OBTENCION Y CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA Y ESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS DE CROMO DECORATIVO A PARTIR DE SOLUCIONES DE CROMO TRIVALENTE

Oscar J Suarez[1,2], John Jairo Olaya[1], Sandra Rodil[2], Marco Fidel Suarez[3], Hermilo Zarco[2].*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1575-1583

OBTENCION Y CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA Y ESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS DE CROMO DECORATIVO A PARTIR DE SOLUCIONES DE CROMO TRIVALENTE

Oscar J Suarez[1,2], John Jairo Olaya[1], Sandra Rodil[2] , Marco Fidel Suarez[3], Hermilo Zarco[2].*

1: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia
2: Instituto de Investigaciones en materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F.
3: Departamento Química, Universidad Nacional de Colombia. . Bogotá, Colombia

** E-mail: ojsuarezg@unal.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En este trabajo se estudió la resistencia a la corrosión de películas de cromo obtenidas a partir de soluciones de cromo trivalente de diferente composición depositadas sobre diferentes sustratos con el objetivo de determinar su influencia sobre el comportamiento electroquímico y la microestructura de los depósitos. Se logró correlacionar las propiedades de los recubrimientos con las diferentes variables implicadas en el proceso de cromado. Para ello, se emplearon las siguientes técnicas de caracterización: potenciometría, espectroscopia de impedancia, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Palabras Claves: *Cromo trivalente, micro estructura, resistencia a la corrosión*

Abstract

In this work was studied the resistance to the corrosion of chromium films obtained from trivalent chromium solutions of different compositions deposited on different substrates with the aim of determine its influence about the electrochemical behavior and the microstructure of the coatings. It was achieved with the properties coating and the variables that implies the chromium plating process. For this, the films were characterized with the following techniques: potenciometry, impedance spectroscopy, electronic scanning microscopy and X ray diffraction.

Keywords*: Trivalent chromium, microstructure, corrosion resistance*

1. INTRODUCCION

El rápido crecimiento de la población así como la industrialización de la sociedad actual han traído como consecuencia el mejoramiento en la calidad de vida de las personas, pero el costo ha sido un gran impacto ambiental sobre el aire, el agua y el suelo. Los depósitos de cromo son de gran importancia dentro del campo de los recubrimientos decorativos e industriales, sin embargo el proceso convencional (vía electrolítica) con soluciones de cromo hexavalente presenta graves inconvenientes desde el punto de vista ambiental y de salud ocupacional [1]. Como alternativa se han desarrollado procesos basados en la química del cromo trivalente que disminuyen de alguna manera los problemas asociados al cromo hexavalente. Estos procesos no han sido implementados en el medio industrial colombiano por su mayor costo de mantenimiento y el poco conocimiento de esta tecnología [2].

El cromo metálico no se puede obtener directamente a partir de una solución de sulfatos o cloruros de Cr^{+3}, ya que este forma complejos estables e inertes con los iones OH^- y Cl^-, así como óxidos durante el proceso de deposición que interfieren en la reacción catódica. El cromo debe entonces formar un complejo con un compuesto que libere fácilmente el ion Cr^{+3} y de esta manera se produzca la reducción a Cr^0 [3,6-7]. Los principales formadores de complejos de cromo trivalente son: hipofosfito de sodio y glicina, también otros quelantes como ácidos carboxílicos o sus sales, urea, tíourea tiocianatos, dimetilformamida, hidracina e hidroxil amino fosfatos entre otros [2-10].

Bernard y Barnes [8] han estudiado baños de cromo

trivalente con sulfatos y/o cloruros, con una concentración de 200-250 g/L de sal de cromo 100 g/L de hipofosfito de sodio de los que se obtuvieron recubrimientos brillantes (brillo de 1.2-35 A/dm^2) y al utilizar 100g/L de urea el brillo aumenta a 8-40 A/dm^2. Por su parte Song y Chin [3] han empleado soluciones mas diluidas de 60 g/L de cloruro de cromo, 28 g/L de formiatos y 12g/L de acetatos obteniendo también superficies cromadas y se ha comprobado experimentalmente que los agentes formadores de complejo participan activamente en las reacciones de reducción de Cr^{+3}[3-5,7]. Sin embargo, Surviliene y sus colaboradores [4] y Boasong y sus colaboradores [5] han encontrado que los elementos que forman parte de los componentes de la solución como el oxigeno, carbono y fosforo se incorporan en el deposito y modifican su estructura.

Las principales ventajas de los recubrimientos a partir de cromo trivalente son: 1) la solución tiene menor viscosidad debido a que se tiene menor concentración de cromo, esto disminuye las perdidas por arrastre de materia prima, 2) menor toxicidad del proceso y de las materias primas empleadas, 3) el peso equivalente es el doble que el del ión Cr^{+6}, es decir, se obtiene mayor eficiencia en el consumo de corriente, 4) Se obtiene una estructura micro agrietada que brinda mayor resistencia a la corrosión y 5) Es completamente tolerante a interrupciones de corriente durante el proceso [1,10].

Tabla 1. Sustancias empleadas como formadoras de complejos en la soluciones de cromo trivalente.

Formador de Complejo
Control, solo sal de cromo (Cl= cloruro, SO4=sulfato)
formiato de sodio (For)
acetato de sodio (Ac)
formiato + acetato (For+Ac)
urea (U)

En trabajos previos se han estudiado las características de los recubrimientos obtenidos a partir de soluciones de Cr^{+3} así como su resistencia a la corrosión en cámara salina [2-7], sin embargo, se generaron nuevas inquietudes sobre el efecto de cada uno de los componentes de la solución de cromado sobre las propiedades del recubrimiento.

En este trabajo se estudio la resistencia a la corrosión de las películas de cromo obtenidas a partir de soluciones de cromo trivalente con diferente composición y sobre diferentes sustratos para determinar su influencia sobre el comportamiento electroquímico y sobre la micro estructura de los depósitos. Además se busca correlacionar las propiedades de los recubrimientos con las diferentes variables implicadas en el proceso de cromado.

2. MATERIALES Y METODOS

Se prepararon soluciones con un contenido de cromo metálico de 22g/L variando las sustancias formadoras de complejos como se observa en la Tabla 1 y la fuente de cromo en la solución (cloruros y sulfatos). El formador de complejo se adiciono en una relación molar 1:1 con respecto a la cantidad de cromo en solución, en todas las soluciones se uso ácido bórico (50g/L) como regulador de pH.

Tabla 2. Composición de la solución de Cromo empleada para estudio de efecto del sustrato.

Componente	*g/L*
CrCl3 6H2O	107
HCOONa	24
CH3COONa	30
H3BO3	50
NH4Cl	21
NaCl	23
Tensoactivo	0,2

Como sustrato se uso níquel (con un espesor ~6µm) depositado sobre placas de acero AISI 1008 laminado en frio de 2x2 cm. Las placas fueron pulidas hasta lija número 600, desengrasadas mecánica y electrolíticamente en solución alcalina (NaOH 30g/L, $NaC_{12}H_{25}O_4S$ 1g/L) y activadas en solución de H_2SO_4 5% peso/volumen antes de depositar el níquel. Las películas de níquel se obtuvieron de un baño tipo Watts y posteriormente se deposito cromo empelando una corriente DC de 8A/dm^2 durante 2 minutos. En cada ensayo se monitoreo el potencial del electrodo mediante un sistema de adquisición de datos.

Para determinar la influencia del espesor se realizaron recubrimientos de cromo con una solución de composición fija reportada por Suarez

et al [2] la cual se muestra en la tabla 2. Para ello, se depositaron en una celda Hull los siguientes sustratos: hierro/níquel brillante (Fe/Ni); hierro/cobre/níquel brillante (Fe/CuNi); hierro/níquel mate (Fe/Nim) y cobre/níquel brillante (Cu/Ni). Los depósitos de cobre se obtuvieron electrolíticamente de un baño alcalino y los depósitos de níquel brillante y mate de baños tipo Watts con y sin abrillantadores respectivamente.

Las pruebas de impedancia se realizaron con un tiempo de inmersión de 1 y 24 horas empleando como solución de prueba NaCl (30 g/L). Los ensayos se realizaron en un potenciostato Gamry PCI4, utilizando un electrodo de referencia de calomel (SCE) con un capilar de Luigin y como contra electrodo se uso platino. Los circuitos equivalentes fueron modelados y analizados con el software *Echem Analyst 5.5*. Los espesores se midieron por potenciometría sobre las placas cromadas en celda Hull aplicando una corriente anódica constante de 7,8mA/cm2 en una solución de Na_2SO4 (100g/L). Las mediciones se realizaron en diferentes puntos de la placa empleando para el cálculo la cantidad de cromo disuelta durante el tiempo que tarda en cambiar el potencial desde una superficie cromada a una niquelada. La microestructura de las películas se observo por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo Leyca Stereoscan 940 y un equipo de difracción de rayos X (DRX) marca SIEMENS D5000.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1 Potenciales promedio de reducción

En la Figura 1 se presentan los potenciales promedio del electrodo y de la fuente durante el cromado. Se puede observar que los menores potenciales de electrodo se dan para las soluciones de las cuales se obtuvo depósito de cromo, es decir, cada molécula compleja y su interacción con los otros iones de la solución (sulfatos o cloruros) modifica la polarización del electrodo. También se observan las diferencias en el potencial de la fuente entre las soluciones de sulfatos y cloruros debidas a la conductividad que aporta cada tipo de sal. El potencial de electrodo esta relacionado con la polarización del mismo y esto con la cinética de crecimiento de la película [13-14].

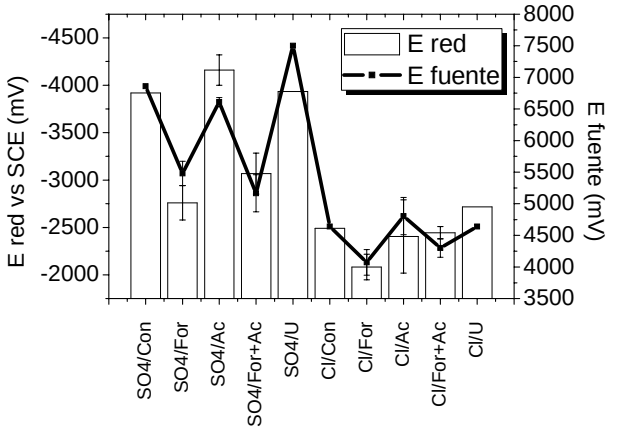


Figura 1. Potenciales promedio de reducción y de la fuente durante cromado para diferentes formadores de complejos (E_{red} vs SCE).

3.2 Efecto del formador de complejos sobre la micro estructura

En la Figura 2 se presentan las imágenes de SEM de los depósitos, se observa que los recubrimientos obtenidos con solución de cloruros (Figura 2: a y b) muestran una estructura de grano mas fino que los de solución a base de sulfatos (Figura 2: c y d). Además se puede apreciar que la presencia de acetato favorece a refinar la estructura (Figura 2: b y d) lo cual indica que tanto el cloruro como el acetato actúan como refinadores de grano (abrillantadores del deposito). Se observa también la aparición de micro grietas en los depósitos con la solución de Cl^- /formiato y SO_4^{-2}/ formiato+acetato, pero no se observan en la película producidas con Cl^- /formiato+acetato, debido posiblemente a que su tamaño es mucho menor y no son distinguibles mediante esta técnica. Las imágenes de SEM evidencian que el deposito de cromo que se obtuvo presenta una estructura micro agrietada como se ha reportado [3-5,11]. En la Figura 3 se presenta el análisis EDX para uno de los depósitos obtenidos, se observa la presencia de cromo del deposito así como de hierro, níquel y azufre del sustrato (este último de los abrillantadores). En estos resultados también se observa en el recubrimiento de cromo del depósito la incorporación de carbono y oxígeno. Con el objeto de identificar si se están fabricando óxidos, carburos o moléculas mas complejas de cromo se realizaron los análisis de difracción de rayos X, sin embargo, solo aparecen las señales correspondientes al sustrato de níquel y al cromo metálico, que aparecen como una estructura cristalina. No se tiene evidencia de la forma en que O y C se están co-depositando con el cromo mediante este proceso.

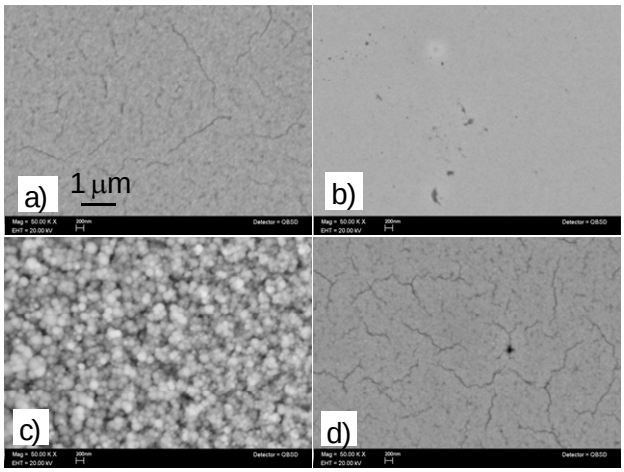
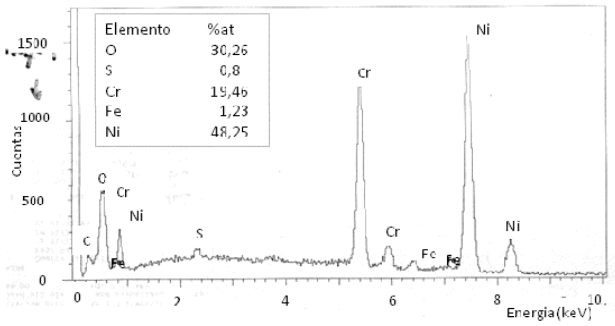
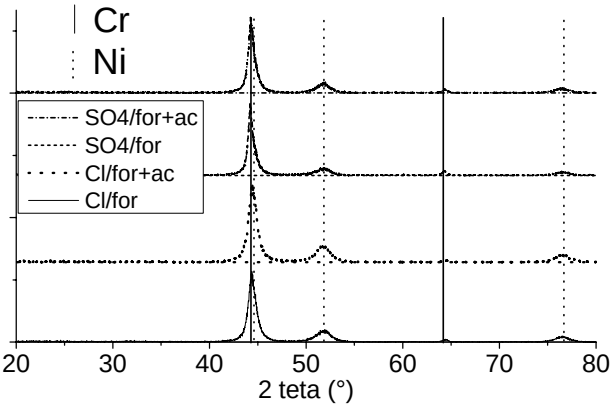


Figura 2. Imágenes de la microestructura de recubrimientos de cromo a partir de solución diferentes formadores de complejos, tomadas con electrones retro dispersados a 50KX . (a)Cl^-/formiato, (b) Cl^-/formiato + acetato;(c)SO_4^{-2}/formiato;(d)SO_4^{-2} /formiato + acetato.



a)



b)

Figura 3. Espectros; (a) EDX para cromo a partir de una solución de cloruros + formiato de sodio y (b) DRX para cromo a partir de todas las formulaciones.

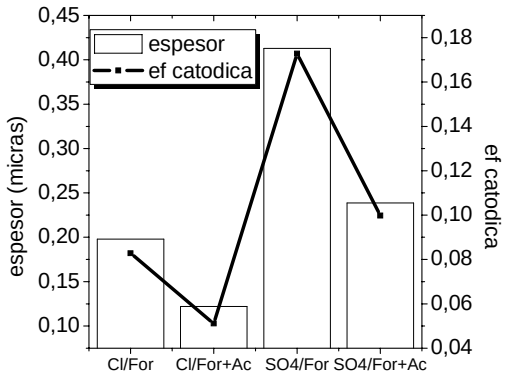
3.3 Efecto del formador de complejos en la resistencia a la corrosión

Los depósitos que se obtuvieron en presencia de sulfatos presentaron la mayor resistencia a la corrosión en la primera hora de inmersión, lo cual podría estar asociado con el espesor de la película tal como se presenta en la Figura 4. Adicionalmente se presentan los datos de composición de cromo por EDX, se observa que la cantidad de cromo esta relacionada con el espesor de la película lo cual se verifica por la relación entre ambas graficas.

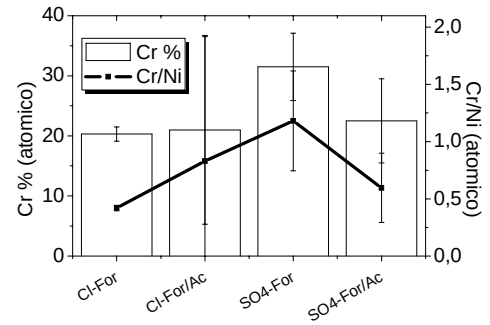
En la Figura 5 se presentan los gráficos de Nyquist de los espectros de impedancia obtenidos en los recubrimientos de Cr. Los resultados muestran que tras una hora de inmersión el recubrimiento producido con solución de Cl^-/formiato+acetato presenta la menor resistencia a la corrosión con un valor máximo en $-Z_{im}$ de 400 ohm/cm^2 aproximadamente, sin embargo, después de 24 horas de inmersión esta película muestra el mejor comportamiento frente a la corrosión. Esto se podría explicar por el tamaño de las micro grietas en la película de cromo, como se vio anteriormente los depósitos que se obtuvieron en presencia de cloruros y acetato presentan el tamaño de grano más fino por lo cual los poros son mas pequeños y la solución salina penetra más lentamente hasta el sustrato, de esta manera el recubrimiento protege mas efectivamente al sustrato.

3.4 Micro estructura de los recubrimientos de Cr sobre diferentes sustratos.

En la Figura 6 se presentan los perfiles de espesor obtenidos por potenciometría midiendo sobre diferentes puntos de las placas cromadas en celda Hull. Se pueden observar los mayores espesores en las zonas de media densidad de corriente con espesores de 0,6 a 0,8 micras, mientras que a bajas y altas densidades de corriente se presenta la menor eficiencia catódica cuyo valor promedio esta entre 13 y 19% para sustratos con níquel brillante y un 7% para el sustrato con níquel mate. Ahora bien, la variación para los cromados sobre níquel brillante indica que no se presentan diferencias importantes entre sus perfiles de espesor pero si existe diferencia con respecto a la depositada sobre níquel mate. El comportamiento de la eficiencia catódica con respecto a la densidad de corriente (la cual se relaciona a su vez con la posición sobre la placa) así como los valores numéricos obtenidos concuerdan con lo reportado por Boasong et al [5].

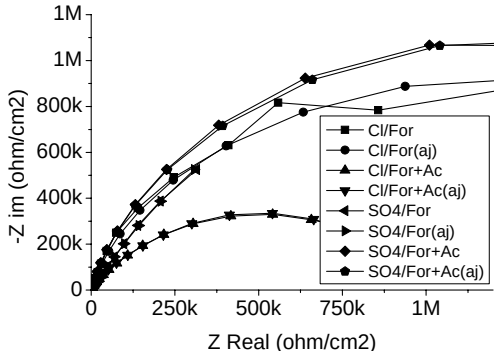


a)

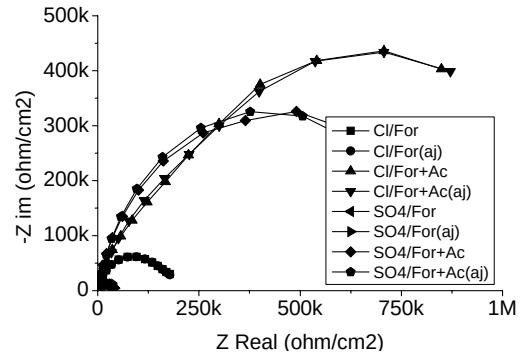


b)

Figura 4. a) Espesores de cromo para soluciones con diferente formadores de complejos; b) Porcentaje de cromo en la superficie.



a)



b)

Figura 5. Diagramas de Nyquist para películas de cromo obtenidas con diferentes formadores de complejos, solución NaCl 30g/L; (a) 1 hora; (b) 24 horas.

La diferencia de eficiencia para las películas depositadas sobre níquel mate se puede dar por la topografía irregular que se espera de este tipo de recubrimientos y complementariamente puedo influenciar la distribución secundaria de corriente sobre la superficie del electrodo [15].

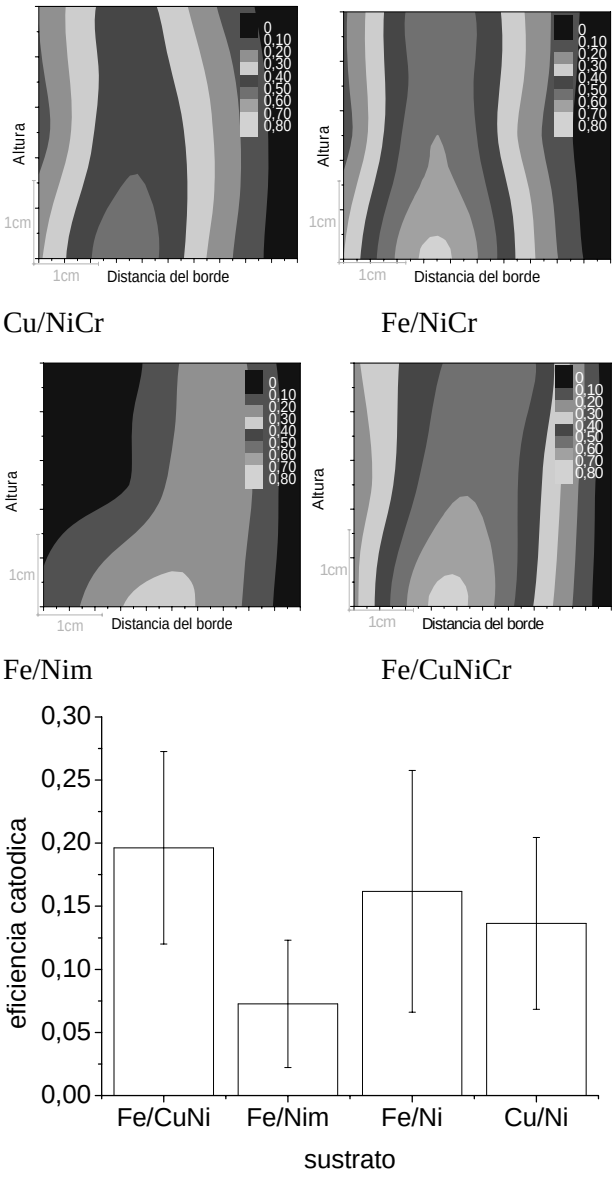


Figura 6. Perfil de espesor de cromo sobre diferentes sustratos y eficiencia catódica.

En la Figura 7 se presentan las imágenes SEM de la superficie de cromo sobre sustratos con níquel brillante y níquel mate. La imagen de electrones retro dispersados presenta una superficie uniforme debida tal vez a la mayor concentración de cloruros de la solución empelada, el cuál actúa como un

refinador de grano, sin embargo se observa también la presencia de grietas de mayor tamaño que las que se tenían para recubrimientos obtenidos con soluciones que contienen solo formador de complejos, estas grietas se atribuyen a la descomposición de hidruro de cromo, el cual se puede formar durante la electrólisis y se descompone fácilmente, incluso a temperatura ambiente, dejando esfuerzos residuales en la película [12].

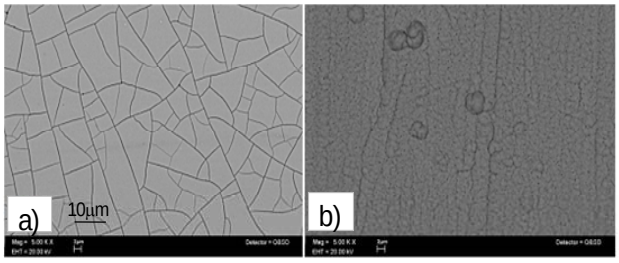


Figura 7. Imágenes de micro estructura de recubrimientos de Cromo sobre: (a) níquel brillante; (b) níquel mate; electrones retro dispersados, 10KX.

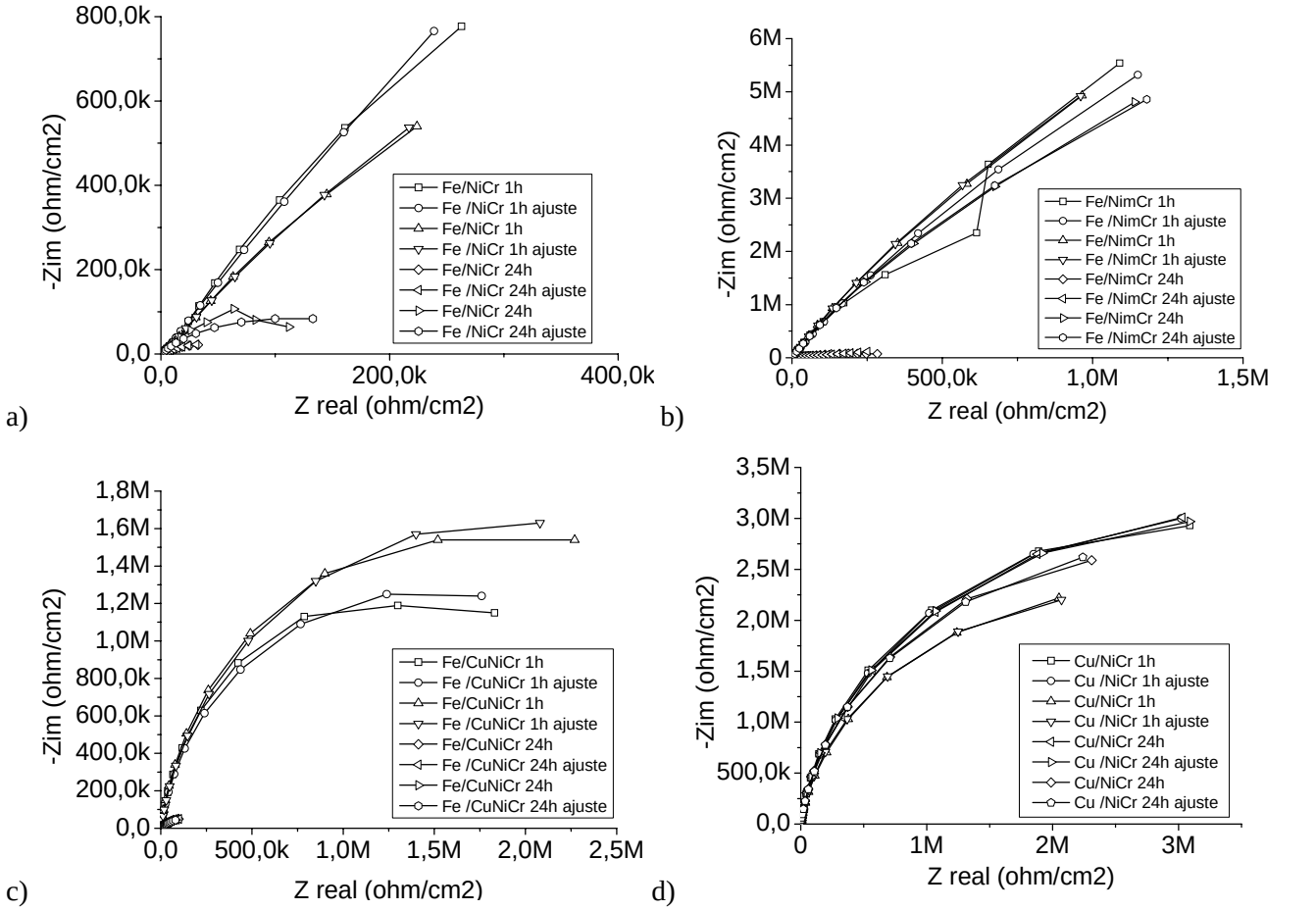


Figura 8. Gráficos de Nyquist de los espectros de impedancia de recubrimientos de Cromo sobre diferentes sustratos en NaCl 30g/L: a) hierro/níquel brillante; (b) hierro/níquel mate; (c) hierro/cobre/níquel brillante; (d) cobre/níquel.

En la película de cromo sobre níquel mate se observa más irregular debido a la morfología de este sustrato opaco. Sobre este sustrato se observa una superficie menos agrietada que puede generarse por la interacción entre la morfología del níquel mate y el recubrimiento de cromo. El tamaño de grano y la orientación de los granos de un sustrato pueden influir sobre los esfuerzos de una película electro depositada [13].

3.5 Resistencia a la corrosión de los recubrimientos de Cr sobre diferentes sustratos.

Se realizaron pruebas de impedancia a una distancia aproximada de 1 cm del borde de máxima densidad de corriente sobre la placa y considerando que el espesor es aproximadamente constante en la dirección vertical a esta distancia tal como se observo previamente en los perfiles de espesor. En

la Figura 8 se presentan los gráficos de Nyquist de los espectros de impedancia sobre cada sustrato. Se puede observar diferencias del comportamiento de los sistemas sustrato/recubrimiento en cuanto a los valores de impedancia real e imaginaria.

En los ensayos realizados a una hora de inmersión se presenta el mejor comportamiento en el depósito que tiene un sustrato de níquel mate, sin embargo, después de 24 horas de ensayo todos los recubrimientos, exceptuando el recubrimiento que está depositado sobre la lamina de cobre, presentan una caída apreciable en su resistencia, lo cual indica que en este tiempo la película de cromo ya se ha deteriorado y el sustrato esta siendo fuertemente atacado. Se observa además, que para la primera hora de ensayo, cuando la solución no ha afectado notablemente a la película de cromo se da un comportamiento similar para recubrimientos que tienen cobre (Cu/NiCr) y (Fe/CuNiCr) inclusive en el orden de magnitud de los valores de impedancia, así como entre las curvas con níquel (Fe/NiCr) y (Fe/NimCr), que también son similares aunque difieren en los ordenes de magnitud, esto indica que los mecanismos de corrosión dependen del sistema de recubrimientos empleado.

En la Figura 9 se observan las imágenes SEM de las superficies de cromo corroídas sobre dos sistemas de sustrato. Las muestras del sustrato Fe/Ni se observan picaduras de tamaño cercano a 3 micras que ya han penetrado hasta el metal base (acero), mientras para la muestra con sustrato Fe/CuNi se observan zonas donde ha comenzado un degradación importante al deposito pero no se aprecia un ataque severo en el sustrato de acero.

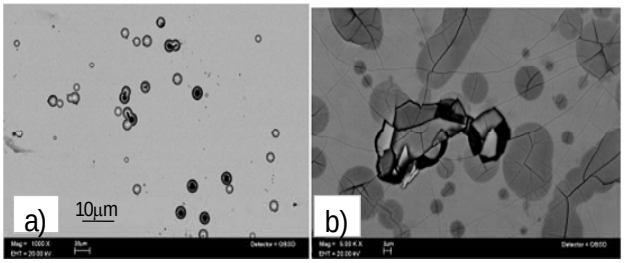


Figura 9. Imágenes de zonas corroídas en recubrimientos de Cromo sobre: (a) hierro/níquel brillante; (b) hierro/cobre/ níquel brillante; retro dispersados, 10KX.

Esto muestra que los mecanismos de ataque sobre los tipos de recubrimiento son diferentes, debido a la presencia del cobre que es un metal más noble que el níquel y el cromo que protege temporalmente al acero. Este mecanismo permite que la película se agriete y se destruya pero retarda el daño sobre el acero que es el metal mas reactivo bajo las condiciones de estudio en este sistema.

3.6 Circuito equivalente para el sistema de recubrimientos.

El sistema electroquímico fue simulado por el software *Echem Analyst 5.5*, por medio del circuito presentado en la Figura 10 el cual incluye los siguientes elementos: R_s = Resistencia de la solución, R_p = Resistencia de los poros del recubrimiento, CPE_p= Elemento de fase constante asociado a la presencia de metal-óxidos en el recubrimiento, R_c = Resistencia a la corrosión y CPE_{dc}= Elemento de fase constante asociado a la doble capa eléctrica sobre la superficie del electrodo, los parámetros se presentan en las Tablas 3 y 4 y los gráficos de los valores ajustados en las Figuras 4 y 7.

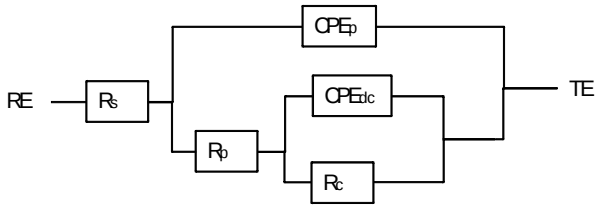


Figura 10. Circuito equivalente para simular los espectros de impedancia de los recubrimientos de cromo.

De la Tabla 3 se observa que la resistencia de la solución oscila entre los 60 y 90 ohm/cm^2. Estas diferencias se deben principalmente a cambios en la composición dados por los productos de corrosión y al ajuste del modelo. Los valores de los elementos de fase constante para la película y para la doble capa eléctrica son del orden de los μS^a (unidades que usa el equipo Gamry) como es de esperarse para estos elementos en sistemas electroquímicos. Los valores de los exponentes están cercanos a la unidad debido a los efectos de superficie y rugosidad de estos depósitos, exceptuando el exponente de la doble capa para el recubrimiento de Cl^-/formiato que presenta un valor muy por debajo del promedio. Esta diferencia se debe, tal vez, a que el proceso de corrosión sobre este depósito presentó fenómenos diferentes a los otros, como difusión de productos de corrosión, la cual tiene un valor menor de exponente.

Los valores de resistencia del poro así como resistencia a la corrosión varían ampliamente de un recubrimiento a otro lo cual se puede explicar por las diferencias estructurales que se observaron mediante microscopia electrónica de barrido. La tendencia de R_p con respecto al tiempo no es obvia y

depende de la formación de especies de corrosión del recubrimiento que en este caso son óxidos e hidróxidos de cromo y níquel. El valor de R_c presenta una tendencia a disminuir con el tiempo lo cual significa que el deposito esta siendo destruido y la solución esta atacando de manera directa a una mayor área de sustrato de acero.

Tabla 3. Parámetros del circuito equivalente en recubrimientos de cromo a partir de diferentes soluciones.

Solución	*Tiempo (h)*	R_s(ohm /cm^2)	CPE_p ($S*s^a$)	a_p	R_p (ohm/cm^2)	CPE_{dc} ($S*s^a$)	a_{dc}	R_c (ohm/cm^2)	*Ajuste*
Cl^-/For	1	60	8,25E-06	8,64E-01	2,00E+06	6,93E-05	1	3,56E+05	1,21E-03
	24	80	8,39E-06	8,87E-01	52,54	3,70E-06	2,46E-01	2,48E+05	1,50E-04
Cl^-/ For+Ac	1	93	6,25E-06	7,68E-01	5,98E+05	1,35E-05	9,57E-01	3,70E+05	8,37E-04
	24	91	6,04E-06	7,79E-01	6,85E+05	2,39E-05	1	5,46E+05	2,64E-03
SO_4^{-2}/For	1	90	1,72E-05	8,13E-01	6,61E+04	9,70E-06	7,06E-01	3,87E+06	1,45E-04
	24	89	1,68E-05	8,09E-01	8,87E+03	2,62E-05	5,30E-01	3,56E+04	8,53E-05
SO_4^{-2}/ For+Ac	1	92	4,14E-06	8,95E-01	154,5	4,09E-06	8,54E-01	2,69E+06	1,89E-04
	24	93	7,99E-06	8,30E-01	323,7	1,64E-06	9,66E-01	8,33E+05	6,84E-04

Tabla 4. Parámetros del circuito equivalente en recubrimientos de Cromo sobre diferentes sustratos.

Sustrato	*Tiempo (h)*	R_s(ohm /cm^2)	CPE_p ($S*s^a$)	a_p	R_p (ohm/cm^2)	CPE_{dc} ($S*s^a$)	a_{dc}	R_c (ohm/cm^2)	*Ajuste*
Fe/Ni	1	72	1,1E-05	8,0E-01	2,4E+04	2,2E-05	8,1E-01	6,9E+06	9,8E-05
	24	69	3,1E-05	7,9E-01	3,8E+03	4,0E-05	8,2E-01	2,3E+05	6,4E-03
Fe/CuNi	1	77	6,4E-06	9,1E-01	1,5E+03	1,2E-06	9,0E-01	2,9E+06	6,18E-04
	24	74	9,26E-06	8,73E-01	2,36E+04	5,60E-05	5,65E-01	2,20E+05	1,16E-04
Cu/Ni	1	90	5,1E-06	9,3E-01	3,6E+02	1,4E-10	1,1E-03	6,8E+06	5,4E-06
	24	85	3,3E-06	9,4E-01	1,2E+02	1,7E-06	9,0E-01	6,7E+06	8,1E-05
Fe/Nim	1	94	4,2E-06	9,0E-01	2,8E+03	9,3E-07	9,1E-01	8,3E+07	6,9E-04
	24	84	7,0E-06	8,7E-01	3,8E+04	1,9E-05	3,2E-01	3,7E+06	3,6E-03

El depósito obtenido a partir de Cl^-/For+Ac no presenta cambios importantes en los valores de R_p y R_c como se pudo apreciar también gráficamente en la Figura 4. De la tabla 4 se observan situaciones similares con respecto a la tendencia y a los ordenes de magnitud en los valores de los parámetros, como hecho particular se tiene el alto valor de resistencia a la corrosión dado por la película de níquel mate para el deposito en su primera hora de inmersión y a pesar de que cae en un orden de magnitud para un periodo de inmersión de 24 horas es todavía bastante alto comparado con los valores de los recubrimientos con níquel brillante, lo cual no ocurrió por ejemplo en el caso del recubrimiento con película de cobre, esto se puede explicar como el efecto que tiene la deposición de una película de metal de alta pureza como es de esperarse para un baño níquel Watts sin aditivos.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron depósitos de cromo por vía electrolítica a partir de soluciones de cromo trivalente con diferente composición, cada uno de los cuales presentó una morfología característica, debida a la interacción de los compuestos formadores de complejos y de la sal fuente de cromo en la solución, encontrando que el ion cloruro y el acetato de sodio actúan como refinadores de grano del deposito

Los depósitos de cromo obtenidos a partir de una solución que permite obtener depósitos de grano fino sobre diferentes tipos de sustrato presentan una morfología que copia la del sustrato, sin embargo la presencia de otras especies químicas en la solución causa la aparición de grietas en el depósito cuyo tamaño depende del sustrato.

Se estudio la resistencia a la corrosión de estos depósitos en solución de NaCl (30g/L), se encontró que el formador de complejos no modifica la estructura cristalina de los depósitos pero si su morfología, los depósitos de gano mas fino presentan mayor resistencia a tiempos prolongados de inmersión debido a que se presentan mas compactos.

El uso de películas de cobre o níquel modifica el mecanismo de corrosión y puede mejorar la resistencia de estas películas si se piensa en un uso industrial.

5. AGRADECIMEINTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la Red de macro Universidades de América Latina y el Caribe por facilitar el trabajo conjunto entre la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad Nacional Autónoma de México, así como a la empresa ALFACROM Ltda., por prestar sus instalaciones de laboratorio para el desarrollo de una parte de este proyecto.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] European Commission, *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics*, August 2006, pp 48-51.

[2] Suarez O. *Ingeniería e Investigación*, Vol 26 No 2, 2006, pp 75-83.

[3] Song, YB, CHIN DT. *Electrochemica Acta*, Vol 48, 2002, pp 349-356.

[4] Surviliene *et al*. *Appl. Surf. Sci.* (2007), doi:10.1016/j.apsusc.2007.01.122

[5] Boasong L *et al*. *Surface and coating technology*, 201 (2006), pp 2578-2586.

[6] Szyncarzuk J, *et al*. *Electrochimica Acta*, vol 33, No 4, 1988, pp 589-592.

[7] Szyncarzuk J, *et al*. *Electrochimica Acta*, vol 34, No 3, 1989, pp 399-403.

[8]Bernard Jhon J, Barnes Clive. *Trivalent Chromium plating bath*. En: patent specification 1488381, londres 12 oct 1977.

[9] Barclay DJ, Vigar JML. *Low concentration trivalent chromium electroplating solution and process*. En: United States Patent 4 278 512., Julio 1981.

[10] Benaben P, Tardy R. *Chromium electroplating trivalent chromium bath therefore and method of making such bath*. En: United States Patent 4 612 091. Septiembre 1986.

[11] Snyder D, Jones R. *Decorative and Functional Trivalent Chromium electroplating*. Atotech USA, *Surface Finished*, 2004, pp 215-216.

[12] Snyder D, Mandich NV. *Modern Electroplating, Electrodeposition of Chromium*. Jhon Wiley & Son Inc, 1974, Cap 7.

[13] Dini JW. *Electrodeposition, the material science of coatings and substrate*. William Andrew Inc, 1993. Cap 5,6,9.

[14] Denis AJ. *Principles and Prevention of Corrosion*. Mc Millan Publishing Company, 1992. Cap 2-5.

[15] Pletcher D. *Industrial Electrochemistry*, Chapman And Hall. New York. 1990. Cap 2-3.