

300627

7

20



**UNIVERSIDAD LA SALLE**

**ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS  
INCORPORADA A LA U. N. A. M.**

**“CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL USO  
DE ADITIVOS EN BAÑOS GALVANICOS  
DE CROMO”**

**TESIS PROFESIONAL**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

**P R E S E N T A :**

**VERONICA HERNANDEZ SANCHEZ**

Director de Tesis: M. en C. de Química Analítica  
Arnulfo Germán Romero Uscanga

México, D. F.

1994

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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.

**ESTA TESIS FUE ELABORADA EN EL DEPARTAMENTO DE  
GALVANOPLASTIA Y EL LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD E  
INVESTIGACION DE LA FABRICA DE BILLETES, BANCO DE MEXICO  
BAJO LA SUPERVISION DEL:**

**M. EN C. ARNULFO GERMAN ROMERO USCANGA  
I.Q. CRISTOBAL DOMINGUEZ LOPEZ  
M. EN C. JOSE LUIS RUIZ CORTINA.**

¿ Como te llamaré, oh tú,  
que no tienes nombre?  
Aquel que salio de los abismos de tu soledad,  
Tu enviado Jesús, nos dijo  
que eras y te llamabas Padre.  
Fué una gran noticia.

En la quieta tarde de la eternidad,  
mientras eras vida y fuego de expansión,  
yo vivía en tu mente,  
me acariciabas como un sueño de oro  
y mi nombre lo llevabas escrito  
en la palma de tu mano derecha.  
Yo no lo merecía  
pero Tú ya me amabas sin un por qué,  
me amabas como se ama a un hijo único.

Salgo a la calle y Tú me acompañas;  
me enfrasco en el trabajo  
y quedas a mi lado  
me dices: Aquí estoy contigo voy.

Me dicen que tus pies caminaron  
detrás de mi sombra huidiza,  
y que cuando me encontraste  
el cielo se deshizo en canciones.  
Con tanta buena noticia  
mes has tomado  
en un hijo prodigiosamente libre.

Gracias DIOS

Aunque mi boca estuviera  
llena de canto  
como el mar  
y mi lengua de júbilo  
como el bramido de sus olas;  
y mis ojos resplandeciesen  
como el sol y la luna;  
y mis brazos se extendiesen  
como las aguilas en los espacios;  
y mis pies fuesen ligeros  
como los de los ciervos...  
No alcanzaria a agradecerles todo lo  
recibido de mis PADRES

**Hoy he visto con mis hermanos  
que desde pequeños nos convertimos  
en compañeros y colaboradores.**

**En artífices de nuestra historia.**

**A mis Hermanos gracias  
por su apoyo y confianza.**

**Al ofrecimiento de tan magnífica amistad,  
quisiera corresponder  
como tú lo esperas y mereces  
procediendo siempre como tú Amigo.  
Día a día recibí y asimile, enseñanzas,  
sonrisas, regaños, orientaciones.  
Por todo esto agradezco a mis  
Amigos, Profesores y Compañeros.**

# INDICE DE CONTENIDO.

Página.

## CAPITULO UNO

Introducción. ....	4
--------------------	---

## CAPITULO DOS

Generalidades. ....	6
---------------------	---

2.1. Reseña historica. ....	7
2.2. Leyes de Faraday. ....	9
2.3. Teoría del cromado. ....	10
2.4. Estructura de los depósitos de cromo. ....	12
2.5. Composición de los baños electrolíticos de cromo hexavalente. ....	14
2.6. Condiciones de operación. ....	17
2.7. Control y mantenimiento. ....	22
2.7.1. Fundamentos en la Celda Hull. ....	24
2.8. Preparación del metal base. ....	29
2.9. Pruebas que se realizan a los depósitos de cromo. ....	31
2.9.1. Desgaste y corrosión. ....	31
2.9.2. Porosidad y fisuras. ....	31
2.10. Desgaste de los recubrimientos. ....	32

## CAPITULO TRES

Experimentación y Resultados. ....	34
------------------------------------	----

3.1. Pruebas en la Celda Hull. ....	35
3.1.1. Condiciones de operación. ....	35
3.1.2. Procedimiento. ....	36
3.1.2.1. Preparación del cátodo. ....	38
3.1.3. Cálculos en la Celda Hull. ....	38
3.1.4. Resultados de las pruebas en Celda Hull. ....	39
3.1.4.1. Apariencia del depósito. ....	39
3.1.4.2. Estructura del depósito. ....	42
3.2. Medición de la Eficiencia Catódica. ....	49

3.2.1.	Procedimiento. ....	49
3.2.1.1.	Preparación del cátodo. ....	50
3.2.2.	Cálculos de la eficiencia. ....	51
3.2.3.	Resultados. ....	52
3.3.	Pruebas en el tanque de 22 Lt. ....	60
3.3.1.	Procedimiento. ....	60
3.3.2.	Porosidad de los depósitos de cromo. ....	60
3.3.2.1.	Procedimiento. ....	61
3.3.2.2.	Resultados. ....	61
3.3.3.	Desgaste del recubrimiento de cromo por frotamiento. ....	66
3.3.3.1.	Procedimiento. ....	66
3.3.3.2.	Resultados. ....	67
3.4.	Efecto de corrosión de las soluciones sobre los cátodos y ánodos. ....	70
3.4.1.	Procedimiento. ....	70
3.4.2.	Resultados-Corrosión anódica. ....	71
3.4.3.	Resultados-Corrosión catódica. ....	73

## **CAPITULO CUATRO**

<b>Conclusiones.</b> ....	76
<b>Referencias Bibliograficas.</b> ....	80



**Capitulo Uno.**  
**I n t r o d u c c i ó n**

## **CAPITULO UNO. INTRODUCCIÓN.**

La electrodeposición de cromo es hoy en día uno de los procesos más importantes en la industria de acabados metálicos. En conjunto con la deposición de níquel abarcan la mayoría de los trabajos de investigación y desarrollo en esta industria, resultando en numerosas patentes y publicaciones.

La deposición electrolítica de cromo se realiza convencionalmente por medio de una solución, la cual se compone de ácido crómico y ácido sulfúrico como catalizador. Es conocido que la eficiencia de esta solución apenas alcanza el 15%, desperdiciándose así, mas del 80% de la energía suministrada.

El presente trabajo se realizó en Departamento de Galvanoplastia de la Fábrica de Billetes del Banco de México, mismo en donde la etapa de cromado ocupa un lugar importante en el proceso que ahí se desarrolla. En este lugar, el cromado se realiza sobre láminas de níquel mediante las cuales se efectúa la impresión calcográfica del papel moneda. Las características físicas del cromo que se obtiene cumple con los requerimientos necesarios para la impresión. Sin embargo, la superficie de cromo sufre un desgaste por fricción debido al continuo contacto con el papel, haciéndose necesaria su sustitución después de un cierto período de tiempo.

En este estudio se evalúan diversos catalizadores que, adicionados a la solución convencional, permitan obtener soluciones mediante las cuales se logren depósitos de cromo con mayor eficiencia y superior resistencia al desgaste por fricción.

La preparación de las soluciones de prueba así como el estudio de los depósitos de cromo obtenidos, forman la parte central de este trabajo. Los catalizadores a evaluar fueron tomados de la literatura y uno de ellos como un ofrecimiento de una casa comercial Harshaw Juárez. Se hace especial énfasis a la medición de la eficiencia de cromado así como a las pruebas de apariencia, porosidad y desgaste por fricción.

Con lo anterior se pretende contribuir al mejoramiento del proceso de Galvanoplastia.

**Capitulo Dos**  
**G e n e r a l i d a d e s**

## 2.1. RESEÑA HISTORICA.

La deposición electrolítica de cromo ha sido un problema de interés desde mediados del siglo pasado. Antoine Cesar Becquerel, abuelo del que más tarde sería descubridor de la radioactividad, escribió un libro sobre electroquímica en el año de 1845. En ese libro sugiere que el metal llamado cromo podría ser depositado a partir de soluciones de cloruro crómico y sulfato crómico pasando corriente eléctrica a través de ellas. Algunos años después otro francés de apellido Junet tenía problemas con la adherencia de oro chapeado sobre objetos ornamentales de hierro, de moda en ese tiempo; y se le ocurrió que el depósito con cromo que proponía Becquerel podría constituir una magnífica base. De esta idea obtuvo varias patentes basadas, en sus experimentos sobre cromado, siendo la primera en 1849. Pocos años después el químico alemán R. V. Bunsen, evidentemente influenciado por los investigadores arriba mencionados, investigó la deposición del cromo a partir de soluciones de cloruro crómico ( $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y obtuvo pequeñas muestras del metal electrodepositado.

Es sorpresivo que los primeros investigadores no hayan tratado de depositar cromo a partir de soluciones de ácido crómico tal como se hace actualmente, ya que si los otros metales se depositaban a partir de sus sales, parecía lógico que el cromo se comportara de una manera similar.

El procedimiento comercial para cromar pudo haberse tardado muchos más años, si no es que a un profesor alemán, A. Gouther, se le hubiera ocurrido experimentar las leyes de Faraday para la electrólisis, electrolizando varias soluciones. Cuando electrolizó una solución de ácido crómico obtuvo un depósito inesperado de cromo.

Evidentemente estos primeros intentos de depositar cromo no produjeron mucho interés, puesto que pasaron cerca de cincuenta años antes de que alguna investigación trascendente fuera realizada. H. R. Carveth y B. E. Curry, siendo estudiantes en la Universidad de Cornell, e interesado en el asunto por el profesor N. D. Bancroft, revisando el extraño resultado publicado por Geuther se pusieron a trabajar en la posibilidad de depositar el cromo a partir de soluciones de ácido crómico. En 1905 publicaron un reporte basado en sus resultados. Otro estudiante de Cornell, G. J. Sargent llevó a cabo experimentos de cromado a partir de ácido crómico entre 1909 y 1914, pero los resultados de sus investigaciones no fueron publicados sino hasta 1920; su trabajo indicaba que el cromado a partir de dichas soluciones

podría ser llevado a cabo comercialmente y convertido en un proceso práctico, lo cual estimuló la investigación al respecto.

R. W. Schwartz, entonces estudiante de la Universidad de Columbia, bajo la tutela del profesor C. G. Fink, revisó el trabajo de Sargent y publicó un artículo en 1923, el cual creó un mayor interés. En 1924, El Dr. Fink, trabajando con otro de sus estudiantes, C.H. Eldridge, descubrió los principios fundamentales en los cuales se basa el cromado comercial contemporáneo. Por la misma época, fueron hechos descubrimientos similares por Marvin J. Udy en Niagara Falls y por E. Liebreich en Alemania.

Entre los primeros usos que se le encontraron al cromado, estuvo el de dar terminados resistentes al uso para la joyería, tales como un acabado blanco - azul que parecía platino y duraba más; de hecho se utilizó para recubrir anillos de platino y con esto protegerlos del desgaste, aunque su uso en joyería decayó al hacerse esta práctica demasiado común.

Posteriormente los fabricantes de tuberías y partes para baños lo utilizaron, pues proporcionaba una superficie pulida y brillante que no se oxidaba ni empañaba con el vapor de los baños. Más tarde se empezó a utilizar sobre el depósito de níquel en partes para automóvil, dando un resultado muy superior al del níquelado simple. El cromo depositado sobre el níquel daba un terminado brillante a las cubiertas de los radiadores, faros, defensas y demás partes decorativas, las cuales permanecían brillantes sin la necesidad de pulirlas. Su uso en aparatos domésticos se hizo común, no solo por su resistencia a la corrosión, sino por su propiedades de no cambiar de color con el calor.

El cromado también revolucionó la práctica normal de los depósitos electrolíticos, pues dada la mayor dificultad de manejo y control del baño utilizado, se tuvieron que modificar muchas prácticas y diseñar mejores plantas de electrodepositos, lo cual vino a beneficiar a toda la industria del ramo.

## 2.2. LEY DE FARADAY

El principio fundamental de la electrólisis está basado en la conocida Ley de Faraday que fue propuesta 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 (esto 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, se deben definir algunas unidades prácticas. Siempre que se transforme un equivalente gramo de cualquier ion que pasa por el electrolito, la cantidad de electricidad se define por la siguiente ecuación:

$$\mathcal{J} = n e \quad (2.1)$$

En donde,

$n$  = número de avogadro que es igual a  $6.06 \times 10^{23}$

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

Por experiencia se sabe que la cantidad necesaria para transformar un equivalente gramo de cualquier ion es igual de 96 494 Coulombios y se representa por ( $\mathcal{J}$ ) en honor a Michael Faraday. Aplicando las siguientes constantes se expresa la ecuación de Faraday como:

1 Faradio = 96 494 coulombios es cual se redondea a 96,500 coulombios.

si  $pm$  = peso molecular del ion y  $n$  = su valencia.

La relación  $pm/n$  = gramos. Multiplicando esta relación por  $\mathcal{J}$  y por la cantidad de electricidad que pasa por unidad de tiempo ( $I t$ ), se obtiene la siguiente ecuación:

$$m = \frac{1}{96\,500} \times \frac{pm}{n} \times I t \quad (2.2)$$

Donde:

I = Intensidad de corriente en amperios

t = Tiempo en segundos.

Esta ecuación es la que expresa las leyes de Faraday las cuales se pueden definir, como: el peso del material transformado en un electrolito es proporcional a la cantidad de electricidad suministrada. El peso de la materia transformada en una electrólisis es proporcional a su equivalente electroquímico(E.E.Q.), y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$E.E.Q. = \frac{1 \times pm}{96\,496 \times n} \quad (2.3)$$

### 2.3. TEORÍA DEL CROMADO

A pesar del amplio uso que tiene la electrodeposición de cromo en la actualidad no ha sido propuesta teoría alguna que explique su mecanismo a partir de ácido crómico. Así es como siguen sin resolverse cuestiones como las siguientes:

¿Como es posible depositar cromo en soluciones de ácido crómico cuando pequeñas cantidades de varios aniones se adicionan? ¿Porqué la eficiencia varía tan grandemente con la temperatura, la densidad de corriente, la concentración del ácido y la porción de aniones de catálisis? ¿Porqué diferentes aniones dan diferentes resultados? ¿Porqué las adiciones de fluoruros dan depósitos mate, si ningún sulfato esta presente?.

E. Müller<sup>18</sup>, sugirió la formación de un película insoluble de cromato de cromo III ( $Cr(OH)CrO_4$ ) en el cátodo. Los resultados obtenidos bajo distintas condiciones son atribuibles a las características de la película. La adición de sulfato u otros aniones a una solución de ácido crómico modifica este película produciéndose la depositación de cromo.

Liebrech<sup>17</sup> originalmente propuso que el ácido crómico tenía que ser reducido a su estado trivalente antes de que la deposición del cromo comenzará. El basó su teoría en curvas de voltaje cuidadosamente hechas, sin embargo estas no pudieron ser reproducido por otros autores.

A partir de las curvas de voltaje, Liebreich dedujo la existencia de 4 etapas en la depositación de cromo. Estas son:

1. Reducción parcial del  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ .
2. Reducción completa del  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ .
3. La evolución del hidrógeno y la reducción del  $\text{CrO}_3$  pero sin deposición del cromo. Esta etapa es observada solamente con bajo voltaje y metales como el platino y paladio.
4. La deposición el cromo, acompañada por una evolución del hidrógeno y reducción del  $\text{CrO}_3$ .

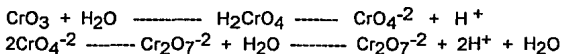
La distinción entre las etapas 1 y 2 no es muy clara, y frecuentemente la referencia es hecha solo por la 2, caracterizando la formación del cromo trivalente a bajas densidades.

Thus Sargent<sup>16</sup> describió estas dos etapas como principales en las curvas, y postuló la formación de una película de cromato de cromo III en el cátodo, cuando la deposición del cromo comienza. Ninguna película es visible ordinariamente; Kasper concluyó que el cromo se deposita directamente en su estado hexavalente.

Esto fue confirmado por el uso de compuestos radiactivos rastreadores del cromo.

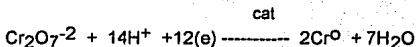
Aunque esto parece de algún modo anormal, debe parecer más fácil depositar el metal de valencia más grande, dicho comportamiento no es desconocido y puede ser confirmado termodinámicamente; en el caso presente de las energías libres de formación del  $\text{CrO}_3$  y  $1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$  que fueron dadas por Coughres como 121 000 y 126 575 cal. respectivamente.

Investigaciones recientes<sup>22</sup> establecen que la deposición de cromo a partir de ácido crómico involucra la reducción de un compuesto intermedio en presencia del anión agregado (catalizador). Básicamente las reacciones que se suceden son las siguientes:

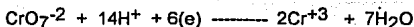
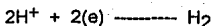




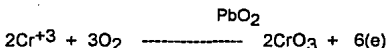
Reacción de depositación:



Reacción lateral:



Reacción en el ánodo:



Como se observa, estas teorías reafirman lo establecido por Kasper<sup>17</sup> en el sentido de que la depositación se realiza por reducción directa del cromo hexavalente. Dentro de este mecanismo, la reacción lateral consume alrededor del 80% de energía, lo que explica los bajos rendimientos obtenidos en el cromado.

En consecuencia de este bajo rendimiento se han desarrollado dos líneas de investigación:

1. La obtención de procesos que involucren la depositación de cromo a partir de sus sales trivalentes. A pesar de encontrarse disponibles en el mercado, estos procesos no han alcanzado amplio uso.
2. El uso de nuevos catalizadores que mejoren las propiedades físicas y la eficiencia de las soluciones electrolíticas de cromo hexavalente. De esta manera se han alcanzado rendimientos cercanos al 30% de eficiencia.

## 2.4. ESTRUCTURA DE LOS DEPÓSITOS DE CROMO.

Todos los metales electrodepositados presentan tensiones internas las cuales tienden a comprimir o extender el depósito. Se ha observado<sup>4</sup> una correlación entre la magnitud en las tensiones y la cantidad de hidrógeno absorbido durante la reacción electroquímica en el cátodo.

La incrustación de hidrógeno causa cambios en las propiedades fisicomecánicas de los electrodepositos, los cuales pueden presentar fisuras y en algunos casos el desprendimiento de porciones de recubrimiento sobre

el metal base. Los cambios en las propiedades de los depósitos están cercanamente conectados con la difusión de hidrógeno del metal. El hidrógeno que se difunde se combina con moléculas las cuales al descomponerse lo liberan de la superficie. Por otra parte, el hidrógeno penetra en el enrejado cristalino del metal, asumiendo posiciones ocupadas originalmente por átomos del metal o posiciones entre ellos.

En los depósitos de cromo se ha comprobado<sup>29</sup> la formación de hidruros de cromo inestables durante la electrólisis. Los hidruros pueden ser electrodepositados en forma de cristales hexagonales o en cristales centrados en las caras. El hidruro hexagonal es el que se forma más comúnmente bajo las condiciones normales de depositación y se descompone espontáneamente en cristales de cromo e hidrógeno libre.

De acuerdo a lo anterior, las fisuras en los depósitos de cromo son el resultado de los esfuerzos de tensión interna que exceden a las fuerzas de cohesión del metal. Por medio de las fisuras se liberan estas tensiones, aunque se ha observado, en depósitos sobre bases de poco espesor, la transferencia de la tensión al metal base.

Debido a que la depositación esta restringida al plano de la base del metal, los constituyentes químicos forman una película catódica la cual penetra en las fisuras durante la electrólisis. En adición a estas inclusiones de películas de óxido en las fisuras, evidencias experimentales indican que hay cantidades adicionales de óxido o compuestos formados de óxido finalmente dispersos a través de los depósitos de cromo.

Hsien y Chen<sup>8</sup> analizaron las composiciones de depósitos de cromo hexavalente y trivalente. Ellos establecen la existencia del cromo en tres estados diferentes a los cuales denominaron como Cr<sub>1</sub>, Cr<sub>2</sub> y Cr<sub>3</sub>. Los estados Cr<sub>2</sub> y Cr<sub>3</sub> comprenden la formación de óxidos de cromo mientras que el estado Cr<sub>1</sub> se refiere al contenido de cromo metálico la figura 2.1 muestra su contenido relativo en función del espesor del depósito. Los altos contenidos de Cr<sub>2</sub> y Cr<sub>3</sub> se deben a la inclusión de óxidos en las etapas iniciales de la electrodepositación, lo cual debe considerarse como un factor que influye en la formación de tensiones internas.

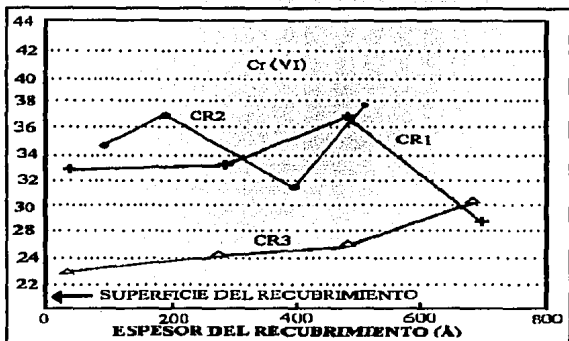


Figura 2.1. Contenido relativo de cromo en función del espesor del depósito.

Si bien, la existencia de fisuras y poros en los depósitos de cromo es un problema inherente a la electrodeposición, el correcto ajuste de las condiciones de electrólisis y los tratamientos post-deposición han permitido la obtención de variaciones en estructura y propiedades físicas. Así es como hay distintos tipos de cromados que abarca desde cromado poroso-libre de fisuras (opacos) hasta cromados fisurados libres de poros (brillantes).

## 2.5. COMPOSICIÓN DE LOS BAÑOS ELECTROLITICOS DE CROMO HEXAVALENTE.

Las soluciones electrolíticas de cromo hexavalente se constituyen de una combinación de cromo y uno o más catalizadores. En el proceso tradicional, llamado baños convencionales, el cromo se adiciona como ácido crómico y se agrega ion sulfato como único catalizador. El ácido crómico se fabrica satisfaciendo especificaciones en cuanto al contenido de sulfatos y a la total inexistencia de otros catalizadores como lo son los cloruros.

Una solución que contenga 400g/l de ácido crómico contiene cerca de 200 g/l de cromo. Con una completa utilización y sin pérdidas, 200 grs. de cromo son suficientes para cubrir cerca de 396 m<sup>2</sup> de superficie con un depósito de 0.001 mm (0.25 micras) de espesor.

La adición de otros catalizadores diferentes del ion sulfato tienen por objetivo modificar las propiedades del depósito ó las condiciones de operación. En la mayoría de los casos, a estos procesos se les llama baños con mezcla de catalizadores.

Los baños con mezcla de catalizadores se usan cuando se requieren propiedades especiales. Estos baños depositan a velocidades superiores, tienen mejor poder cubriente, amplio rango de brillantez y mayor tolerancia a las impurezas.

En el caso de los baños convencionales hay 2 fórmulas comunmente usadas. Estas son:

1. Ácido crómico ( $\text{CrO}_3$ ), 400 g/l; sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 4 g/l.
2. Ácido crómico ( $\text{CrO}_3$ ), 250 g/l; sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 2.5 g/l.

La primera de estas fórmulas se conoce como baño concentrado y la segunda como baño diluido.

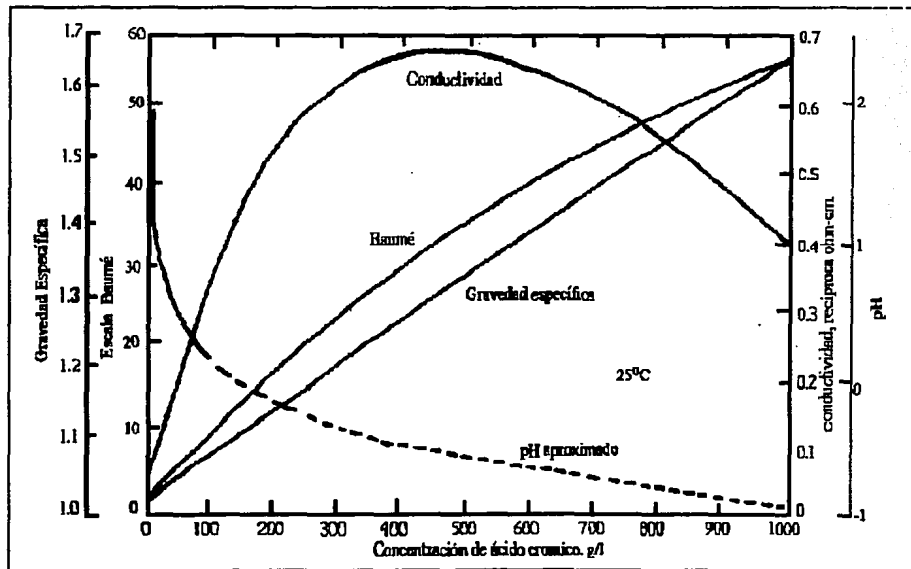
La formula diluida es ampliamente usada, tiene buen poder cubriente, eficiencia de corriente consistente, bajo costo de preparación y baja el costo de tratamiento de aguas residuales. La fórmula concentrada mejora el poder cubriente así como la resistencia a las impurezas. A pesar de que requiere de bajos voltajes para operarse, su costo es más elevado debido a la alta concentración de cromo y por consiguiente a la elevada concentración de éste en las aguas residuales.

Un punto crítico en la formulación de todos los baños es el control de la relación en peso entre el ácido crómico y el ion sulfato. Relaciones entre 80:1 y 130:1 son comunes, prevaleciendo un radio de 100:1. Una baja relación proporciona pobre adherencia, bajo poder cubriente e incrementa los límites de densidad de corriente. Altas relaciones resultan en bajas velocidades de depositación, incrementan el poder cubriente y decese el límite de densidad de corriente.

La adición de otro tipo de catalizadores resulta en la necesidad de ajustar la relación  $\text{CrO}_3/\text{SO}_4$ .

La conductividad y la densidad de las soluciones de ácido crómico puro son mostradas en la figura 2.2

Figura 2.2 Conductividad y densidad de las soluciones de Acido Crómico puro.



## 2.6. CONDICIONES DE OPERACIÓN.

Dentro de los distintos tipos de cromado existentes, el cromado brillante es el de uso más común. Esta clase de cromado se subdivide en cromo decorativo y cromo duro para fines industriales. En ambos casos, su obtención depende de la composición de la solución así como de la coordinación de las variables de operación.

En los baños con composiciones dadas por las fórmulas 1 y 2 se pueden obtener depósitos brillantes por la coordinación adecuada de temperatura y de densidad de corriente, considerando la concentración de ácido crómico existente.

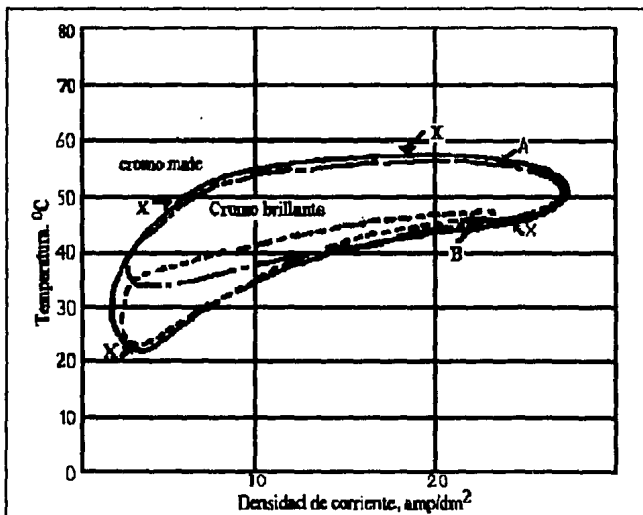


Figura 2.3. Cambios de brillo en la placa por las condiciones de cromado.

En la figura 2.3 se muestran las condiciones de cromado brillante. En esta figura la línea A circunscribe el área de cromado brillante con la fórmula 2 y la

zona comprendida por la línea B delimita el área de cromado brillante para soluciones similares a la fórmula 1. La totalidad de la zona brillante se circunscribe por la línea X y es típica del comportamiento de muchos baños de cromado.

En función de esta gráfica, para producir un depósito brillante en una solución con 250g/l de ácido crómico y 2.5 de sulfato(fórmula 2) a una temperatura de 40°C, densidades de corriente entre 3.1Amp/dm<sup>2</sup> y 15.5Amp/dm<sup>2</sup> se pueden usar a 45°C las densidades de corriente pueden ser 50% más altas.

Si se requiere depositar a velocidades más elevadas, la temperatura se puede incrementar a 55°C y la densidad de corriente a valores cercanos a 31 Amp/dm<sup>2</sup>. En estas condiciones, para soluciones diluidas en el cromado de piezas industriales, se obtienen velocidades de depositación cercanas a 1 mil. de cromo por hora.

En soluciones concentradas (fórmula 1) el área de cromado brillante es más angosta y se desplaza hacia zonas de menor densidad de corriente. Es por ello que se necesitan menos temperatura y densidad de corriente para obtener un depósito brillante que en las soluciones diluidas.

Las Tablas 2.1 y 2.2 muestran las velocidades de depositación así como las eficiencias de corriente para dos soluciones de cromado típicas. A su vez las gráficas de las Figuras 2.4 y 2.5 ilustran el comportamiento de la eficiencia en función de la concentración de ácido crómico y de la relación catalizador-ácido crómico.

TABLA No. 2.1

Solución:  $\text{CrO}_3$ , 250 g/l;  $\text{SO}_4 = 2.5\text{g/l}$ . Rango  $\text{CrO}_3:\text{SO}_4 = 100:1$

Densidad de corriente amp/dm <sup>2</sup>	25°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	65°C
---	------	------	------	------	------	------	------

Tiempo, en minutos, depósito de cromo de 1 micra.

5	680	930	1020	1100			
10	132	242	260	265	350		
15	74	130	142	150	180	220	
20	51	85	91	103	113	132	210
25	38	60	64	77	84	89	138
30	29	43	50	61	66	68	96
35	24	34	41	50	53	55	73
40	20	27	35	43	45	48	60
45	18	23	30	38	39	41	51
50		19	26	33	34	36	44
60		15	21	26	27	29	35
70			17	21	23	24	29
80			14	17	19	20	24
90				15	16	17	21
100				13	15	16	18
125				10	11	12	14
150						9	12
175							10
200							8
250							6

Solución:  $\text{CrO}_3$ , 400 g/l;  $\text{SO}_4 = 4.0\text{g/l}$ . Rango  $\text{CrO}_3:\text{SO}_4 = 100:1$

Densidad de corriente amp/dm <sup>2</sup>	25°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	65°C
---	------	------	------	------	------	------	------

Minutos de depósito de cromo de 1micra.

5	875	1250					
10	150	330	380	398	550		
15	91	184	187	217	271	350	
20	60	96	115	138	168	195	
25	45	65	82	94	112	135	
30	35	47	62	71	82	95	165
35	29	35	48	57	63	72	111
40	24	28	40	47	53	59	88
45	21	23	34	40	45	51	72
50		20	30	34	39	45	61
60		16	23	27	31	36	44
70			19	22	26	29	36
80			15	19	22	26	31
90				17	19	23	27
100				15	17	20	23
125				11	13	15	18
150						11	13
175							11



TABLA No. 2.2

Eficiencia de corriente, en por ciento de el equivalente electroquímico por la reducción de Cromo Hexavalente a Cromo metálico

Densidad de corriente amp/dm <sup>2</sup>	25°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	65°C
---	------	------	------	------	------	------	------

Solución: CrO<sub>3</sub> 250g/l; SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 2.5g/l. Rango CrO<sub>3</sub>:SO<sub>4</sub><sup>=</sup> = 100:1

5	12.5	7.5	7.2	6.8			
10	24.0	12.6	12.2	12.3	9.0		
15	28.8	15.9	15.2	14.7	12.5	9.9	6.3
20	32.2	19.0	18.2	16.1	14.5	13.2	8.6
25	34.7	22.0	20.4	17.0	15.8	14.8	10.3
30	36.4	24.7	21.5	17.8	16.7	16.2	11.6
35	37.5	27.0	22.6	18.4	17.4	16.7	12.5
40	38.5	29.5	23.5	19.0	18.0	17.3	13.4
45	39.0	31.3	24.3	19.5	18.8	17.5	14.1
50		32.9	25.1	20.0	19.1	18.1	14.8
60		36.0	26.4	21.0	19.9	19.0	15.8
70			27.7	21.9	20.6	19.5	16.6
80				22.9	21.3	19.9	17.2
90				23.8	21.8	20.6	17.7
100				24.5	22.4	20.9	18.0
125				26.0	23.9	21.9	18.6
150						22.8	19.3
175							19.9
200							20.8
250							22.1

Solución: CrO<sub>3</sub> 400g/l; SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 4.0g/l. Rango CrO<sub>3</sub>:SO<sub>4</sub><sup>=</sup> = 100:1

5	4.9	5.8					
10	15.5	9.3	8.7	8.3	5.9		
15	23.5	13.2	11.8	10.3	7.9	6.3	
20	25.5	17.3	14.1	12.1	9.8	9.2	
25	27.4	20.6	16.0	14.0	12.0	11.0	
30	29.1	23.4	17.5	15.4	13.6	12.3	6.5
35	30.7	25.8	18.9	16.5	14.7	13.4	7.8
40	32.3	27.9	20.0	17.4	15.6	14.1	9.5
45	33.4	29.8	21.0	18.2	16.1	14.7	10.3
50		31.6	22.0	18.9	16.6	15.1	11.1
60		35.0	24.0	20.0	17.3	15.4	12.3
70			25.6	21.0	17.9	15.8	12.9
80				21.8	18.5	16.2	13.5
90				22.6	19.1	16.4	13.9
100				23.4	19.6	16.9	14.2
125				25.0	21.0	17.9	14.8
150						18.4	15.8
175							16.3

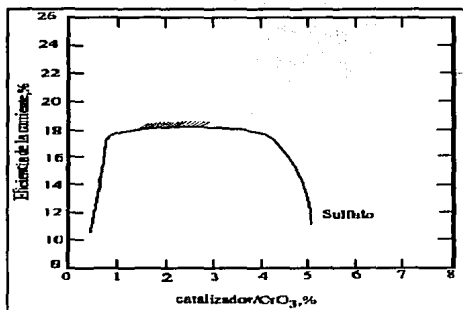


Figura 2.4. Eficiencia de la corriente en baños con 250g/l de  $\text{CrO}_3$  a 55°C con 55 Amp/dm<sup>2</sup>.

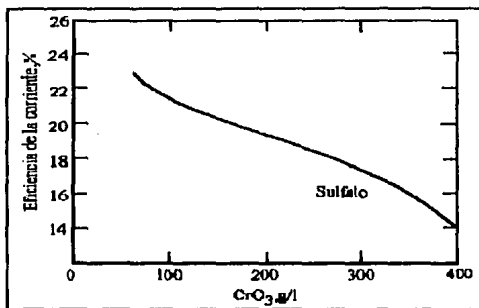


Figura 2.5. Eficiencia de la corriente variando la concentración de  $\text{CrO}_3$ .

Se puede observar que conforme disminuye la concentración de ácido crómico la eficiencia se incrementa. Bilfinger<sup>17</sup> sugiere el uso de altas temperaturas y densidades de corriente, combinadas con bajas relaciones de ácido crómico a sulfato, para obtener altas velocidades de deposición para cromado duro. Sin embargo de la figura 2.4 y 2.5 se observa que para relaciones inferiores a 1 la eficiencia de corriente disminuye drásticamente encontrándose que el valor óptimo se encuentra entre 1 y 1.5. Las Tablas

2.1 y 2.2 nos muestran que con la fórmula diluida se obtienen mayores eficiencias y la depositación de cromo se efectúa a velocidades más altas.

En la operación de baños de cromo se usan ánodos insolubles ya que el cromo se adiciona como ácido crómico. El material de que se fabrican los ánodos es plomo o una aleación de plomo -7% estaño. Es preferible usar esta aleación dado que se corroe más lentamente que el plomo puro. Dentro de una solución de cromado, los ánodos desempeñan dos funciones; no solamente cumplen con el papel de electrodo positivo sino que a la vez ayudan a mantener el balance de la solución al reoxidar el cromo trivalente a cromo hexavalente.

La reacción en el ánodo esta dominada por la formación y desprendimiento de oxígeno, pero una reacción lateral es la que efectúa la oxidación del cromo trivalente presente en la solución. Durante periodos de no cromado, se forma una película de cromato de plomo amarilla sobre la superficie de los ánodos. Esto ocasiona que antes de realizar un cromado los ánodos deben ser activados por electrólisis.

La habilidad que tiene un ánodo para oxidar el cromo trivalente depende de la relación entre las áreas del ánodo y del cátodo. Es por ello que se recomienda relaciones de 1.5:1. Si la relación es inferior a 1:1 hay una tendencia a acumularse el cromo trivalente dentro de la solución. Si la acumulación supera los 8 g/l se presentan problemas de cromado; arriba de 15 g/l la solución se hace inoperable.

## 2.7 CONTROL Y MANTENIMIENTO.

Los baños de cromo es recomendable filtrarlos, pero si se desea clarificarlo se puede lograr por decantación.

Los baños del cromo son muy estables en uso y su composición puede ser mantenida por análisis físicos o químicos. El cromo III se oxida en la superficie del ánodo usado. Esto automáticamente mantiene la concentración baja del cromo III en las condiciones de operación usuales, especialmente si el área del ánodo principal es suficiente. Si hierro u otros ánodos son usados para propósitos especiales, ellos no reóxdan el cromo a ácido crómico como lo hacen los ánodos de plomo, y un alto equilibrio de la concentración del cromo III se alcanza.

Se hacen pruebas físicas a los recubrimientos frecuentemente para verificar la condición del baño, o para determinar el efecto catalítico total de los ácidos radicales presentes.

Pfanhausr<sup>17</sup> desarrolló un método potenciométrico para verificar el contenido aproximado de catalizador. Este consiste en un amperímetro y voltímetro conectado a una celda con 4 o 5v. La solución que se va a probar se coloca en la celda con un ánodo de Pb-Sn y un cátodo de bronce. El voltaje se eleva lentamente hasta que hay un aumento de voltaje y aparece un depósito de cromo. La densidad de corriente a la cual este depósito aparece es anotada y el contenido de catalizador existente en el baño en términos de sulfato se estima de curvas de referencia corriente-voltaje previamente graficadas para soluciones de composición conocida.

El cromo picado no se encuentra comúnmente en los recubrimientos de baños de cromo, pero cuando se produce ordinariamente es causado por la influencia de la tensión superficial. Es por ello, que para propósitos de control, hay que ajustar la tensión superficial. Para esto tienen que adicionarse agentes humectantes para minimizar el desarrollo de emanaciones durante el cromado. Aún cuando éstos son usados, las mediciones de la tensión superficial pueden volverse deseables para efectos de control, aunque la observación visual de las emanaciones reprimidas puede ser suficiente.

Tal vez la más importante prueba usada en los baños de cromado es la determinación de la eficiencia de la corriente bajo condiciones conocidas. Cuando la prueba se realiza con cuidado, la medición da una gran información acerca de las características del baño y de su contenido total de catalizador.

Si la eficiencia de la corriente no es requerida, la apariencia de la placa a diferentes densidades de corriente puede observarse en una simple medición por medio de una celda Hull u otra prueba similar.

La gravedad específica es una buena indicación del contenido de ácido crómico en los baños, pero puede mostrar considerables desviaciones debido a que el baño acumula impurezas metálicas cuando se utiliza. El sulfato se determina centrifugando, pero este método no siempre es seguro. Si se presenta un exceso de sulfato este es comúnmente precipitado por la adición de carbonato de bario.

Baños de cromo conteniendo fluorosilicato dificultan el análisis y control. Algunos métodos se han propuesto, pero estos generalmente no son seguros o exactos. Sin embargo pese a las dificultades, el baño con fluorosilicato presenta más ventajas, compensando la dificultad mencionada.

### 2.7.1. FUNDAMENTOS DE LA CELDA HULL.

Una de las condiciones necesarias para la obtención de recubrimientos electrolíticos de buena calidad es el mantenimiento de la composición de las soluciones o electrolitos utilizados, dentro de sus límites óptimos de empleo. En general todos los métodos analíticos son complejos y requieren cierta preparación técnica. En materia de análisis de los baños galvánicos se han efectuado progresos importantes; así, por ejemplo, para reducir el tiempo necesario para los análisis se cuenta hoy con aparatos como los espectrofotómetros de absorción atómica.

El empleo cada día más extenso de agentes orgánicos de fórmula compleja y muchas veces desconocida por el usuario, y otras veces difíciles de determinar analíticamente, ha complicado el control de los baños por análisis.

Por otra parte, cuantos han tenido que resolver problemas relacionados con soluciones galvánicas, cuya única base de estudio es el análisis de la solución, saben lo que juega la "interpretación" del mismo en la resolución del problema.

Desde hace algunos años se ha usado en el campo industrial un procedimiento, que consiste en la obtención de probetas de depósitos electrolíticos bajo condiciones perfectamente delimitadas. Para este métodos se emplean pequeñas cubas o células electrolíticas, de las cuales la célula Hull es la que ha alcanzado mayor utilización, debido principalmente a su fácil manejo y gran campo de aplicación.

La celda Hull fue descrita por primera vez por R. O. Hull<sup>18</sup> en una documentación publicada en el año 1939 por la American Electroplaters Society, e inmediatamente se vio la trascendencia que tendría aquel nuevo método en el control galvánico.

Una de las características más notables de la celda Hull es que realizando un solo ensayo a intensidad de corriente constante para cada baño, se logra que a lo largo del cátodo exista en el curso del ensayo una variación progresiva de la densidad de corriente, de acuerdo con una ley conocida. De

esta manera, se obtienen sobre un mismo cátodo o probeta, diversas zonas en las que se ha trabajado simultáneamente con densidades de corriente distintas para cada una de ellas, lo cual supone reducir el número de ensayos necesarios y obtener al mismo tiempo una clara idea del poder de penetración de la solución.

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

- Los efectos que ejercen en las soluciones sus principales componentes y particularmente los agentes de adición, aún aquellos que se emplean en muy pequeñas cantidades.
- La influencia que en la deposición electrolítica ejercerán distintas condiciones de trabajo, como son, la densidad de corriente y la temperatura, así mismo la correlación que existe entre todos estos factores.

La celda propiamente dicha consiste en un recipiente o célula 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 2.6 se ve una celda Hull de 267 cc de capacidad, así como su sección horizontal.)



máxima densidad de corriente.

R. O. Hull, determinó para las constante  $C_1$  y  $C_2$  los valores de:

$C_1 = 5.103$  y  $C_2 = 5.238$ , siendo estos valores determinados para un celda de capacidad de 267 ml.

Dados estos valores, la ecuación 2.4, se puede expresar de la siguiente manera:

$$DC = I ( 5.103 - 5.238 \text{ Log } L) \quad (2.5)$$

En esta ecuación, 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 2.7. (XY) es la línea horizontal situada a la mitad del cátodo, (WZ) la línea trazada a los tres cuartos de la base, por lo tanto la zona (XYWZ) de la placa es aquella que se debe analizar.

En cada uno de los puntos D, E, F y G el aspecto del depósito es distinto debido a la variación de la densidad de corriente. La densidad de corriente se puede conocer midiendo la distancia entre el punto seleccionado y el extremo de placa de máxima densidad de corriente (WX).



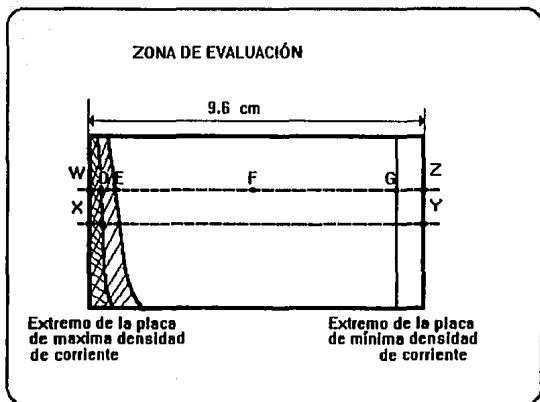


Figura 2.7

**Celda Hull Modificada.** La celda Hull es el instrumento más generalmente usado en el control de soluciones galvánicas. Sin embargo, en la realización de pruebas de cromado, la elevada corriente (5 a 10 amp.) ocasiona que la temperatura se vuelva difícil de controlar, restándole veracidad a los resultados obtenidos.

Es por ello que Branciaroli<sup>5</sup> propone una modificación a la celda para su uso en este tipo de pruebas. La modificación consiste en realizar perforaciones a los dos lados perpendiculares al ánodo. La celda modificada se introduce en un recipiente el cual contiene la solución de cromado. Suficiente solución se requiere para prevenir excesivas fluctuaciones de temperatura cuando se electrodeposite a 10 amperes.

La Figura 2.8 muestra la celda Hull modificada que se construyó para efectos de este trabajo. Las perforaciones son de 1 cm de diámetro distribuidas a lo largo y ancho de las dos paredes.

El material de construcción empleado fue acrílico de 0.5 cm en espesor.

La celda se introdujo en un vaso de precipitado con capacidad para 4 Lt de solución. El calentamiento se suministra por medio de una parrilla

eléctrica y la temperatura se controla por agitación del baño durante su operación. Se procuró que está agitación fuera lenta para no afectar los resultados de la prueba.

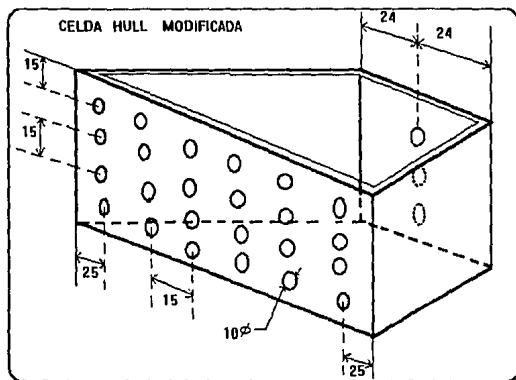


Figura 2.8

## 2.8. PREPARACIÓN DEL MATERIAL BASE.

El electrodepósito no radica sólo en la simple formulación de una solución. Antes de electrodepositar en el metal o en el material no metálico, hay que preparar debidamente la superficie, la cual debe estar mecánicamente, físicamente y químicamente limpia. Sucede con mucha frecuencia que el principiante, y aun el operario experimentado, no se percata de la importancia de este requisito, en particular de la limpieza mecánica.

La limpieza mecánica consiste en quitar el "metal dañado" superficial que resulta de las operaciones mecánicas y que se compone de lo siguiente: fragmentos sueltos o adheridos que sobresalen; rayas y formaciones cristalinas que difieren en tamaño de cristal y en estructura de la mayor parte del metal base. Esta costra de metal dañado es mecánicamente más débil que el cuerpo del metal. El grado de limpieza mecánica depende de la aplicación que haya de tener la pieza y de la combinación de metales que

constituyen la base y el recubrimiento. Las rayas agudas, las depresiones o agujeros y las inclusiones no metálicas alteran la lisura, la densidad, la continuidad, la estructura cristalina y la orientación del recubrimiento. Estas diversas condiciones de superficie desempeñan un papel importante en la determinación del aspecto, de la protección suministrada y de las propiedades físicas y mecánicas adecuadas de la pieza recubierta. Es preciso que las resistencias a la tracción y al esfuerzo cortante sean suficientes y apropiadas al servicio que hayan de dar las piezas. Estos factores mecánicos casi no tienen importancia en la galvanotecnia decorativa o protectora, sin embargo, la lisura, la porosidad y la simple adherencia influyen en la aceptabilidad y eficiencia del depósito.

La limpieza física consiste en la eliminación de aceites, grasas, suciedad superficial que queda de las operaciones del pulimento y polvo de la atmósfera.

La limpieza química es la eliminación de óxidos u otros compuestos formados en la superficie del metal base. Los compuestos de metales extraños se consideran como suciedad física.

Aún cuando estas operaciones se realicen favorablemente, algunas veces es difícil obtener depósitos de cromo uniformemente brillantes, especialmente sobre algunos tipos de níquel. Este problema ha surgido en depósitos de cromo brillante, obtenidos en soluciones que contienen ciertos agentes aditivos. Se presenta también cuando una cubierta plana de níquel se ha pulido y, con ello, llega a calentarse tanto que oxida al níquel. Asimismo, puede ocurrir cuando depósitos de níquel pulidos han reposado mucho tiempo antes de ser recubiertos con cromo. En todos estos casos, es necesario activar la superficie de níquel justamente antes de aplicar el cromo.

Los siguientes pasos o combinaciones de ellos pueden ser empleados para activar el níquel. Cada uno de estos posiblemente pueda quitar la película pasiva de óxido de níquel.

1. Lavarlo catódicamente con un baño alcalino.
2. Sumergirlo momentáneamente en ácido clorhídrico concentrado.
3. Salmuerar catódicamente en ácido sulfúrico diluido,
4. Aplicar una densidad de corriente anormalmente alta o baja en el baño de ácido crómico por unos cuantos segundos antes de ajustarlo a la densidad de corriente normal.

## 2.9. PRUEBAS QUE SE REALIZAN A LOS DEPÓSITOS.

### 2.9.1. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

La necesidad de obtener depósitos más durables de cromo decorativo en los años recientes, ha llevado a una revolución en los depósitos. Esto ha guiado a nuevos desarrollos que buscan satisfacer los nuevos requerimientos de los depósitos de cromo. El cromo decorativo generalmente de espesor de 0.02 mm o menor, contiene fisuras que resultan en baja resistencia a la corrosión. Es por ello que se buscan depósitos de cromo brillante libre de grietas. Esta demostrado por muchos trabajos, utilizando de metal base níquel o cobre de un espesor adecuado (generalmente más que 1.0 mm), que conforme se aumenta el espesor de la capa de cromo se incrementa substancialmente la resistencia a la corrosión. Lo anterior se comprobó por pruebas de corrosión acelerada y pruebas de exposición al aire libre, las cuales fueron desarrolladas en 1934, pero queda por desarrollar mejores pruebas de desgaste acelerado para demostrar la utilidad del espesor de la cobertura de cromo.

Seyb y Rowan<sup>17</sup> demostraron que se obtenía mayor protección por medio de depósitos más gruesos. Esta demostración fue seguida por la recomendación de realizar depósitos de cromo dobles sobre sustratos de acero y zinc.

La doble capa de cromo proporciona un medio adecuado para incrementar el espesor con el equipo existente, así como una buena combinación de las propiedades de los diferentes tipos de cromado. El sistema doble más comúnmente usado consiste en depositar una capa de cromo libre de fisuras seguido por una capa de cromo ordinario o con fisuras. El espesor total de los dos depósitos se encuentra en los rangos de 0.05 a 0.1 mm., y puede ser extendido a 0.2 mm.

### 2.9.2. POROSIDAD Y FISURAS.

Duppernell<sup>2</sup> descubrió que los poros y fisuras en los depósitos de cromo arriba de 1 mm de espesor, pueden ser detectados por electrodeposición de cobre sobre la superficie de cromo. Esto se realiza en un baño ácido de cobre donde el cobre tiene la particularidad de depositarse solamente en los poros o fisuras y penetrar al metal hasta el metal base. Así se hacen visibles a la vista los poros y las fisuras.

Baker y Pinner<sup>17</sup> fueron los primeros en usar esta prueba para estudiar la porosidad y las fisuras de los recubrimientos de cromo. Una importante precaución es aplicar esto sólo en artículos completamente cubiertos de cromo, o aislar todas las áreas no cromadas. De otra manera, el cobre se depositaría en las áreas no cubiertas por el cromo y nada sobre los poros o fisuras de la placa de cromo. Otro método, basado en el principio anterior, consiste en medir la dificultad que se presenta al incrementar el voltaje durante el paso de corriente en la solución de cobre, hasta que algo de cobre se deposite sobre las áreas de la superficie de cromo.

Estudios adicionales de porosidad y fisuras sobre superficies de cromo se han reportado. Gebauer<sup>6</sup> utilizó una solución al 10% de sosa cáustica por medio de un ataque anódico para evaluar fisuras sobre depósitos de cromo seguida por una examinación microscópica. Dubpernell empleó corriente reversa en una solución de ácido crómico para cuantificar las fisuras en depósitos pesados de cromo. Estas pruebas tienen una duración de 15 segundos a 60 amp/dm<sup>2</sup>, tiempo inferior al que se necesita en el tratamiento anódico descrito anteriormente.

## 2.10. DESGASTE DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Todos los recubrimientos galvánicos deben exhibir una cierta resistencia al uso o a la abrasión al encontrarse en servicio, lo cual es particularmente interesante, en superficies o placas de imprenta, ya que en estos casos la resistencia al desgaste es factor determinante en la selección que se haga del depósito. Por tanto, es muy importante 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 amplios, el desgaste puede ser el resultado de, deformación, abrasión, erosión o cualquier combinación de estos tres factores.

Deformación. En una placa de imprenta, si ésta es blanda y se encuentra sometida a una presión excesiva, simplemente se aplana con la alteración correspondiente al dibujo que tenga sobre ella. Es principalmente por esta razón que en las placas de impresión en donde se aplican presiones considerables, se utiliza cobre o acero, en tanto que para superficies, o letras de impresión donde, en buena práctica, casi no existe presión entre el papel

y la placa, se emplea comúnmente tipo de metal suave. 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 duro.

**Abrasión.** La abrasión es el resultado de los arañes y de la expulsión de fragmentos de la superficie, lo cual tiene generalmente lugar cuando partículas duras, como los pigmentos de las tintas de imprenta se frotran contra la superficie. Aun en ausencia de partículas extrañas, cualquier fragmento de 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.

**Erosión.** La erosión se define generalmente como el resultado de la abrasión y de la corrosión. Esta última facilita el desprendimiento de partículas, especialmente si se ocasiona un ataque selectivo o intercrystalino. En placas de imprenta, esta acción se ve ilustrada por los efectos que ciertas tintas coloridas ejercen sobre el cobre o sobre el plomo, pero no así sobre el níquel o sobre el cromo. El níquel se aplica pues, mucho más frecuentemente a estas placas, cuando se desee evitar al máximo la abrasión.

**Capítulo Tres.  
Experimentación y Resultados**

### 3.1. EXPERIMENTOS EN CELDA HULL

Durante los últimos 15 años es quizá el período durante el cual se ha llevado a cabo más investigación y se ha progresado más en los métodos relativos a probar las cubiertas galvánicas que en cualquier otra época de esta industria. La ampliación de la galvanoplastia en nuevas aplicaciones, incluyendo muchos artefactos militares y especialmente su uso en gran escala es la industria automotriz, han creado demanda considerable y de alta calidad y consistencia para este tipo de recubrimientos. Los primeros intentos para especificar tales depósitos mostraron la falta de datos en los que se pudiera tener confianza, concernientes a las propiedades requeridas con un propósito definido, así como también la ausencia de métodos adecuados que permitieran medir estas propiedades.

Una de las condiciones necesarias para la obtención de recubrimientos electrolíticos de buena calidad es el mantenimiento de los límites óptimos de empleo. Ha entrado en el campo industrial un método de control que consiste en la obtención de probetas de depósitos electrolíticos bajo condiciones perfectamente bien delimitadas. Para este método se emplean cubas o celdas electrolíticas de las cuales la celda Hull es la que ha alcanzado mayor utilización. Esta celda se utilizó para el desarrollo de este trabajo, a la cual se le hicieron modificaciones (ver generalidades) con el fin de mantener uniforme la temperatura.

#### 3.1.1. CONDICIONES DE OPERACIÓN.

Los ensayos realizados en la celda Hull para las distintas soluciones se efectuaron bajo las siguientes condiciones de operación:

##### 1) Solución de BAÑO DE CROMO CONVENCIONAL.

Concentración:

$\text{CrO}_3$  250 g/L

$\text{SO}_4^{=}$  2.5 g/L

Temperatura: 50°C

Intensidad de corriente: 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 y 10 amperes.

Tiempo: 30 minutos.



## 2) Solución con FLUOROSILICATO DE SODIO.

Concentración:

CrO<sub>3</sub> 250 g/L

SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 1.25 g/L

SiF<sub>6</sub><sup>-</sup> 5.0 g/L

Temperatura: 55°C.

Intensidad de corriente: 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, y 10 amperes.

Tiempo: 30 minutos.

## 3) Solución con ÁCIDO PERCLORICO.

Concentración:

CrO<sub>3</sub> 200 g/L

SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 2.0 g/L

ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 2.0 g/L

Temperatura: 50°C

Intensidad de corriente: 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 y 10 amperes.

Tiempo: 30 minutos.

## 4) Solución con TETRAFLUOBORATO DE POTASIO.

Concentración:

CrO<sub>3</sub> 300 g/L

SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 2.0 g/L

BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 2.44 g/L

Temperatura: 45°C.

Intensidad de corriente: 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 y 10 amperes.

Tiempo: 30 minutos.

## 5) Solución comercial: HEEF\*25

Temperatura 55°C.

Intensidad de corriente: 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 y 10 amperes.

Tiempo: 30 minutos.

### 3.1.2. PROCEDIMIENTO.

En la figura 3.1 se muestra en forma esquemática la conexión del circuito eléctrico utilizado para la realización de las pruebas en la celda Hull. La

celda utilizada fue una modificación a la celda Hull (Figura 2.8) con capacidad de 267 cc sumergida en un recipiente de 4 Lt. Se utilizó un ánodo de Pb-Sn.

La fuente de corriente consistió en un rectificador; con las siguientes especificaciones:

Amperímetro de 0 a 10 amperes.

Voltímetro de 0 a 10 volts.

El calentamiento se realizó con una parrilla eléctrica con agitador magnético.

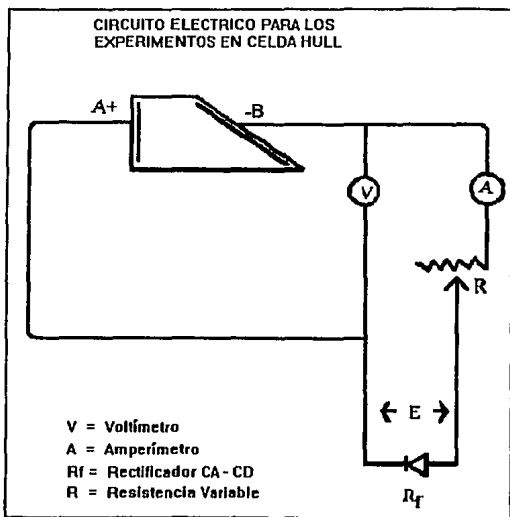


Figura 3.1

Una vez instalado el equipo eléctrico se calienta la solución electrolítica a la temperatura de trabajo que se requiere.

### 3.1.2.1. PREPARACIÓN DEL CÁTODO.

Para este estudio se cortaron láminas de níquel electroformado (de un baño galvánico de sulfamato de níquel) con 0.94 mm de espesor, de las siguientes dimensiones: 9.7 cm x 7.6 cm, en común acuerdo con las dimensiones de la celda Hull empleada en este estudio.

Previo a la electrodeposición de cromo se procedió a realizar el siguiente procedimiento de desengrase y activación sobre los cátodos de níquel:

1. Pulido con limpiador metálico "brasso",
2. Desengrase con tricloroetileno,
3. Aislamiento de la parte posterior de la placa;
4. Lavado con carbonato de calcio y vinagre,
5. Enjuague con agua;
6. Activación con una solución de ácido clorhídrico diluido 1:1 por unos 20-30 segundos
7. Enjuague con agua destilada.

Realizada la fase de preparación del cátodo, éste se introduce inmediatamente a la celda Hull y se cierra el circuito eléctrico.

Una vez transcurrido el tiempo de prueba se retira el cátodo, se lava y se deja secar a temperatura ambiente.

### 3.1.3. CALCULOS EN LA CELDA HULL.

Se utilizaron cátodos de níquel de las siguientes dimensiones 9.6 x6.7 cm a los cuales se les trazaron líneas a 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 4.0, 4.8, 5.6, 6.4, 7.2, 8.0, 8.8cm para hacer las observaciones microscópicas y el cálculo la densidad de corriente.

De acuerdo a Hull e Intere se calculó la densidad de corriente por la siguiente fórmula:

$$DC = I ( 5.103 - 5.238 \text{ Log } L) \quad (3.1)$$

De donde:

DC = Densidad de corriente en un punto del cátodo.(Amp/dm<sup>2</sup>)

I = Intensidad de corriente que atraviesa la celda.(amperes)

L = Distancia del punto al extremo del cátodo de máxima densidad de corriente.(cm)

Para los valores de I:

I = 3, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 y 10 amperes.

Sustituyendo los datos en la ecuación obtenemos los resultados que se muestran en la tabla No. 3.1

TABLA 3.1

Densidad de corriente en Amp/dm<sup>2</sup> en los distintos puntos de la Celda Hull

cm	A M P E R E S					
	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	10.0
0.8	16.8318	19.6372	22.4425	25.2478	28.0531	56.1061
1.6	12.1014	14.1184	16.1353	18.1523	20.1691	40.3300
2.4	9.3344	10.8901	12.4458	14.4458	15.5573	31.1100
3.2	7.3711	8.5996	9.8281	14.0015	12.2851	24.5700
4.0	5.8482	6.8229	7.7976	11.0566	9.7470	19.4900
4.8	4.6040	5.3713	6.1386	8.7723	7.6733	15.3466
5.6	3.5520	4.1439	4.7360	6.9061	5.9199	11.8399
6.4	2.6407	3.0808	3.5209	5.3280	4.4014	8.8023
7.2	1.8368	2.1430	2.4492	3.9610	3.0615	6.1229
8.0	1.1178	9.3040	1.4905	2.7553	1.8631	3.7261
8.8	0.4674	0.5453	0.6232	0.7011	0.7790	1.5580

### 3.1.4. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EN CELDA HULL

#### 3.1.4.1. APARIENCIA DEL DEPOSITO.

La Figura 3.2 muestra la apariencia de los depósitos en función de la densidad de corriente y el tipo de solución. Como se observa, la inclusión de los aditivos sobre el sistema sulfato-ácido crómico modifica la estructura del depósito.

En todas las pruebas realizadas conforme se elevó el amperaje, el intervalo de cromo brillante fue extendiéndose hasta casi cubrir la totalidad del cátodo. Esto es lógico dado que al incrementar el amperaje, las líneas de mayor corriente tienden a desplazarse hacia el centro del cátodo permitiendo

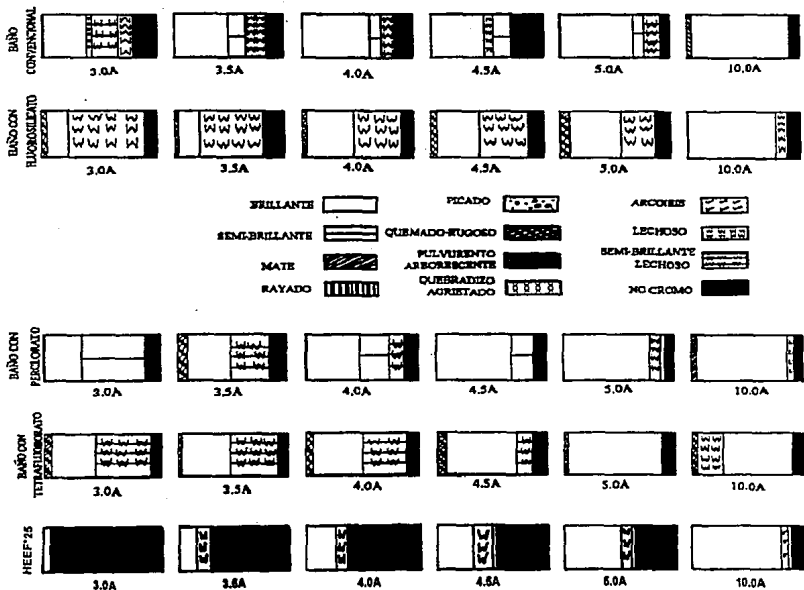
que nuevas líneas de corriente, a las cuales se favorece el cromado brillante, aparezcan.

Las soluciones del baño convencional y la modificación con ácido perclórico presentan apariencia similares. Estos depósitos van desde cromo brillante a altas densidades de corriente, hasta cromo lechoso o semibrillante lechoso a bajas densidades. Análogamente, las soluciones preparadas con fluorosilicato y tetrafluoroborato también presentan similitudes. En las pruebas a bajo amperaje (3, 3.5 y 4Amp.) el área de cromado brillante es inferior al 50% de la superficie total, prevaleciendo cromo lechoso o semibrillante lechoso. Sin embargo, cuando se eleva el amperaje (5, 10Amp.) la solución con tetrafluoroborato presenta mejor apariencia. A 5 amperes esta solución produce un depósito brillante en las distintas líneas de corriente, sin presencia de cromado lechoso. En los depósitos del HEEF\*25 se observa un bajo poder cubriente a densidades de corriente bajas, el cual va incrementando conforme incrementa la densidad de corriente.

La prueba a 3 amperes de corriente permite evaluar cualitativamente la eficiencia catódica al igual que el poder cubriente de cada solución. En todas las pruebas se observa una parte del cátodo en la cual la corriente no es suficiente para depositar cromo. En la prueba a 3 Amperes el área sin cromar es mayor en el baño convencional que en cualquier otro. Las soluciones con aditivos fluorados presentan el mayor intervalo de cromado, lo cual prevé que su adición eleva la eficiencia de corriente y con ello su poder cubriente.

De acuerdo a la Figura 3.2, en la prueba a 10 Amp. se puede observar los depósitos en las líneas de corriente a 31 y 40 Amp/dm<sup>2</sup>, corriente de interés dado que son las usuales en el cromado duro-brillante. A estas intensidades de corriente todas las soluciones, a excepción de la preparada con tetrafluoroborato de potasio, muestran depósitos brillante lo cual es buen indicio de su factibilidad en la preparación de baños de cromado duro.

Figura 3.2 Apariencia de los depósitos de cromo obtenidos en la celda Hull modificada



### 3.1.4.2. ESTRUCTURA DEL DEPOSITO.

Para valorar la estructura se observaron las placas cromadas en la celda Hull modificada con las soluciones antes mencionadas. Estas se observaron en un microscopio Olympus BH-2 en el objetivo de 50x. Se realizó el conteo del número de fisuras presentes en un línea de 100 micras y se obtuvo el cálculo del No. de fisuras/cm lineal a las densidades de corriente de 56 Amp/dm<sup>2</sup>, 40 Amp/dm<sup>2</sup>, 31 Amp/dm<sup>2</sup> y 24 Amp/dm<sup>2</sup>.

El resultado se puede observar en la Tabla 3.2 donde se presentan los datos del número de fisuras/cm lineal en los depósitos de cromo obtenidos de los electrolitos probados en el presente trabajo a diferentes densidades de corriente.

Tabla 3.2  
Estructura de fisuras de los diferentes depósitos y densidad de corriente

Número de fisuras/cm lineal				
Composición de la solución	56 A/dm <sup>2</sup>	40.33 A/dm <sup>2</sup>	31.11 A/dm <sup>2</sup>	24.57 A/dm <sup>2</sup>
(1)CrO <sub>3</sub> 250g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.5g/l	330	230	110	100
(2)CrO <sub>3</sub> 250g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.25g/l Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 5g/l	40	200	340	520
(3)CrO <sub>3</sub> 200g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0g/l HClO <sub>4</sub> 2.0g/l	190	100	30	30
(4)CrO <sub>3</sub> 300g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0g/l KBF <sub>4</sub> 2.0g/l.	DEPOSITO	GRANULOSO FISURAS	NO SE	OBSERVAN
(5) HEEF*25	50	100	190	210

En la tabla anterior se aprecia que los depósitos obtenidos con los distintos catalizadores observan tendencias distintas. Con el fluorosilicato se observa una marcada tendencia a aumentar el número de fisuras conforme disminuye la densidad de corriente, por el contrario los depósitos de los baños convencional y el baño con perclorato disminuyen el número de fisuras al decrecer la densidad de corriente. El depósito de la sustancia comercial HEEF\*25 muestra un comportamiento similar al obtenido con el baño de fluorosilicato de sodio ya que el número de fisuras aumenta al disminuir la

densidad de corriente presentando menor número de fisuras el depósito de la primera sustancia.

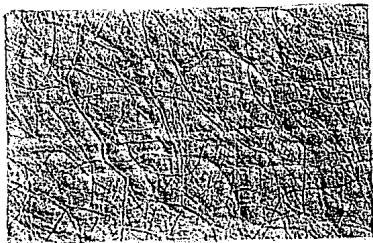
En la figura 3.3 se muestra la estructura microscópica de los diferentes depósitos de cromo, cromadas a 31 y 40 Amp/dm<sup>2</sup> observados a 50X.



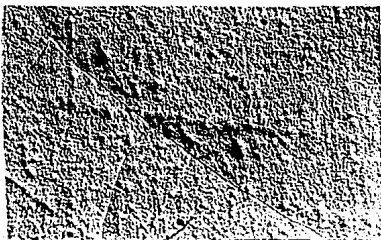
Figura 3.3 Estructura microscópica de los depósitos de cromo; y las condiciones bajo las cuales se obtuvieron se muestran: 50X.



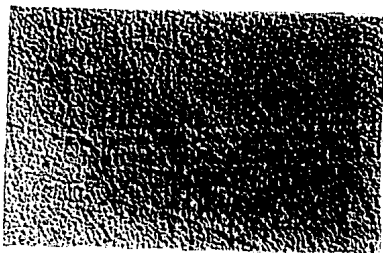
a. Composición de la solución y condiciones:  
 $\text{CrO}_3$  - 250g/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 2.5g/L (Baño convencional)  
50°C; 31 Amp/dm<sup>2</sup>.



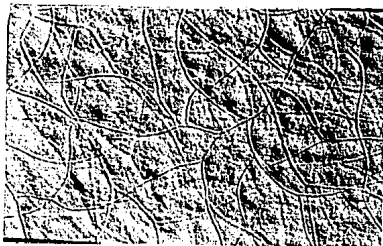
b. Composición de la solución y condiciones:  
 $\text{CrO}_3$  - 250g/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 1.25g/L,  $\text{SiF}_6^-$  - 5.0g/L,  
55°C; 31 Amp/dm<sup>2</sup>.



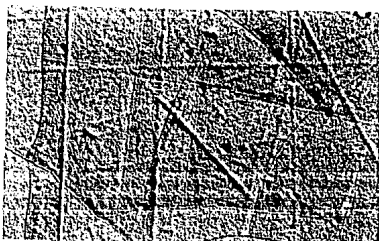
c. Composición de la solución y condiciones:  
 $\text{CrO}_3$  - 200g/L;  $\text{SO}_4^{=}$  - 2.0g/L,  $\text{ClO}_4^-$  - 2.0g/L;  
50°C; 31 Amp/dm<sup>2</sup>.



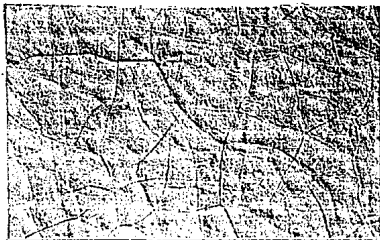
d. Composición de las solución y condiciones:  
 $\text{CrO}_3$  - 300 g/L,  $\text{SO}_4^{=}$  - 2.0g/L,  $\text{BF}_4^-$  - 2.44g/L;  
45°C; 31 Amp/dm<sup>2</sup>.



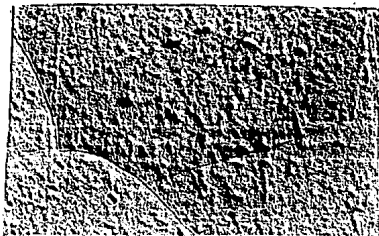
e. Baño con el HEEF\*25; 55°C; 31 Amp/dm<sup>2</sup>.



f. Composición de la solución y condiciones.  
CrO<sub>3</sub> - 250g/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 1.25g/L, (Baño Convencional);  
50°C; 40 Amp/dm<sup>2</sup>.



g. Composición de la solución y condiciones:  
 $\text{CrO}_3$  - 250g/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 2.0g/L,  $\text{SiF}_6^{2-}$  - 5.0g/L,  
55°C; 40 Amp/dm<sup>2</sup>.



h. Composición de la solución y condiciones:  
 $\text{CrO}_3$  - 200g/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 2.0g/L,  $\text{ClO}_4^-$  - 2.0g/L;  
50°C; 40 Amp/dm<sup>2</sup>.

### 3.2. MEDICIÓN DE LA EFICIENCIA CATODICA

La eficiencia de la corriente, se define como la proporción que de la misma se usa en una reacción específica tanto en el cátodo como en el ánodo. La reacción total, o sea la suma de todas la reacciones posibles, corresponde a la cantidad de electricidad que pasa, de acuerdo con la Ley de Faraday.

Para poder determinar la eficiencia catódica de una electrólisis dada, es necesario medir exactamente la cantidad de electricidad que pasa. La eficiencia catódica del proceso se estudia así mismo midiendo la relación existente entre el peso del metal realmente depositado y el máximo que se podría depositar en virtud del acuerdo con la Ley de Faraday.

La eficiencia anódica puede determinarse pesando el ánodo al principio y al final de la electrólisis, para determinar cuál ha sido la pérdida en peso y comparar este valor con el correspondiente al 100% de eficiencia anódica para esa cantidad de electricidad. En el proceso de cromado los ánodos son insolubles (de Pb-Sn) por lo que nos concretaremos a la eficiencia catódica, que tal vez es la prueba más importante para los baños de cromado.

#### 3.2.1. PROCEDIMIENTO.

El procedimiento de medición de la eficiencia catódica se efectuó de acuerdo al diagrama eléctrico mostrado en la figura 3.4

La celda electrolítica usada fue elaborada en acrílico con dimensiones de

6 x 7 x 7cm la cual se mantuvo inmersa en un vaso de precipitado de un litro de capacidad.

La fuente de corriente consistió en un rectificador; con las siguientes especificaciones:

Amperímetro de 0 a 10 amperes.

Voltímetro de 0 a 10 volts.

Debido al efecto que tiene la temperatura sobre la eficiencia, se empleó una parrilla eléctrica con agitador magnético y sensor de temperatura, que permitió regularla correctamente.

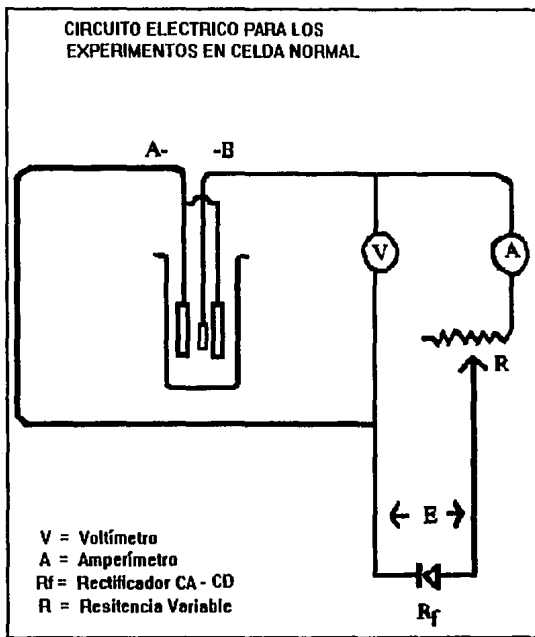


Figura 3.4

3.2.1.1. Preparación del cátodo. Se utilizaron cátodos de cobre de dimensiones 7 x 1cm; a los cuales se les preparó de la siguiente manera: Se desengrasó el cátodo y se peso en una balanza analítica. La parte posterior del cátodo se cubrió para evitar depósitos en la misma. El tiempo de cromado fue de 30 minutos, al término del cual se procedió a pesarlos nuevamente para determinar la cantidad de cromo depositado. En cada prueba se anotaron los datos de amperaje, temperatura y área catódica utilizada con el fin de efectuar los cálculos de eficiencia catódica.

### 3.2.2. CALCULOS DE LA EFICIENCIA.

Para la determinación de la eficiencia catódica, se empleó la siguiente ecuación:

$$N_c = \frac{m_p}{m_t} \times 100 \quad (3.2)$$

de donde:

$N_c$  = Porcentaje de eficiencia de corriente catódica.

$M_p$  = Peso práctico del depósito en gramos.

$M_t$  = Peso teórico del depósito en gramos.

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

$$M_p = MCD - MSD \quad (3.3)$$

Donde:

$M_p$  = Depósito práctico.

$MCD$  = Peso del cátodo con depósito en (gramos).

$MSD$  = Peso del cátodo sin depósito en (gramos).

2. Cálculo del depósito teórico de cromo depositado aplicando las leyes de Faraday.

$$M_t = \frac{I \times P.M.}{96496 \times n} \times t = \text{gramos (cromo)} \quad (3.4)$$

siendo:

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

$n$  = valencia intercambiadora en el proceso por el elemento depositado para este caso es = 6.

$I$  = intensidad de corriente (amperios).

$t$  = tiempo de operación (segundo).

Aplicando esta ecuación a las distintas densidades de corriente a emplear, se obtienen los gramos teóricos de cromo depositados como se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3

Gramos teóricos depositados de cromo a las distintas densidades de corriente

Intensidad de corriente ( $A/dm^2$ )	g teóricos de cromo
26.31	0.2747
29.82	0.3071
33.33	0.3394
36.84	0.3717
40.35	0.4041
43.86	0.4364
47.37	0.4687
50.87	0.5011

3. Para la determinación de la eficiencia de la corriente catódica, se calcularon las diferencias en peso (Peso inicial - peso final) de cada prueba, y se sustituyeron estos valores en la ecuación (3.2) y los resultados se muestran en la tabla 3.4.

### 3.2.3 RESULTADOS.

En la Tabla 3.4 se puede observar que al aumentar la intensidad de corriente la eficiencia catódica se incrementa. La eficiencia catódica más alta para las soluciones se obtuvo a  $54 \text{ Amp}/dm^2$  siendo de 28.28%, 27.98%, 25.87%, 20.81% y 18.73% para la solución con fluorosilicato, HEEF\*25, tetrafluoroborato, perclorato y el baño convencional respectivamente.

Aunque la eficiencia se ve favorablemente incrementada es deseable verificar la apariencia y estructura microscópica del depósito para corroborar



si a esta intensidad de corriente y con estas eficiencias, el depósito tiene las características deseadas de un cromo brillante duro.

Otro efecto del incremento de la eficiencia es el aumento en la velocidad de deposición de cromo. Esta propiedad es importante para aquellas industrias donde la producción es continua.

En el intervalo de corriente de 33 a 36 Amp/dm<sup>2</sup> de interés para el cromado industrial, el baño con fluorosilicato de sodio muestra la eficiencia más alta la cual fue superior a 23%. Este valor es un 40% más alto que el obtenido por el baño convencional. La solución de tetrafluoroborato da resultados similares al fluorosilicato, sin embargo por los resultados de apariencia (sección 3.1.5.) su empleo tal vez no sea recomendable.

La solución con el HEEF\*25 presenta la segunda eficiencia más alta, 39% más alta con respecto al baño convencional. Esta eficiencia difiere ligeramente del baño con fluorosilicato, en las densidades de corriente altas.

Las gráficas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6 en conjunto con las tablas 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9 muestran los resultados obtenidos en el cálculo de la eficiencia catódica para cada una de las soluciones empleadas en este estudio.

## EFICIENCIA CATODICA DE LAS DISTINTAS SOLUCIONES DE CROMO

**TABLA 3.4**

CORRIENTE Amp/dm <sup>2</sup>	EFICIENCIA (%)				
	B. CONVENCIONAL	B. FLUOROSILICATO	B. PERCLORATO	B. TETRAFLUOBORATO	HEEF*25
26.31	14.03	21.98	15.28	18.77	17.74
29.82	14.12	22.71	15.87	20.13	18.92
33.33	15.14	23.29	17.48	21.45	21.29
36.84	16.59	23.74	17.58	23.62	23.15
40.35	17.59	24.77	18.82	24.09	23.79
43.86	18.58	26.94	19.05	24.39	25.76
47.37	18.68	27.45	19.59	24.94	26.89
50.87	18.69	28.19	20.24	25.47	27.49
54.38	18.73	28.28	20.81	25.87	27.99

**GRAFICA 3.1 EFICIENCIA CATODICA DE LAS DISTINTAS SOLUCIONES DE CROMADO**

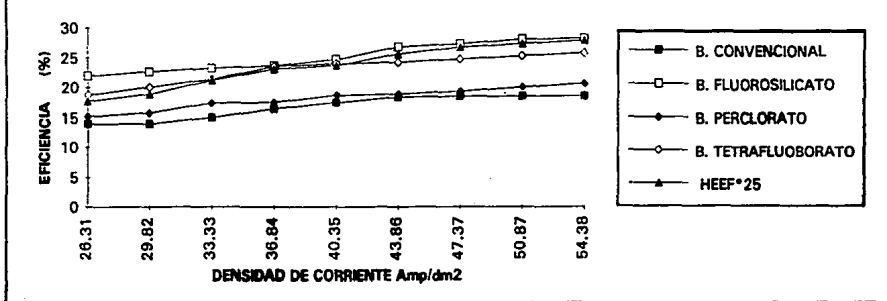


TABLA 3.5

% DE EFICIENCIA DEL BAÑO CONVENCIONAL

CORRIENTE Amp/dm <sup>2</sup>	B. CONVENCIONAL
26.31	14.03
29.82	14.12
33.33	15.14
36.84	16.59
40.35	17.59
43.86	18.58
47.37	18.68
50.87	18.69
54.38	18.73

GRAFICA 3.2 EFICIENCIA CATODICA DEL BAÑO CONVENCIONAL

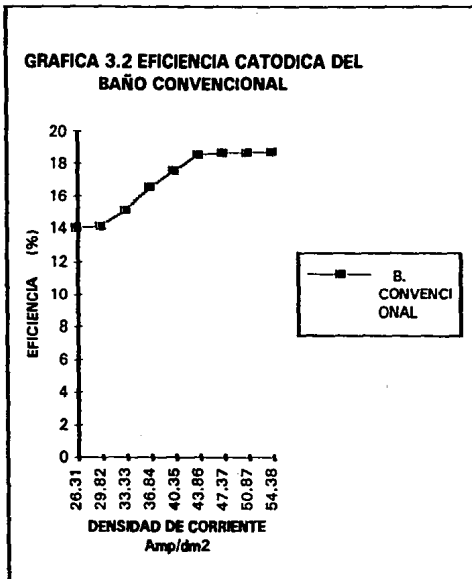


TABLA 3.6

% DE EFICIENCIA CATODICA DEL BAÑO CON FLUOROSILICATO

CORRIENTE Amp/dm <sup>2</sup>	B. CON FLUOROSILICATO
26.31	21.98
29.82	22.71
33.33	23.29
36.84	23.74
40.35	24.77
43.86	26.94
47.37	27.45
50.87	28.19
54.38	28.28

GRAFICA 3.3 EFICIENCIA CATODICA DEL BAÑO CON FLUOROSILICATO

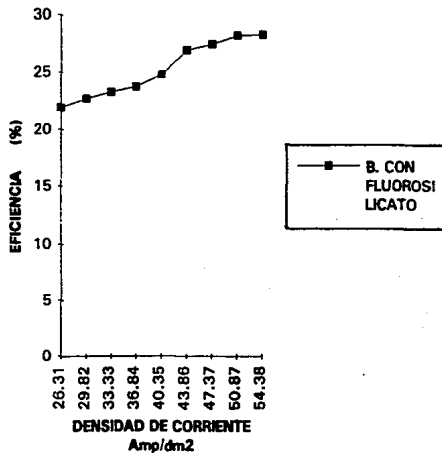


TABLA 3.7

% DE EFICIENCIA DEL B. CON PERCLORATO

CORRIENTE	Amp/dm <sup>2</sup>	B. CON PERCLORATO
	26.31	15.28
	29.82	15.87
	33.33	17.48
	36.84	17.58
	40.35	18.82
	43.86	19.05
	47.37	19.59
	50.87	20.24
	54.38	20.81

GRAFICA 3.4 EFICIENCIA CATODICA DEL BAÑO CON PERCLORATO

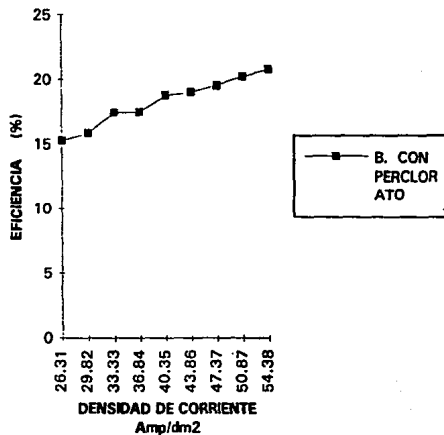


TABLA 3.8

% DE EFICIENCIA CATODICA DEL B. CON TETRAFLUOBORATO

CORRIENTE Amp/dm <sup>2</sup>	B. CON TETRAFLUOBORATO
26.31	18.77
29.82	20.13
33.33	21.45
36.84	23.62
40.35	24.09
43.86	24.39
47.37	24.94
50.87	25.47
54.38	25.87

GRAFICA 3.5 EFICIENCIA CATODICA DEL BAÑO CON TETRAFLUOBORATO

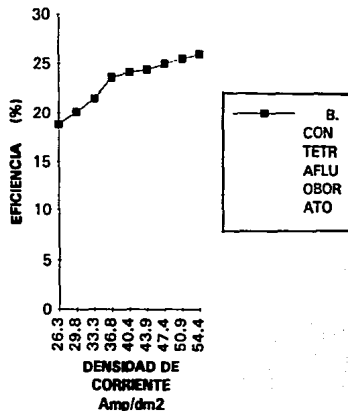
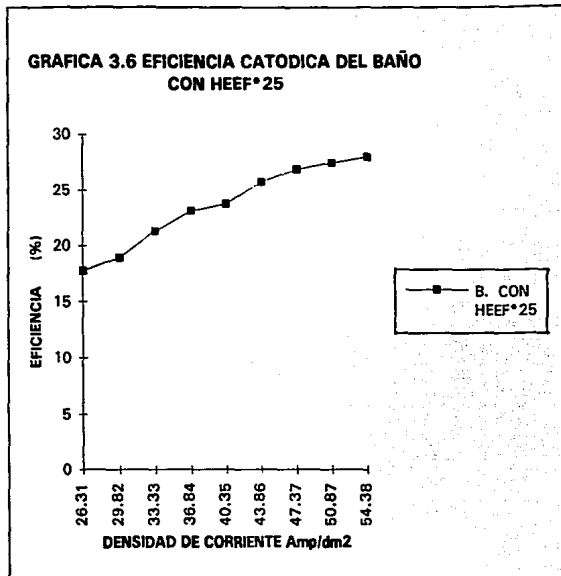


TABLA 3.9

% DE EFICIENCIA CATODICA DEL B. COMERCIAL (HEEF\*25)

CORRIENTE Amp/dm <sup>2</sup>	B. CON HEEF*25
26.31	17.74
29.82	18.92
33.33	21.29
36.84	23.15
40.35	23.79
43.86	25.76
47.37	26.89
50.87	27.49
54.38	27.99

GRAFICA 3.6 EFICIENCIA CATODICA DEL BAÑO  
CON HEEF\*25



### 3.3. PRUEBAS EN TANQUE PILOTO DE 22 LITROS.

La celda Hull proporcionó resultados valiosos, pero el tanque de cromado cuenta con un volumen de 1500 litros, por lo que se realizaron unas pruebas a escala, no tan pequeña como la celda Hull. Se construyó un tanque con capacidad de 22 Lt y se utilizaron ánodos de Pb-Sn, calentadores eléctricos, sensor de temperatura tomándose la corriente directa del rectificador del tanque de 1500 Lt.

#### 3.3.1. PROCEDIMIENTO.

Se cromaron en las distintas soluciones a una densidad de corriente de 34Amp/dm<sup>2</sup> durante 30 minutos, placas con las siguientes características:

1. Placas de níquel electroformado (de un baño de sulfamato de níquel) de 15.4x8.8cm espesor 0.94 mm. (Placas I)
2. Placas de cobre de 15.4 x 8.8 cm y 0.6 mm de espesor las cuales fueron fotograbadas con ataque de cloruro férrico 40° Baume. El ataque químico fue en bajo y alto relieve con una profundidad de 0.15 mm, con una leyenda común para toda la superficie. Sobre estas placas se depositó níquel de un espesor de 11 micras en un baño de sulfato de níquel. (Placas II)
3. Placas de cobre de 15.4 x 8.8 cm y 0.6 mm de espesor (sin grabado) donde se depositó níquel hasta un espesor de 11 micras (de un baño de sulfamato de níquel). (Placas III)

Estos 3 tipos de placas se cromaron hasta alcanzar un espesor de 7micras. A las placas I se les realizó la prueba de porosidad y las placas No.2 y 3 la prueba de desgaste al frotado.

#### 3.3.2. POROSIDAD DE LOS DEPOSITO DE CROMO.

El ensayo de porosidad en los depósitos de cromo reviste una gran importancia por la relación directa que tiene con el ataque de la corrosión; ya que es precisamente en los poros donde ésta comienza.



Se hicieron varias pruebas reportadas en la bibliografía como son las que se mencionan a continuación:

Metal base	Recubrimiento	Solución prueba	Duración de la prueba
Níquel	Cromo	Ferrocianuro de Potasio, 10g/l Cloruro de sodio, 60g/l Cloruro de amonio, 30g/l	10 min.

Sin embargo; a pesar de que se utilizó presión (20 toneladas) para garantizar el contacto depósito-solución prueba no dio resultados reproducibles, ni valorables en cierta escala.

#### 3.3.2.1. PROCEDIMIENTO.

Ya que los poros o las fisuras son muy persistentes en la mayor parte de los recubrimientos de cromo, estos pueden detectarse y estimarse mediante una prueba electrolítica que depende del hecho de que, con un voltaje bajo, el cobre no se depositará sobre el cromo. Este fue el procedimiento que se siguió y se describe a continuación:

La placa de níquel cromada se cubre con cinta por la cara posterior. Esta placa es tratada galvánicamente en un baño que contiene 250 gramos por litro de sulfato de cobre y 40 gramos por litro de ácido sulfúrico, con una diferencia de potencial de 0.2 volts entre el cátodo y el ánodo. La prueba dura 2 minutos y el depósito de cobre se verificará solamente sobre los poros o fisuras del cromo.

#### 3.3.2.2. RESULTADOS.

Se hizo una comparación entre las distintas pruebas y se ordenaron los depósitos de cromo en forma descendente; del menos poroso al mas poroso. El resultado fue el siguiente:

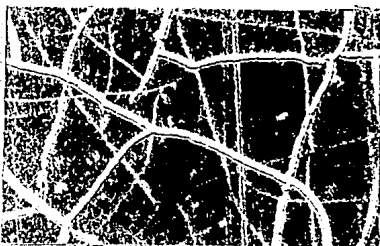
1. Baño con Fluorosilicato de Sodio.
2. Baño con Tetrafluoborato de Potasio.
3. Baño Convencional.
4. HEEF\*25.
5. Baño con Acido Perclorico.

En la figura 3.6 se muestran las fotografías microscópicas de la prueba de porosidad donde claramente se observa que el depósito más poroso es el obtenido con el baño con ácido perclórico, es importante notar en la fotografía del depósito obtenido del baño con fluorosilicato que fue el depósito menos poroso, se observan muchas fisuras pero en estas no se adhirió el cobre por no tener la magnitud para que penetre la solución y se deposite, por lo tanto este recubrimiento tiene fisuras de espesor pequeño y al ser utilizado este depósito no afectarían a la corrosión o desgaste del cromado como se observa en la sección 3.3.3.2.

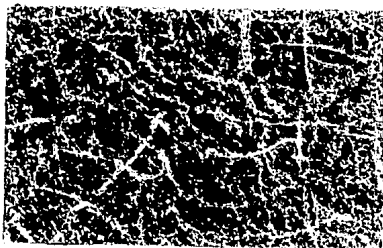
En cuanto al depósito obtenido con el tetrafluoroborato de potasio se observan un número grande de gránulos y poros, no se observan fisuras.

El HEEF\*25 dio el cuarto depósito más poroso con fisuras de magnitud parecidas a las que se obtuvieron con la solución con ácido perclórico.

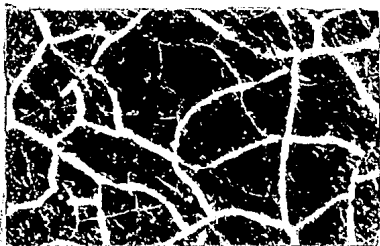
Figura 3.6 Fotografías microscópicas de la prueba de porosidad: 50X.



a. Baño Convencional



b. Baño con Fluorosilicato de Sodio



e. Baño con el HEEF\*25

### **3.3.3. DESGASTE DEL RECUBRIMIENTO DE CROMO POR FROTAMIENTO.**

Todos los recubrimientos galvánicos deben de exhibir una cierta resistencia al uso o a la abrasión al encontrarse en servicio, lo cual es particularmente interesante en superficies de placas para imprenta, ya que en estos casos la resistencia al desgaste es factor determinante en la selección que se haga del depósito. Por tanto, es muy deseable 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 amplios, el desgaste puede ser el resultado de deformación, abrasión, erosión o cualquier combinación de estos tres factores. Esto puede ejemplificarse por el comportamiento que muestran las placas de imprenta en donde estos tres factores pueden distinguirse más fácilmente.

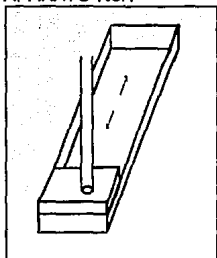
#### **3.3.3.1. PROCEDIMIENTO**

Se frotaron las placas I y placasII en el aparato No.1 y No.2 que se muestran en la figura 3.7. En el aparato No.1 se realizó un frote horizontal de izquierda a derecha y de derecha a izquierda.

En el aparato No.2 se frotó la placa en forma circular con un ciclo en 31 seg. y en forma horizontal con un desplazamiento de 0.5 cm de izquierda a derecha y 0.5cm de derecha a izquierda.

Las características seguidas en el frotado del aparato 1 y 2 fueron:

APARATO No.1



APARATO No.2

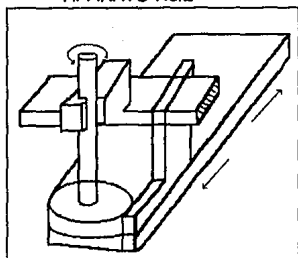


Figura 3.7

5.4cm x 8.8cm	Dimensión de la placa	8cmx8cm
Lija 5/0	Abrasivo	Lija 5/0
3.2cm x 7cm	Dimensión del abrasivo	Diametro 7.4cm
93.1cm <sup>2</sup>	Area de frote	43.008cm <sup>2</sup>
2000	No. de frotos	5000
50 minutos	Tiempo frotado	29 minutos

Terminada la prueba se eliminaron los restos de lija y metal desprendidos de la placa por medio de un cepillado (con un cepillo de cerdas suaves) y enjuagando con agua destilada. Se secaron las placas y se pesaron al inicio y al final de la prueba. Se determinó la pérdida de peso de cromo en relación al área frotada y los resultados fueron los siguientes:

### 3.3.3.2. RESULTADOS.

TABLA 3.9

Desgaste al frotado de los distintos recubrimientos de cromo

APARATO No.1						
Bajo relieve			Alto relieve		Cromo liso	
BANO No.	Perdida de peso metal (g)	Relación de Peso/área (g/cm <sup>2</sup> )	Perdida de peso metal (g)	Relación de peso/área (g/cm <sup>2</sup> )	Perdida de peso metal g	Relación de peso/área (g/cm <sup>2</sup> )
Baño No.1	0.0043	3.95e-5	0.0230	2.57e-4	0.0038	8.83e-5
Baño No.2	0.0027	3.33e-5	0.0320	3.3e-4	0.0039	1.51e-5
Baño No.3	0.0025	2.68e-5	0.066	7.03e-5	0.0011	2.44e-5
Baño No.4	0.0058	5.91e-5	0.0037	3.97e-5	0.0010	2.32e-5
Baño No.5	0.0037	4.04e-5	0.0155	1.66e-4	0.0027	2.89e-5

TABLA 3.10

Desgaste al frotado de los distintos recubrimientos

APARATO No. 2						
Bajo relieve			Alto relieve		Cromo liso	
BAÑO No.	Perdida de peso de metal (g)	Relación de peso/área ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	Perdida de peso de metal (g)	Relación de peso/área ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	Perdida de peso de metal (g)	Relación de peso/área ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )
Baño No.1	0.0049	11.3932e-5	0.0062	1.4493e-4	0.0038	8.8355e-5
Baño No.2	0.0007	1.5113e-5	0.0006	1.3963e-5	0.0007	1.5113e-5
Baño No.3	0.0013	3.0226e-5	0.0024	5.5803e-5	0.0021	2.4414e-5
Baño No.4	0.0018	4.1850e-5	0.0041	6.9773e-5	0.0010	2.3252e-5
Baño No.5	0.0004	0.8137e-5	0.0041	9.5331e-5	0.0008	1.8601e-5

De la tabla 3.9 y 3.10:

Baño No. 1: Baño Convencional.

Baño No. 2: Baño G. con Fluorosilicato.

Baño No. 3: Baño G. con Perclorato.

Baño No. 4: Baño G. con Tetrafluoroborato.

Baño No. 5: HEEF\*25.

De las tabla 3.9 y 3.10 se observa que los resultados obtenidos del aparato No.1 no son consistentes a diferencia de los obtenidos en el aparato No. 2 donde se muestra que el depósito con mayor desgaste fué el del baño convencional en los tres tipos de superficie: bajo, alto relieve y liso. El menor desgaste del cromo al frotado fue en los depósitos obtenidos con fluorosilicato y la pérdida de peso comparada con la del depósito del baño convencional, fue aproximadamente siete veces menor para los tres tipos de superficie.

Los depósitos de los baños con tetrafluoroborato y perclorato tuvieron un comportamiento similar al ser frotados, siendo más resistentes al desgaste los de fluoborato.

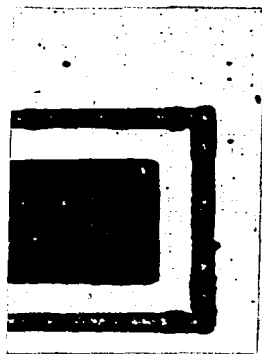
El depósito obtenido con el HEEF\*25 no presento un comportamiento semejante en los tres tipos de superficie, ya que en bajo relieve la superficie fue menos gastada lo contrario ocurrió en alto relieve que fue en depósito que sufrió mayor desgaste.

El desgaste al frotado que sufren las superficies en bajo relieve (similares a una lámina de impresión calcográfica) se observó en un microscopio a 10X aumentos. Las siguientes fotografía muestran un elemento de la superficie

antes y después del frotamiento. Se observa como el contorno del elemento que originalmente era redondeado se desgasta hasta deformarse en escuadra. Este suceso ocurre en la láminas de impresión y de ahí la importancia de obtener un cromado que lo dilate durante más tiempo.



**Placa sin frotar**



**Placa frotada**



### 3.4. EFECTO DE CORROSIÓN DE LAS SOLUCIONES SOBRE LOS CATODOS Y ANODOS.

Los ánodos de cromo son difíciles de preparar y son más costosos que el cromo adquirido como ácido crómico. Es por esto una práctica universal el empleo de ánodos insolubles. Muchos metales, algunos como acero, níquel y plomo son casi insolubles en ácido crómico, pero solamente el plomo o sus aleaciones son usados, porque la reoxidación del cromo trivalente ocurre más rápidamente en el plomo que en cualquier otro metal útil. El plomo puro es claramente satisfactorio pero es atacado más rápido que lo que son aleaciones con 6% de antimonio o estaño así mismo, los cátodos al ser recubiertos en un baño de cromo sufren ataque químico al estar en contacto con la solución y principalmente en áreas donde no se requiere recubrir con cromo. El ataque químico es dependiente de la naturaleza del cátodo y por ello se eligieron tres tipos de cátodo. Valorar la corrosión anódica es importante para conocer la desventaja o el perjuicio y en que grado ocasionan las soluciones galvánicas al adicionar los distintos catalizadores.

#### 3.4.1. PROCEDIMIENTO.

1. Se cortaron pequeños trozos de los distintos metales:

Cátodos:

- Acero
- Níquel
- Cobre
- Anodos de Pb-Sn

2. Se les determinó el área.

3. Se limpiaron, se pesaron (peso inicial, tiempo cero).

4. Se preparan recipientes de vidrio con las distintas soluciones y se sumergen los metales en estas (para cada solución y metal se realiza por duplicado la prueba).

5. Transcurridas 24 hrs. se sacaron los ánodos y cátodos se lavan, se secan y se pesan. Se vuelven a sumergir en las soluciones.

6. Así sucesivamente a las 48hrs., 72hrs. y 96hrs.

\*Solo en los cátodos de níquel fué a las 48hrs., 72hrs. y 120hrs.

7. Se determinó la pérdida de metal entre área contra tiempo.

### 3.4.2. RESULTADOS - CORROSION ANODICA.

La tabla 3.11 muestra la pérdida en peso que sufren los ánodos Pb-Sn en contacto con la solución de cromado. Se observa que después de 96 hrs., el baño convencional es el que presenta la mayor pérdida y por lo tanto la corrosión más alta.

En términos generales para las soluciones con fluorosilicato, tetrafluoroborato y perclorato, la adición de los aditivos al baño convencional minimiza el ataque químico sobre el ánodo siendo la solución de ácido perclórico la de mejor comportamiento. Con el HEEF\*25 se ve incrementada la corrosión anódica con respecto a la solución convencional.

Estos resultados señalan que contrario a lo que se esperaba, la adición de fluoruros al baño convencional no aumenta la corrosión sobre los ánodos sino que la disminuye.

Sería interesante observar si a temperaturas de operación en el cromado (50 - 55°C) este comportamiento no se revierte.

Tabla 3.11

Efecto de corrosión de las soluciones galvánicas con los distintos catalizadores

Perdida de peso de metal; mg/cm <sup>2</sup>				
Ánodo de Pb - Sn				
Composición de la solución	24hrs.	48hrs.	72hrs.	96hrs.
(1)CrO <sub>3</sub> 250g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.5g/l	0.5938	1.3153	1.5122	1.6986
(2)CrO <sub>3</sub> 250g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.25g/l Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 5g/l	0.0738	0.2762	0.7345	0.8323
(3)CrO <sub>3</sub> 200g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0g/l HClO <sub>4</sub> 2.0g/l	0.0881	0.1656	0.3204	0.4495
(4)CrO <sub>3</sub> 300g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0g/l KBF <sub>4</sub> 2.0g/l	0.4018	0.5655	0.6769	0.9047
HEEF*25	1.0814	1.8897	2.2068	3.5387

### 3.4.3. RESULTADOS - CORROSION CATODICA.

Tabla 3.12

Perdida de peso del metal, mg/cm <sup>2</sup>				
Acero				
Composición de la solución	24hrs.	48hrs	72hrs.	96hrs.
(1)CrO <sub>3</sub> 250g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.5g/l	0.0163	0.0272	0.0489	0.0924
(2)CrO <sub>3</sub> 250g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.25g/l Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 5g/l	0.0165	0.0274	0.0659	0.0878
CrO <sub>3</sub> 200g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0g/l HClO <sub>4</sub> 2.0g/l	0.0394	0.0578	0.0683	0.0919
CrO <sub>3</sub> 300g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0g/l KBF <sub>4</sub> 2.0g/l	0.037	0.802	0.1049	0.2067
HEEF*25	0.0516	0.0679	0.0761	0.0978

Tabla 3.13

Perdida de peso del metal; mg/cm <sup>2</sup>				
Cobre				
Composición de la solución	24hrs.	48hrs.	72hrs.	96hrs.
(1)CrO <sub>3</sub> 250g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.5g/l	0.1519	0.2511	0.2912	0.3629
(3)CrO <sub>3</sub> 250g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0g/l Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 5g/l	0.2315	0.6281	0.9300	1.2708
CrO <sub>3</sub> 300g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0g/l HClO <sub>4</sub> 2.0g/l	0.1784	0.2122	0.2507	1.4922
CrO <sub>3</sub> 300g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0g/l KBF <sub>4</sub> 2.0g/l	0.3619	0.8830	1.1447	1.6864
HEEF*25	4.1750	8.1321	12.6587	17.4744

Tabla 3.14

Perdida de peso del metal; mg/cm <sup>2</sup>			
Níquel			
Composición de la solución	48hrs.	72hrs	120hrs
(1)CrO <sub>3</sub> 250g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.5g/l	0.0435	0.0507	0.688
(2)CrO <sub>3</sub> 250g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.25g/l Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 5g/l	0.0325	0.1555	0.1944
(3)CrO <sub>3</sub> 200g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0g/l HClO <sub>4</sub> 2.0g/l	0.0353	0.0776	0.1164
CrO <sub>3</sub> 300g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0g/l KBF <sub>4</sub> 2.0g/l	0.6118	1.4490	1.8568
HEEF*25	0.0694	0.1305	0.1611

Las tablas 3.12, 3.13 y 3.14 muestran las pérdidas en peso para los cátodos seleccionados. Independientemente de la naturaleza del cátodo hay un comportamiento general en cuanto a la solución que presenta el mayor ataque catódico. El baño de tetrafluoroborato de potasio supera a los demás, siendo los cátodos de níquel los más afectados.

En el caso del cátodo de cobre, hay un comportamiento muy disímil entre el baño convencional y las otras cuatro soluciones. Las diferencias en pérdida de peso entre estas soluciones, al término de 96 hrs., para este metal superan el 400%.

La corrosión catódica presentada con el HEEF\*25 fué muy variante para cada cátodo siendo la mayor en el cátodo de cobre.

Es importante mencionar que salvo en el caso del cátodo de cobre el comportamiento de las soluciones de fluorosilicato y ácido perclórico es superior al del baño convencional disminuyéndose la corrosión catódica.

**Capitulo Cuatro.**  
**C o n c l u s i o n e s**

#### 4. CONCLUSIONES

Con el fin de hacer una valoración general de las propiedades del baño galvanico y el depósito obtenido con los diferentes aditivos. Se asigno calificaciones arbitrarias con una puntuación del 1 al 5, dando 5 puntos al depósito o solución galvanica que presento la mejor propiedad y en orden decreciente asignando el 1 al menos ventajoso.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

TABLA No. 3.15

PRUEBAS	BAÑO GALVANICO				
	1. B. Convencional	2. B. con Fluorosilicato	3. B. con Perclorato	4. B. con Tetrafluoroborato	5. B. con HEEF*25
1. Apariencia del depósito	4	3	3	2	4
2. Estructura del depósito	5	3	2	1	3
3. Eficiencia catódica	1	5	2	4	5
4. Porosidad del depósito	3	5	1	4	2
5. Desgaste del recubrimiento de cromo por frotamiento					
a) S. bajo relieve					
b) S. alto relieve	1	4	3	2	5
c) S. lisa	1	5	3	3	2
	1	5	3	3	4
6. Corrosión anódica	2	4	5	3	1
7. Corrosión catódica	5	4	4	1	2
TOTAL =	24	38	26	23	28



Observando los resultados arrojados en este trabajo se concluye que es conveniente introducir alguno(s) de los aditivos estudiados, recomendándose como primera opción el fluorosilicato de sodio que presentó la mayor puntuación (38 puntos). La selección de este aditivo se hace por las características que les confiere tanto a la solución como al depósito obtenido de esta, como son la alta eficiencia cátodica la cual se incrementa en un 4.31% a 33 Amp/dm<sup>2</sup>, que fue el mayor incremento. Las propiedades del depósito obtenido se vieron favorecidas al disminuir el desgaste por fricción ya que se reduce siete veces con respecto al cromo del baño convencional. El cromo es brillante, con 340 fisuras/cm lineal a 31 Amp/dm<sup>2</sup>, fisuras de poca magnitud lo cual se observó en la prueba de porosidad al depositarse poco cobre en estas. Esto beneficia directamente la resistencia al uso de la superficie cromada.

Una desventaja que presenta el uso de esta sustancia es el ataque químico que sufren los ánodos, los cuales se corroen más rápidamente al ocupar compuestos fluorados en la solución del baño. Considerando que los ánodos son cambiados en períodos cortos de tiempo (2 a 3 años) en el baño convencional, esta no sería en sí una desventaja ya que son sustituidos mucho antes de que se presenten daños fuertes en su superficie.

Como segunda opción con 28 puntos se tiene la sustancia comercial HEEF\*25 cuando se trabaje con cátodos de acero y níquel, no se recomienda para cátodos de cobre. Si se observa la Tabla 3.15 el depósito obtenido de esta solución presenta apariencia favorable.

En cuanto al Tetrafluoroborato de Potasio incrementa la eficiencia cátodica (4 puntos). Sin embargo, el uso de este aditivo produce depósitos porosos, sin fisuras y de apariencia lechosa a densidades de corriente comúnmente usadas en el cromado duro (30 - 40 Amp/dm<sup>2</sup>), debido a estas características la resistencia al desgaste por fricción no se incrementa substancialmente con respecto a los depósitos obtenidos de la solución convencional. Adicionalmente, este aditivo ocasiona mayor corrosión en los cátodos que cualquier otra solución. En consecuencia a lo mencionado se descarta la idea de usar este aditivo en el baño galvánico de cromo.

El depósito obtenido del baño galvanico con perclorato presenta la mayor porosidad y en general no presenta apreciables ventajas con respecto a la solución convencional.

En este trabajo se probaron los aditivos en una relación sencilla con el ácido crómico-ión sulfato. Se podría considerar evaluar en trabajos posteriores relaciones de mezclas de aditivos sin omitir los sulfatos, pero sí variar o ajustar la cantidad de estos. Aunque los resultados fueron satisfactorios de los aditivos estudiados, queda por continuar, la búsqueda de nuevos aditivos que confieran las propiedades deseadas al baño galvanico de cromo y al depósito que de este se obtenga.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

## **Referencias Bibliográficas**

- 1**     Bleeks, Tom and Shawhan, Gary.  
New Electroless Nickel Technology as an Alternative to Hard  
Chromium Plating.  
Metal Finishing, 10, 87 (1989).
- 2**     Blum, W. and Hogaboom, G. B.  
Principios de Galvanotecnia y de Galvanoformado.  
C.E.C.S.A.  
1964.
- 3**     Chellappa, R. and Parthasaradhy, N. V.  
The influence of Cryolite in Chromium Baths.  
Metal Finishing, 2, 68 (1970).
- 4**     Domnikov, Larissa.  
Low - Stress Nickel Deposits.  
Metal Finishing, 3, 70 (1972).
- 5**     Gardner, Foulke D. & Crane, Francis E.  
Electroplaters Process Control Handbook.  
Reinhold Publishing Corporation, 1963.
- 6**     Graham, Kenneth A.  
Electroplating Engineering Handbook.  
Reinhold Publishing Corporation, 1962.
- 7**     Hard Chromium Plating  
Logozzo, A. W.  
American Electroplaters Society Inc.  
1975.

- 8 Hsich, A. K. and Chen, K. N.  
The Electron Spectroscopy of Chromium Deposit from Trivalent and Hexavalent Chromium Bath.  
Metal Finishing, 3, 89 (1991).
- 9 Konishi, Saburo and Tadagoshi, Mitsuaki.  
Chromium Plating from Low Concentration Baths.  
Metal Finishing, 11, 71 (1973).
- 10 Konishi, Saburo and Tadagoshi, Mitsuaki.  
Chromium Plating from Low Concentration Baths. Part II.  
Metal Finishing, 12, 71 (1973).
- 11 Konishi, Saburo and Tadagoshi, Mitsuaki.  
Chromium Plating from Low Concentration Baths. Part III.  
Metal Finishing, 1, 72, (1974).
- 12 Konishi, Saburo and Tadagoshi, Mitsuaki.  
Chromium Plating from Low Concentration Baths. Part IV.  
Metal Finishing, 2, 72, (1974).
- 13 Krishnan, R. M.; Parthasaradhy, N. V. and Udupa, H. V. K.  
Electrodeposition of Chromium. Self - Regulatin Tetrachromate Baths.  
Metal Finishing, 4, 73 (1975).
- 14 Krishnan, R. M.; Sriveeraraghavan, S.; Natarajan, S. R. and Udupa, H. V. K.  
Influence of Perchlorate Ions of Chromium Deposition.  
Metal Finishing, 10,79 (1981).
- 15 Kushner, Joseph B.  
Electroplatin Know How II.  
1974.

- 16 **López, Fernando A. y Toral, Dellamari.**  
**Cromado a partir de Sales Crómicas.**  
**Tesis, U.N.A.M. (1977).**
- 17 **Lowenheim, Frederick A.**  
**Modern Electroplating.**  
**Wiley J., 1968.**
- 18 **Massuet Grau.**  
**La Célula Hull. Método Moderno para el Control de Baños**  
**Galvánicos.**  
**Ed. Ediciones Cedel de José O. Avila Monteso, Barcelona 1969.**
- 19 **Mandich, N. V. and Krulik, G. A.**  
**Fundamentals of Hydrogen Embrittlement.**  
**Metal Finishing, 3, 91 (1993).**
- 20 **Mohler, J. B.**  
**The Chromium Plating Bath.**  
**Metal Finishing, 7, 84 (1986).**
- 21 **Mohler, J. B.**  
**Plating Range.**  
**Metal Finishing, 5, 76 (1978).**
- 22 **Metal Finishing.**  
**Guidebook and Directory Issue.**  
**1994.**
- 23 **Natarajan, S. R.; Krishnan, R. M.; Sriveeraraghavan, S. and**  
**Udupa, H. V.**  
**Influence of Fluoborate Ions on the Electrodeposition of Chromium.**  
**Metal Finishing, 5, 79 (1981).**

- 24 **Sánchez Estrada Jorge A.**  
**Eficiencia de la Corriente en el Cromado a partir de Baños de Cloruro Crómico.**  
**Tesis, U.N.A.M. 1981.**
- 25 **Seyb, Edgar.**  
**Chromium Plating Today. Part I.**  
**Metal Finishing, 11, 28 (1984).**
- 26 **Seyb, Edgar.**  
**Chromium Plating Today. Part II.**  
**Metal Finishing, 12, 28 (1984).**
- 27 **The Canning Handbook.**  
**Surface Finishing Technology.**  
**W. Canning 1982.**
- 28 **Vagramyan, A.T. & Soloveva, Z. A.**  
**Technology of electrodeposition.**  
**Robert Draper Limite, 1961.**