2.0	Depósito Brillante.
126	81	15	10	22	5.0	1.5	Depósito brillante.
126	81	15	10	23	7.0	1.5	Depósito quemado.
126	81	15	10	23	3.0	2.5	Depósito ligeramente opaco.
126	81	15	10	23	3.0	2.3	Depósito ligeramente opaco.
126	81	15	10	23	3.0	2.3	Depósito ligeramente opaco.
126	81	15	10	22	3.0	2.3	Depósito brillante.
126	81	15	10	22	3.0	2.5	Depósito brillante.

TABLA No. 3

Cloruro Crómico	Acido Láctico	Acido Bórico	Acido Clorhídrico	Temp. °C.	Tiempo Min.	I.C. A.	Observaciones.
g/l	g/l	g/l	g/l				
135	180	16	9	22	3.0	3.0	Depósito brillante.
135	180	16	9	22	4.0	3.0	Depósito brillante.
135	180	16	9	22	4.0	2.5	Depósito brillante.
135	180	16	9	22	6.0	2.5	Depósito quemado.
135	180	16	9	22	8.0	2.5	Depósito quemado.
135	180	16	9	22	10.0	2.5	Depósito opaco.
135	160	16	9	22	3.0	2.5	Depósito brillante.
135	160	16	9	22	2.5	2.0	Depósito brillante.
135	180	16	9	22	2.5	2.0	Depósito brillante.
135	180	16	9	25	2.5	2.5	Depósito brillante.
135	180	16	9	25	2.5	2.5	Depósito brillante.

T A B L A No. 4

Cloruro Crómico	Acido Láctico	Acido Bórico	Acido Clorhídrico	Temp. °C	Tiempo Min.	I.C. A	Observaciones.
g/l	g/l	g/l	g/l				
140	50	30	20	20	10	3.0	Depósito opaco.
140	50	30	20	20	10	4.0	Depósito opaco.
140	50	30	20	20	8	4.0	Depósito opaco.
140	50	30	20	22	8	3.0	Depósito opaco.
140	50	30	20	22	6	3.0	Depósito opaco.
140	50	30	20	22	6	2.5	Depósito opaco.
140	50	30	20	22	6	2.0	Depósito opaco.
140	50	30	20	22	5	4.0	Depósito opaco.
140	50	30	20	22	5	3.0	Depósito opaco.
140	50	30	20	22	4	2.5	Depósito opaco.
140	50	30	20	22	4	2.5	Depósito opaco.
140	50	30	20	22	3	2.5	Depósito Brillante.

TABLA No. 5

Oruro Salico	Acido Láctico	Acido Bórico	Acido Clorhídrico	Temp. °C	Tiempo Min.	I.C. A	Observaciones.
/l	g/l	g/l	g/l				
40	80	25	15	22	3.0	2.5	Depósito brillante.
40	80	25	15	22	3.0	3.0	Depósito brillante.
40	80	25	15	22	2.0	3.5	Depósito brillante.
40	80	25	15	23	2.5	2.0	Depósito brillante.
40	80	25	15	23	2.0	2.5	Depósito brillante.
40	80	25	15	23	2.0	2.6	Depósito brillante.
140	80	25	15	23	2.0	2.7	Depósito brillante.
140	80	25	15	23	2.5	2.6	Depósito brillante.
140	80	25	15	23	2.5	2.7	Depósito brillante.
140	80	25	15	23	2.5	2.8	Depósito brillante.
140	80	25	15	23	3.0	2.2	Depósito brillante.
140	80	25	15	23	3.0	2.1	Depósito brillante.

mente podemos calcular el área de depósito en la placa de acuerdo a la siguiente ecuación :

$$A = \frac{I}{DC} \quad \text{-----} \quad 9$$

de donde,

I = intensidad de corriente determinada en amperios.

DC = densidad de corriente determinada en amp/dm²

A = área del depósito determinada en dm²

Sustituyendo valores sobre los datos obtenidos de los baños seleccionados en la parte experimental de la celda Hull, podemos nosotros determinar los siguientes valores que más adelante se representarán en una tabla.

Para la obtención de estos datos, pondremos como ejemplo los valores usados en la determinación de la densidad de corriente, quedando como sigue:

Partiendo de estos datos:

$$I = 3 \text{ amp.}$$

$$DC = 9.26772 \text{ amp/dm}^2$$

$$A = \frac{I}{DC} = \frac{3 \text{ amp}}{9.26 \text{ amp/dm}^2} = 0.3237 \text{ dm}^2$$

$$A = 0.323704 \text{ dm}^2$$

Como se indicó anteriormente aplicando esta ecuación obtendremos los datos siguientes de las corridas que se experimentaron en la celda Hull, como se indica en la tabla número 7.

TABLA No. 6

BARRIO NUM.	L (IN)	I - AMPER	DC = AMP/DC
1	1.6	1.8	5.137
2	1.7	1.8	4.7953
3	1.2	1.8	5.9023
4	No hubo zona adecuada.	1.8	No se determinó
5	No hubo zona adecuada.	1.8	5.145

3.10.- EXPERIMENTOS HECHOS EN CELDA NORMAL.

El objetivo principal de haber determinado la densidad de corriente en celda Hull, es haber encontrado la densidad de corriente óptima, con este valor determinado se realizaron los depósitos en celda normal para el cálculo de la eficiencia de corriente.

Se trabajó en la misma forma que se procedió en la celda Hull, es - decir, siguiendo los procedimientos de preparación del ánodo, cátodo hasta el electrolito, la elección de los materiales es como se indica a continuación:

- a). Los ánodos fueron hechos de una liga de plomo al 94%, estaño - al 5% y plata al 1%.

Los cátodos de cobre, de las dimensiones siguientes (2 x 6 cm).

Reactivo grado analítico y agua destilada.

- b). Se utilizó un vaso precipitado de un litro de capacidad, para ser empleado como celda electrolítica.

Fuente de corriente directa, rectificador de corriente, con -- las siguientes especificaciones:

Amperímetro de 0 a 15 amper.

Voltímetro de 0 a 10 volts.

Reóstato.

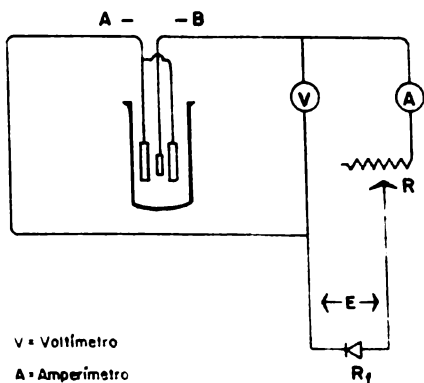
Termómetro.

Cronómetro.

Conductores y conectores.

- c) Los electrodepósitos de cloruro cromo se efectuaron en una - celda de vidrio (vaso de precipitado). Se utilizó un diagrama eléctrico como se indica en la figura número 6. Se procedió - a cuantificar el depósito igual que en la celda Hull, o sea, -

CIRCUITO ELECTRICO PARA LOS
EXPERIMENTOS EN CELDA NORMAL



V = Voltímetro

A = Amperímetro

R_f = Rectificador CA-CU

R = Resistencia Variable

Figura 6

se pesa en seco el cátodo antes del depósito y después del depósito, para poder determinar la cantidad de cromo depositado y así saber los gramos o miligramos de cromo que se debe compensar a dicho baño, anotando también los datos de amperaje y tiempo de operación para así poder efectuar los cálculos de eficiencia de corriente catódica, anotándose además las condiciones del proceso como densidad de corriente, temperatura y área catódica utilizada.

3.11.- CALCULOS EN CELDA NORMAL.

Para la determinación de la eficiencia de corriente catódica, empleamos la siguiente reacción :

$$\eta_c = \frac{m_p}{m_t} \times 100 \quad \text{10}$$

de donde :

η_c = por ciento de eficiencia de corriente catódica.

m_p = peso práctico del depósito en gramos.

m_t = peso teórico del depósito en gramos.

a). Para la determinación del peso práctico se procedió de acuerdo a lo siguiente:

$$m_p = M_{CD} - M_{SD} \quad \text{11}$$

expresando lo siguiente las literales de la ecuación:

m_p = Depósito práctico.

M_{CD} = Peso del cátodo con depósito en (gramos).

M_{SD} = Peso del cátodo sin depósito en (gramos).

b). Cálculo del depósito teórico de cromo depositado aplicando las Leyes de Faraday.

$$m_t = \frac{1 \times P.M.}{96496 \times n} \times I \times \theta = \text{gramos (cromo)} \quad \text{---- 12}$$

siendo:

P.M. = peso molecular del cromo (52.06).

n = valencia intercambiadora en el proceso por el elemento depositado para este caso es = 3.

I = intensidad de corriente (amperios).

θ = tiempo de operación (segundo).

aplicando la ecuación de los datos obtenidos en la celda normal, se obtuvieron los siguientes valores:

$$Mt_1 = 1 \times 52.06 / 96496 \times 3 \times 3 \times 150 =$$

$$Mt_1 = 7809 / 289488 = 0.02697 \text{ gramos de cromo.}$$

$$Mt_1 = 0.02697 \text{ gramos de cromo.}$$

$$Mt_3 = 1 \times 52.06 / 96496 \times 3 \times 2.5 \times 180 =$$

$$Mt_3 = 0.0809256 \text{ gramos de cromo.}$$

$$Mt_5 = 1 \times 52.06 / 96496 \times 3 \times 2.0 \times 240 =$$

$$Mt_5 = 0.0863266 \text{ gramos de cromo.}$$

c). La determinación de la eficiencia de la corriente catódica, con los datos de la placa obtenidos, emplearemos la siguiente ecuación :

$$Nc = \frac{Mp}{Mt} \times 100 \text{ ----- } 13$$

de donde cada literal corresponde a lo siguiente:

Nc = rendimiento de la corriente catódica.

Mp = es el depósito práctico.

mt = es el depósito teórico.

Con la aplicación de la ecuación anterior, obtenemos el rendimiento de la corriente en los diferentes experimentos que se desarrollaron en la celda normal, a continuación se ejemplificará anotando los datos obtenidos anteriormente, como se expresa a continuación :

$$Nc = \frac{0.0128}{0.02697} \times 100 = 47.46$$

$\eta_c = 47.46$

Procediéndose de igual forma en todos los cálculos de eficiencia de corriente catódica. Todos los datos de eficiencia de corriente catódica aparecen en la siguiente tabla.

T A B L A No. 8

PLACA	BARO	DENSIDAD CORRIENTE.	PESO DEPOSITADO PRACTICAMENTE.	EFICIENCIA DE CORROSION.
1	1	5.1	.00128	47.16
1	4	5.1	.00254	25.10
1	8	5.1	.0047	48.39
1	11	5.1	.0043	44.45
3	25	5.1	.00321	34.73
3	15	5.1	.00278	26.31
3	17	5.1	.0062	14.27
3	23	5.1	.032	57.78
5	10	5.1	.01041	28.45
5	19	5.1	.0078	17.30
5	9	5.1	.0099	19.01
5	7	5.1	.00767	32.20

BAROS (1) se efectuaron bajo las siguientes condiciones :

I = 1.8
T = 300 seg.

BARO (3)

I = 1.8
T = 360 seg.

BARO (5)

I = 3.0
T = 120 seg.

3.12.- PRUEBAS FÍSICAS EN LAS PLACAS.

Para evaluar la calidad de los depósitos metálicos en general, se precisa determinar las características de los mismos, por medio de pruebas químicas, mecánicas, eléctricas, físicas y fisicoquímicas principalmente. Ejemplo de ésta son:

a). Dureza.

La dureza la podemos definir como la resistencia a que opone el metal a la penetración.

Pero para obtener los valores de dureza en los experimentos efectuados en la celda normal se cuantificaron en el Laboratorio de Resistencia de -- Materiales del I. P. N. utilizando un Microdurómetro O.P.L. automático; en el cual se utilizaron cargas de 30 a 50 gr. con punta de diamante determinando la dureza con penetrador Vickers.

Preparación de las muestras.

Para la determinación de la dureza en el microdurómetro O.P.L. francés, debe reunir estos requisitos la placa a determinar:

La Superficie perfectamente plana que permita mellar el metal.

Estar limpias de toda clase de polvos y grasas.

El espesor del depósito deberá ser suficiente para evitar cualquier influencia del sustrato de tal forma que el espesor del depósito sea unas 15 - veces la profundidad de la impresión.

Procedimiento.

Se coloca la muestra a analizar en la base del microdurómetro, cerciorándose con un indicador de nivel que la muestra está correcta. se centra - la placa girando a uno y otro lado, los tornillos micrométricos de ajuste de - la platina, observándose por medio del ocular la placa y se selecciona la zona

más adecuada para la impresión. Se procede por medio del ajuste fino a colocar el número cinco de la escala circular, de tal manera de que coincida con la línea horizontal, para que con ésto la línea vertical de mayor tamaño quede en el centro de la escala. Se coloca una carga de 10 en el portacarga y se dispara el ciclo de impresión, indicando el inicio del ciclo una luz roja, la cual desaparece al terminar el ciclo, observándose a través del ocular una marca de forma rombica. Por medio de los oculares y de un micrómetro con giro de 90° se realizó la medición de las diagonales de la marca en forma como se indicó anteriormente, dejada por el diamante, d_1 y d_2

Se efectúan el promedio (d) aritmético de las distancias d_1 y d_2 , y con la siguiente fórmula, se puede determinar la dureza Vickers o viendo -- con los datos de d_1 y d_2 en una tabla que marca el microdurímetro, OPL.

$$\text{Dureza Vickers} = \frac{1854.4}{d^2} \times p \text{ ----- } 14$$

de donde:

p = es el peso de la carga aplicada en gramos.

d = es el promedio aritmético de las diagonales.

Para cada condición de operación determinada en la celda normal, se realizaron cinco lecturas de dureza en las muestras. Los valores promedio se presentan en la tabla número 9.

T A B L A No. 9

BARO	PLACA	DUREZA VICKERS
1	1	114.49
1	4	93.67
1	8	115.267
1	11	101.18
3	25	116.90
3	15	111.19
3	17	76.25
3	23	113.45
5	10	100.1
5	19	93.43
5	9	93.55
5	7	88.56

b). El brillo.

El método utilizado para la evaluación del brillo fue el de la luz reflejada tomando como base la reflexión de un rayo laser que se hace incidir sobre la placa problema, que es recibido el haz luminoso en una fotocelda.

El rayo luminoso que se usa es de Helio - Neón de luz monocromática (rojo) con una longitud de onda 6328 \AA ó 4.74×10^{14} Herz de frecuencia.

Procedimiento.

Se hace incidir un rayo directamente sin la placa, sino directamente a la fotocelda, con un contador digital se lee la lectura en volts, tomando como referencia la lectura más alta y se lee (L_1); ya determinado la lectura primaria, se coloca la placa a analizar y se coloca en una posición de 45° con respecto a la celda y se hace incidir un haz de luz luminoso sobre la placa a cuantificar.

Ya colocada dicha placa, se hace incidir un rayo de luz que se refleja a la fotocelda, determinando de inmediato la diferencia de potencial, se anota para ésto la de mayor lectura y que se esté generando constantemente le señalamos con la sigla (L_f).

Para poder determinar el % del brillo aplicamos la siguiente ecuación :

$$B_o = \frac{V_1 \text{ (volts)}}{L_f \text{ (volts)}} \times 100 = \% \text{ ----- } 15$$

de donde,

B_o = brillo o voltaje de reflectancia

L_i = Voltaje inicial en la celda sin placa.

L_f = Voltaje de la placa a analizar.

Ejemplo:

Tomando como dato, uno de los datos obtenidos de la celda normal.

$$B = 45/90 \times 100 = 50\%$$

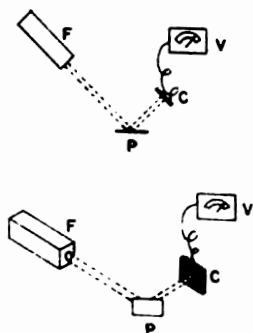
$$B = 50\%$$

Los valores obtenidos de la fórmula anteriormente descrita se presentan en la tabla número 10.

T A B L A No. 10

PLACA NUM.	VOLTAJE PLACA (VOLTIOS)	BRILLO %
1	190	45.5
3	224	60.0
7	190	85.0
12	235	73.0
15	190	50.0
25	215	65.6
34	190	74.5

DIAGRAMA DEL EQUIPO PARA LA DETERMINACION DE LA REFLEXION



- F=Fuente de Rayo Laser**
- P=Placa Cromada**
- C= Fotocelda**
- V= Voltmetro**

Figura 7

c). Porosidad.

Poco antes de la segunda guerra mundial, se utilizaron extensamente los depósitos electrolíticos del llamado cromo "poroso" en - - aplicaciones en las que era esencial una buena lubricación, por ejemplo, cilindros, anillos de pistón para motores de avión y motores diesel, etc.

Es por eso importante determinar la porosidad de dicho depósito de cromo; partiendo del cloruro crómico. El ensayo de porosidad en estos depósitos reviste de gran importancia por la relación directa que tiene con el ataque de la corrosión; ya que es precisamente en los poros donde ésta comienza.

El procedimiento seguido consistió en : impregnar tramos de papel filtro y placas a analizar ya cromado, de dimensiones de 2 cm x 2 cm, aplicándole una solución de cloruro de sodio al 3% colocando de 2 a 3 gotas; de tal forma que se mantenga siempre húmedo el papel filtro; sobre la placa durante 72 horas que marca la prueba.

La presencia de manchas coloreadas denotaron el grado de porosidad de los depósitos expuestos a dicha prueba, siendo apenas perceptible en algunos casos o bien muy intensos en otros.

Para poder expresar los resultados ahí observados, se utilizó la siguiente tabla número 11.

T A B L A No. 11

BAND NUM.	PLACA NUM.	OBSERVACIONES :
1	3	A = apareció en el papel filtro un ligero punto.
1	8	B = aparecieron tres puntos en el papel filtro.
1	6	B = sucede lo mismo.
2	1	D = aparecen puntos amarillos.
2	2	B = aparecen ligeramente puntos amarillos.
2	5	C = aparecen manchas amarillas.
3	4	B = apareció ligera coloración azul.
3	6	B = sucedió lo mismo.
3	8	B = sucede lo mismo.
4	1	D = completamente manchado de amarillo
4	2	A = sin parte manchada.
4	3	A = sucedió lo mismo.
5	10	A = manchado en los extremos de amarillo.
5	12	A = sin manchas.
5	14	D = manchado completamente el papel - filtro.

CLAVES :

- A = pasó la prueba.
- B = poco poroso.
- C = regular.
- D = no pasó la prueba.

d). **Espesor.**

El espesor del depósito es una cualidad muy importante ya que este espesor depende en gran parte su capacidad de resistencia a los ataques de la corrosión.

A continuación se citan algunos métodos utilizados en la determinación del espesor:

Método de la eliminación química del depósito.

Chorro o de Clarke.

Electroquímico de la solución anódica

De Mesle-Chard.

Del Micrómetro.

Manómetros de espesor de tipo magnético.

Microscopio metalográfico y electrónico de barrido.

Para determinar el espesor en estos depósitos de cromo, se utilizó el Microscopio Metalográfico marca Leitz Metzlar. Su desarrollo se menciona a continuación.

1.- Microscopio Metalográfico.

Para desarrollar esta determinación, los depósitos de cromo se cortaron con medidas de 2.5 x 2 cm y se introdujeron en el seno de una resina políester "BR" catalizada y acelerada con el 1% de estos agentes respectivamente. La cual estuvo contenida en un molde cilíndrico de acero, dejándose polimerizar, una vez endurecida la resina se efectuó un pulido adecuado para las probetas metalográficas con lijas gruesas hasta dar un terminado con lijas finas, pasándose posteriormente con paños y con alumina para que quede la superficie completamente tersa en este caso no fue necesario darle un tratamiento especial, ya que con el pulido del paño quedó perfectamente.

Se determinó el espesor del cromo con el Microscopio marca - Leitz Metzlar, alemán, tipo 060-366-002 con iluminación embutida en la construcción. Capaz de lograr hasta 1000 aumentos para 15 watts, 110 y 240 volts, que se encuentra instalado en el Laboratorio de Metalurgia del Instituto Politécnico Nacional.

La evaluación de espesor se hizo a 400 aumentos (objetivo -- de 40 aumentos y ocular de 10 aumentos). Anotándose los resultados en la tabla número 12, donde fueron expresados los valores y unas fotografías tomadas donde nos están marcando el espesor de dicho depósito, como se indica en la figura número 9.

RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE ESPESORES.

PLACA NUM.	10^{-4} cm = 10^{-3} mm = 1 micra.
10	10.5 micras.
25	8.8 "
01	8.7 "
05	7.56 "
09	8.9 "
06	8.1 "
02	11.9 "
07	10.4 "
15	3.9 "
17	8.4 "

e). Corrosión.

La corrosión la podemos definir como todo fenómeno que sufre las estructuras metálicas y como consecuencia causan un deterioro parcial o total, considerándose proceso de corrosión; otros la definen como la ciencia que estudia el ataque destructivo que sufre un metal o liga metálica, debido a la reacción química o electroquímica del medio ambiente no metálico en que se encuentra.

Las causas que originan la corrosión pueden ser por diferentes reactivos u oxidantes contenidos en el medio ambiente y estos pueden ser :

Atmósfera.
 Agua.
 Suelo.
 Solución acuosa.
 Gases y vapores.

La hipótesis de que la corrosión es un proceso electroquímico, es bastante antigua.

TIPOS DE CORROSION.

En la literatura existen diversas clasificaciones del proceso de corrosión, dependiendo del análisis que cada autor considera más conveniente, en la siguiente se considera la forma en la que se presenta y el medio en que se desarrolla.

			Exterior e
		Local	Inter. equip.
SECA	Atmósfera alta temperatura.		
		General	Exterior e Int. equip.
CORROSION			
	HUMEDA Acuosa electrolítica.		

CORROSION ATMOSFERICA.	Rural	
	Urbana	
	Tropical	
	Marina	o combinación
	Desértica	
	Biológica	

La corrosión se clasifica en : General y Localizada.

La Corrosión general es cuando la pérdida de metal se efectúa en todo el material.

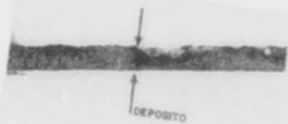
La corrosión localizada es cuando existen grandes áreas sin atacar y algunas otras áreas pequeñas con evidente pérdida de metal.

La corrosión localizada se divide en :

- Galvánica.
- Por endóteras.
- Selectiva.
- Por fatiga.
- Baja esfuerzo.
- Daño por erosión y cavitación.
- Microbiológica.

Como se mencionó en la gráfica anterior, la corrosión puede presentarse como seca y húmeda.

- a). La Corrosión Seca. Esto es provocado por gases secos, causado por altas temperaturas.
- b). La Corrosión Húmeda. Es presentada en: solución acuosa, solución líquida y gases orgánicos, metales fundidos.



DEPOSITO DE CROMO

Figura 8

PRUEBAS DE CORROSION.

Estas pruebas se realizaron en una cámara conocida como niebla salina, especificada por la norma A.S.T.M. B-117-73. Basada en los principios de los ensayos generales de pulverización, que son la exposición de las muestras a la pulverización directa en un determinado corrosivo sobre ellas, o la exposición de las mismas a una nebulización más permanente del corrosivo.

La solución más frecuentemente empleada hasta ahora es la de cloruro de sodio en agua, que simula bien una atmósfera marina, que es para lo que ha sido creada y aproximándose mucho a las condiciones marinas y costeras.

La solución se utiliza una sola vez y contiene cloruro de sodio al 5% en peso, libre de níquel y cobre y menos de un 0.3% de impureza total, en agua que contiene menos de 200 ppm de sólidos disueltos. La solución atomizada y colectada después de la pulverización debe ser 6.5 - 7.2. Para atomizar se utiliza aire limpio a 0.7 - 1.75 k/cm².

La temperatura debe mantenerse a 35°C y los períodos de prueba son específicos para cada material, pero se recomiendan múltiplos - de cada 24 horas, 16, etc. con una velocidad de atomización de 1 - 2 - ml de solución por hora por cada 80 cm² de superficie horizontal colectora, durante las últimas 16 horas.

La norma de la American Standards por Testing Materials - -- B-117-73 de pulverización salina es aplicable para metales férricos y - no ferrosos con o sin recubrimiento metálico u orgánico.

Entre el filtro y el saturador existe otro matraz en calidad de trampa de paso con el objeto de proteger al filtro y válvula reguladora del inminente regreso de la solución salina, contenida en el saturador, en caso de que se interrumpiera el flujo de aire accidentalmente.

El aire con una humedad relativa del 90% obtenida en el saturador, se ramifica y un conducto se ramifica o sea se conecta al depósito con solución de cloruro de sodio al 10%, para ejercer presión sobre ésta, haciendo que fluya hacia la boquilla nebulizadora y pase a la cámara.

Como se podrá observar las placas depositado están colocadas a una altura mayor que la boquilla nebulizadora para facilitar el flujo por gravedad.

El otro conducto con aire saturado se conecta directamente a la misma boquilla, pero como se podrá observar en el tubo interior de ésta para que salga la presión y de esta manera nebulice la solución salina que fluye por el tubo exterior a una temperatura de 28 a 30°C en la cabina.

Por medio del termostato mantenemos la temperatura constante. El gasto de solución salina se reguló por medio de una válvula hasta tener un gasto de 2.7 a 2.8 ml. de cloruro de sodio al 10% por minuto o cuatro litros cada 24 horas. Se realiza esta prueba de acuerdo a la norma ASTM 117-73, obteniéndose los resultados de la tabla número 12.

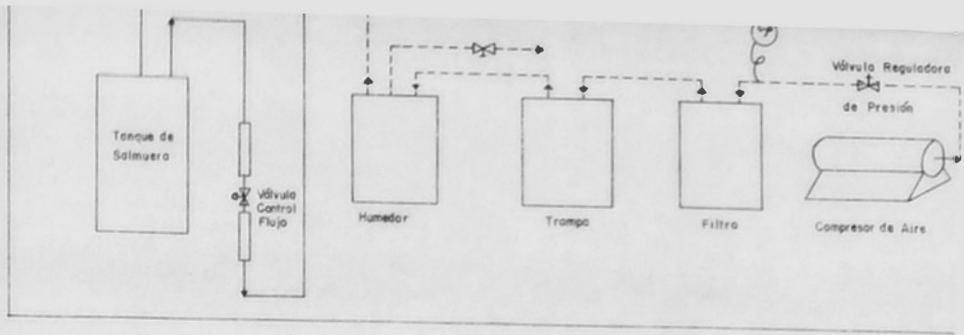


Figura 9

T A B L A No. 13

BARO NUM.	PLACA NUM.	OBSERVACIONES :
1	15	Placa con oxidación en la parte central.
1	17	Placa que se oxidó en los extremos.
1	23	Placa más resistente a la corrosión.
1	30	Placa con formación de óxido.
2	10	Placa que perdió su recubrimiento en un 45%.
2	13	Placa oxidada en la parte central.
2	17	Placa cubierta de óxido y fue atacada por zona.
2	25	Placa atacada totalmente.
5	3	Placa oxidada total.
5	8	Placa oxidada en un 60% y con manchas amarillas localizadas.
5	12	Placa con puntos azules en los extremos.
5	18	Placas óxidas, presentando manchas amarillas en la parte central.

CAPITULO IV.

ASPECTO ECONOMICO

ASPECTO ECONOMICO.

Para desarrollar un método óptimo económico que nos permita obtener una verdadera comparación de los costos unitarios por metro cuadrado de cromo depositado, es necesario tomar en cuenta los diferentes gastos que se generan en cada baño electrolítico, es decir, costos por solución desengrasante, solución para cromar que en este caso es cloruro crómico, mano de obra directa e indirecta, gastos de fabricación (recuperación de capital, servicios, agua, vapor, energía, mantenimiento y reparación de máquinas y equipo).

Debido a que este estudio se realizó a nivel laboratorio y con el fin de determinar la eficiencia de corriente catódica, basta con obtener el costo de cada baño de acuerdo a las sustancias involucradas en cada uno de los baños usados en la parte experimental, de tal manera de que estos nos dé una idea muy general acerca de que solución electrolítica de las que se seleccionaron anteriormente, es la más adecuada desde este punto de vista.

En la tabla número , se indican los diferentes costos de cada uno de los baños, en base a las sustancias utilizadas, precios individuales (\$/kg) y concentraciones involucradas (Kg/m^3) de la solución o en (gr/l) de solución.

COTIZACION DE LAS MATERIAS PRIMAS.

MAYO DE 1980.

	Grado de Pureza.	Costo por Presentación	Costo por \$ / g.
Cloruro crómico.	GA	\$ 680/453 g	1.50
Ac. láctico.	GT	\$ 420/1000 g	0.42
Ac. bórico	GA	\$ 295/453 g	0.65
Ac. clorhídrico.	GA	\$ 95/1000 g	0.095

GT = Grado Técnico.

GA = Grado Reactivo Químico.

ELECTROLITO NUMERO 1.

Composición.	Costo de los Componentes	Costo de los comp. por Lt.
94	1.5	141.00
81	0.42	34.02
30	0.65	19.50
18	0.095	1.71
		<u>\$ 196.23</u>

ELECTROLITO NUMERO 2.

Composición.	Costo de los Componentes	Costo de los Comp. por Lt.
126	1.5	189.00
81	0.42	34.02
15	0.65	9.75
18	0.095	1.71
		<hr/>
		\$ 234.48

ELECTROLITO NUMERO 3.

Composición.	Costo de los Componentes.	Costo de los Comp. por Lt.
135	1.5	202.5
180	0.42	75.6
15	0.65	9.75
9	0.095	0.855
		<hr/>
		\$ 288.70

CAPITULO V
CONCLUSIONE

CONCLUSIONES

Fundamentado en los datos obtenidos en la parte experimental y el análisis del estudio económico realizado para los baños que se se leccionaron en el capítulo anterior; determinándose que el baño # 1 -- fue el mejor resultado presentó en lo que toca a su apariencia y costo y composición fue la siguiente:

COMPONENTES.	CONCENTRACION (g/l)
Cloruro crómico.	94.00
Acido láctico.	81.00
Acido bórico.	30.00
Acido clorhídrico.	18.00

Las condiciones de operación y los resultados de las pruebas físicas fueron :

Densidad de corriente :	5.1 A/dm ²
Temperatura de operación :	22°C
Adherencia:	Buena.
Brillo :	73%
Dureza Vickers:	115.25
Espesor (micras):	1.19
Porosidad :	A
Resistencia a la corrosión	'8 Horas.

Es conveniente indicar que la alternativa escogida no debe - tomarse como una elección definitiva, sobre todo en el aspecto económico, debido a la supresión de varios costos de sumo interés que pueden dar margen a la selección de otro baño.

Lo anterior indica la necesidad de desarrollar en forma más amplia, un estudio técnico-económico de los baños de cloruro crómico, pero esto queda fuera de los alcances del presente trabajo.

En lo que respecta al aumento de eficiencia de corriente catódica depende de la composición de los baños, ya que los baños de sales de cromo son sensibles a cambios en el pH y a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas que pueden cambiar el sobrevoltaje del hidrógeno y, por lo tanto baja la eficiencia catódica.

La selección de este baño como óptimo no se hace por la máxima eficiencia de corriente, se hacen por sus propiedades físicas como son : apariencia, penetración y adherencia que de esta se obtienen, -- así como las condiciones de operación a las cuales el baño conserva dichas propiedades.

Es recomendable realizar estudios con baños de sales de cromo, las cuales permitirían tener bases técnicas para determinar la eficiencia de dichos electrolitos.

En la actualidad no tiene uso comercial estos baños de esta índole, por tal motivo despertó un interés dicho estudio.

CAPITULO VI
BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA .

- 1.- Chromium Plating.
Eduards Richards.
Charles Griffin and Company y Ltd.
3a. Edición 1950.
- 2.- Lloyd R.R., Rawles, W.T., y Feeney, R.G.,
Trnas. Electrochem, Soc., vol. 89
Pág. 443, 1946.
- 3.- Chromium Plating from and Organic/Aqueous Medium.
R. James James Brannan.
Dec. 19, 1972.
- 4.- Galvanotecnia y Galvanoplastia.
William Blum.
& George B. Hogaboom.
- 5.- Fundamento de Corrosión.
J.C. Scully.
2a. Ed. Albambra.
- 6.- Trans electrochem
Soc. vol. 89
Pág. 443-1946
- 7.- Enciclopedia de Tecnología Química.
R.E. Kirk y D. F. Othmer.
Editorial UTEHA.
- 8.- Química Inorgánica Avanzada.
Cotton y Wilkinson.
Editorial Limusa, 1a. ed.
México, 1975.

- 9.- Tesis Profesional - Muñoz Moya Ricardo.
Estudio sobre el aumento de eficiencia
en el baño de cromo.
I.P.N. / E.S.I.Q.I.E. 1971.
- 10.- Manual de Recubrimiento electrofítico industrial.
Ollard, Eric Alexander; Editorial Continental 1963.
Biblioteca Nacional.
- 11.- Recubrimiento electrofítico brillante.
Enrique J. Salvado; ediciones cedel 1963.
- 12.- Análisis de Baños Electrofíticos.
Langford, Kenneth; Ed. Aguilar 1963.
- 13.- Handbook of practical electroplating.
Thomas M. Rodgers; Ed. the Mc. Millan Company.
1956.
- 14.- Trivalente Chromium is basis of plating process.
O'Sullivan K. Chem & eng. N 53
- 15.- Metal Finishing.
70, No. 3, 61 (1972)
70, No. 7, (1972)