

# Perspectiva general del cromado industrial: Características físicas del recubrimiento y tipos de cromado

**Enrique Julve**

*Departamento de Química. Química Física. Facultad de Ciencias.  
Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra (Barcelona)*

## RESUMEN

Los recubrimientos de cromo ocupan un importante lugar en numerosas industrias, tanto tradicionales como innovadoras. Por ello, el conocer sus propiedades físicas es esencial a la hora de entender sus actuales aplicaciones y las futuras que se puedan proponer. En este trabajo se describen prolijamente esas propiedades (estructura cristalina, densidad, punto de fusión, expansión térmica, resistividad eléctrica, dureza, brillo, etc.). Al propio tiempo, se estudian distintos tipos de cromado industrial, tanto los utilizados para el decorativo (cromo brillante, cromo negro, cromo trivalente, cromo exento de fisuras, cromo microfisurado) como el ingenieril o tecnológico (cromo duro y cromo poroso), analizando su mecanismo de deposición, los electrolitos empleados, sus condiciones de trabajo y sus principales características y aplicaciones.

## 1. INTRODUCCIÓN

El recubrimiento de cromo es único e insustituible en muchas de sus aplicaciones. Puede proporcionar un brillo, una dureza, una resistencia al desgaste y un bajo coeficiente de fricción, que ningún otro material puede

aportar. Por otra parte, cuando se le utiliza correctamente, estas propiedades tienen la gran ventaja de ser durables, por lo que a la larga y en términos de vida de servicio, este recubrimiento resulta ser económicamente barato y muy rentable.

Por todo ello, este recubrimiento, junto con el de níquel al que va unido en muchas aplicaciones, es uno de los más representativos de la industria galvanotécnica, a pesar de que su uso se vio parcialmente desplazado años atrás por algunos recubrimientos de tipo orgánico (plásticos y pintura). Hoy en día los recubrimientos de cromo vuelven a ser utilizados en muchas de sus clásicas aplicaciones decorativas y especialmente en la industria de la automoción (automóviles, camiones y motocicletas).

## 2. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Las propiedades físicas del cromo electrodepositado, en comparación con el cromo preparado térmicamente (en masa) se dan, resumidas, en la Tabla I.



Enrique Julve

Otras propiedades no incluidas en esta tabla, que veremos más adelante, son precisamente las que hacen a este metal tan valioso como recubrimiento industrial.

Mirando esa tabla observamos que el cromo es un metal de estructura cristalina "cúbica centrada en el cuerpo". Ahora bien, cuando se electrodeposita a partir de un baño electrolítico común, lo hace como una

combinación de cromo normal de estructura "cúbica centrada en el cuerpo" y un hidruro de cromo ( $\text{CrH}_2$  a  $\text{CrH}$ ) de estructura "hexagonal compacta" y estructura "cúbica centrada en la cara". Las dos formas correspondientes al hidruro de cromo son inestables y empiezan a transformarse (aunque no completamente) a la forma cristalina "cúbica centrada en el cuerpo" durante la electrodeposición, continuando varios días después de ser electrodepositado. Cuando el cromo se hornea después de la deposición, la transformación es rápida y se completa durante el tiempo de horneado. La liberación de hidrógeno en esta transformación o bien escapa o bien es captado en la estructura cristalina y en las áreas limitantes. Des-

**TABLA I. Propiedades del cromo electrodepositado en comparación con el cromo térmico (en masa)**

PROPIEDAD	CROMO OBTENIDO TÉRMICAMENTE	CROMO ELECTRODEPOSITADO
Estructura cristalina	Cúbica centrada en el cuerpo	Cúbica centrada en el cuerpo Hexagonal compacta Cúbica centrada en la cara
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> ) (a 20°C)	7,19	6,90 - 7,21
Punto de fusión (°C)	1.875	1.865 - 1.900
Expansión térmica (°C) (a 20-100°C)	6,2 x 10 <sup>-6</sup>	6,8 x 10 <sup>-6</sup>
Resistencia eléctrica (microhm.cm)	12,9	50 - 60 (templado) 13

pués de la transformación existirán áreas vacantes en el recubrimiento de cromo, especialmente en la estructura "hexagonal compacta", debido a las diferencias de volumen entre los cristales. El hidrógeno ocluido, los hidruros no transformados y el camino seguido en las etapas de nucleación y crecimiento del recubrimiento son los responsables de la tendencia del mismo a agrietarse. Por lo tanto, todos los recubrimientos de cromo, excepto los muy delgados (con espesores inferiores a 0,6µm) manifestarán tendencia a agrietarse.

Aparte de las propiedades físicas citadas, los recubrimientos de cromo poseen unas características que han contribuido a su amplia utilización industrial, características que vamos a estudiar seguidamente: brillo, dureza, fricción, fatiga, resistencia a la corrosión y fragilidad por hidrógeno.

### 2.1. Brillo

El recubrimiento de cromo, en el intervalo de longitudes de onda correspondientes a la luz visible (4.000 a 7.000 Å), refleja la luz en una cuantía de 60 a 75%. Los mismos valores, aproximadamente, se obtienen para

el intervalo correspondiente a la luz ultravioleta y algo más altos para el intervalo correspondiente a la luz infrarroja. En la particularidad de este recubrimiento de mantener su brillo durante un largo período de tiempo y en la mayor parte de ambientes naturales, salvo los extremadamente agresivos, reside una de las principales aplicaciones industriales del mismo.

### 2.2. Dureza

El recubrimiento de cromo es extremadamente duro, correspondiéndole un valor medio de dureza Vickers de 600 HV (entre un valor mínimo de 300 HV y un valor máximo de 1.200 HV) y un valor medio de dureza Knoop de 650 (entre un valor mínimo de 300 y un valor máximo de 1.000). Estas variaciones en el valor de la dureza medida se deben a dos causas: a la dificultad que entraña esta determinación y a la variación inherente al propio proceso de la electrodeposición, afectada por el aumento de temperatura en el mismo (300 HV con temperaturas muy altas y 900 HV con temperatura ambiente), que incide en la formación de una estructura cristalina "cúbica cen-

trada en el cuerpo", en una menor absorción de hidrógeno y en una menor capacidad de formación de hidruros de cromo.

### 2.3. Fricción

El recubrimiento de cromo posee un coeficiente estático de fricción de 0,14 y un coeficiente deslizante de fricción de 0,12 cuando se ha depositado sobre un sustrato intermedio y unos valores de 0,17(estático) y 0,16 (deslizante) cuando se ha depositado directamente sobre el metal-base acero.

Estos coeficientes de fricción son bastante más bajos que los correspondientes a acero sobre acero (0,3 para el estático y 0,2 para el deslizante) o a los de cualquier otro metal; de ahí la utilización del recubrimiento de cromo, aprovechando al propio tiempo su capacidad de retención de lubricantes, en fundas, manguitos y pistones de motores.

### 2.4. Fatiga

Respecto al efecto que la operación del cromado ejerce sobre las propiedades de fatiga del sustrato, cabe indicar que, en una gran parte de casos, los límites de fatiga disminuyen con motivo de esta operación debido a una serie causas relacionadas, unas, con la adición de la tensión interna del cromo a la tensión interna de la pieza y relacionadas, otras, con la existencia de microfisuras en el electrodepósito de cromo.

### 2.5. Resistencia a la corrosión

El recubrimiento de cromo es muy resistente al velado por parte de los agentes corrosivos atmosféricos, debido a que sobre su superficie, al ser expuesto inmediatamente al aire o in-

***El recubrimiento de cromo, en el intervalo de longitudes de onda correspondientes a la luz visible (4.000 a 7.000 Å), refleja la luz en una cuantía de 60 a 75%.***

***Si la capa de cromo no posee suficiente espesor, al ser de naturaleza microfisurada, el agente corrosivo puede alcanzar al substrato a proteger.***

cluso durante la operación del cromado, se forma una película delgada de óxido, que previene el posterior ataque del medio ambiente. Por el contrario, este recubrimiento de cromo es vulnerable al ataque de ácidos minerales y de soluciones reductoras, en general, aunque es capaz de resistir el ataque del ácido nítrico concentrado y del agua regia.

Si la capa de cromo no posee suficiente espesor, al ser de naturaleza microfisurada, el agente corrosivo puede alcanzar al substrato a proteger. Por este motivo esta capa debe tener un espesor bastante grande, a menos de que ese recubrimiento de cromo se deposite sobre una capa intermedia de níquel mate o brillante, en cuyo caso para la protección del substrato no se precisa tan gran espesor de cromo.

Cuando no se requiere como condición indispensable la protección del substrato contra la corrosión, la capa de cromo puede ser muy delgada.

**2.6. Fragilidad por hidrógeno**

Cuando el cromo se deposita sobre acero de muy alta resistencia, este recubrimiento está sujeto a los mismos problemas de fragilización por hidrógeno que cualquier acero de alta resistencia. Por tanto, en este caso será necesario para uso ingenieril someter la pieza cromada a un tratamiento térmico en horno o estufa a la temperatura de 180 a 200 °C durante varias horas (de 6 a 12 horas) o a 230 – 250 °C durante 5 horas.

De la consideración de las particularidades y propiedades precedentemente citadas proviene la utilización industrial del recubrimiento de cromo en cualquiera de los diferentes aspectos en que se ha empleado, utilizaciones que vamos a ver a continuación.

**3. TIPOS DE CROMADO**

El cromado puede diferenciarse en dos grandes tipos: el **cromado decorativo** y el **cromado ingenieril o tecnológico**.

En general, ambos tipos de recubrimientos se obtienen a partir de electrólitos (baños) de formulación semejante y de condiciones operatorias parecidas, por lo que existe gran similitud entre ambos tipos de cromado.

**3.1. Cromado decorativo**

En el cromado decorativo la principal función del recubrimiento es la de proporcionar una película resistente al velado (es decir, perpetuamente brillante) a una base de níquel o de cobre-níquel, depositada sobre un

substrato metálico o no metálico. Al propio tiempo, un recubrimiento de cromo puede proporcionar una excelente película resistente a la corrosión cuando se le deposita directamente y con el apropiado espesor sobre acero inoxidable, sobre níquel-plata o sobre metal Monel.

**3.1.1. Cromado a partir de cromo hexavalente**

El electrólito (baño) tradicionalmente utilizado para la obtención de recubrimientos de cromo ha sido el formulado a partir del denominado ácido crómico (CrO<sub>3</sub>), en el que el ion metálico está en forma de Cr<sup>6+</sup> (hexavalente) y al que se añade, como catalizador, ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sin cuya adición no se obtendría el electrodepósito de este metal.

**TABLA II. Formulaciones del electrólito de cromo hexavalente y condiciones de trabajo**

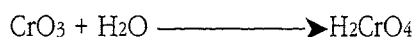
COMPUESTOS	CONCENTRACIONES (g.l <sup>-1</sup> )		
	1	2	3
Ácido crómico (CrO <sub>3</sub> )	245	400	300
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2,5	4,0	3,0
<b>PARÁMETRO</b>	<b>VALOR</b>		
Temperatura (°C)	45	35-38	45
Densidad de corrientes (A.dm <sup>-2</sup> )	15	10	15

**TABLA III. Formulaciones del electrólito de cromo hexavalente autorregulable y condiciones de trabajo**

COMPUESTOS	CONCENTRACIONES (g.l <sup>-1</sup> )	
	1	2
Ácido crómico (CrO <sub>3</sub> )	150	200
Ión sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	1,2	1,5
Ión fluoruro (F)	0,6	0,83
<b>PARÁMETRO</b>	<b>VALOR</b>	
Temperatura (°C)	43-44	54-55
Densidad de corrientes (A.dm <sup>-2</sup> )	23-40	30-45

**De entre las diferentes teorías propuestas por diferentes investigadores para explicar el mecanismo de la electrodeposición del cromo a partir de los electrolitos de cromo hexavalente, hoy en día las más admitidas son las dos siguientes: "la teoría de la reducción directa del cromo hexavalente" y "la teoría de la reducción por etapas del cromo hexavalente".**

El óxido de cromo(VI) reacciona con agua y forma el ácido crómico:



Como el medio es ácido, en realidad el ácido crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) existirá en forma de ion dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Algunas formulaciones clásicas de electrolitos(baños) de cromo hexavalente, en que la relación  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  es de 100:1, se dan en la tabla II.

La formulación 1 se suele utilizar cuando se desea una mayor velocidad de deposición.

La formulación 2 se utiliza cuando se precisa una conductividad mayor o un mejor poder de cubrición en piezas de formas complejas.

La formulación 3 se suele adoptar para cromar artículos de formas regulares no complicadas ni en dimensiones ni en peso.

El rendimiento catódico, en todos los casos, suele oscilar entre el 8 y el 15 %.

En algunas formulaciones, el catalizador sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) se ha sustituido por el ion fluoruro ( $\text{F}^-$ ), el ion fluosilicato ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) o el ion fluoborato ( $\text{BF}_4^-$ ), introducidos generalmente como sales potásicas.

Con objeto de simplificar el control analítico de la relación  $\text{CrO}_3/\text{catalizador}$  en estos electrolitos (baños) se han introducido los denominados "baños autoregulables", los cuales contienen el ion fluoruro (introducido como  $\text{KF}$ ) además del ion sulfato (introducido como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o el ion fluosilicato (introducido como  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ). También se han utilizado para ejercer esta función el fluosilicato magnésico ( $\text{MgSiF}_6$ ), el sulfato de estroncio ( $\text{SrSO}_4$ ), una mezcla de sulfato de estroncio y fluosilicato potásico y, más

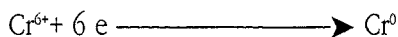
recientemente, una mezcla de ácido succínico ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ) y sulfato de estroncio

En la tabla III se dan dos formulaciones clásicas de este tipo de baños de cromo utilizando ion fluoruro, así como las condiciones operatorias de los mismos.

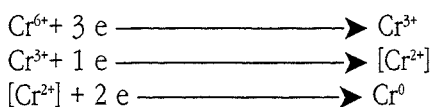
**3.1.1.1. Mecanismo de la electrodeposición del cromo hexavalente**

De entre las diferentes teorías propuestas por diferentes investigadores para explicar el mecanismo de la electrodeposición del cromo a partir de los electrolitos de cromo hexavalente, hoy en día las más admitidas son las dos siguientes: "la teoría de la reducción directa del cromo hexavalente" y "la teoría de la reducción por etapas del cromo hexavalente".

En la "teoría de la reducción directa"<sup>3</sup> se postula que la reducción del cromo (VI) a cromo metal se realiza en una sola etapa:



En la "teoría de la reducción por etapas"<sup>4,6</sup> se postula que la reducción del cromo (VI) a cromo metal se realiza a través de dos etapas intermedias en que aparecen el cromo (III) y el intermediario cromo (II):



No está totalmente dilucidado cual de estas dos teorías es absolutamente cierta. Ello es debido a los siguientes hechos:

(a)- La forma de las curvas de polarización (que nos sirven para inter-

pretar las reacciones de electrodo) para los iones  $\text{Cr}^{6+}$  es bastante compleja comparada con la que se obtiene para otro tipo de iones.

- (b)- La estructura de la película catódica de cromato que se forma es muy compleja.
- (c)- El mecanismo de aceleración de la electrodeposición de cromo por los iones sulfato u otro catalizador es difícil de elucidar.
- (d)- Los electrolitos (baños) utilizados para la deposición del cromo (VI) son oxidantes y tienden a disolver la película catódica cromática, dificultando el análisis.

Algunos autores<sup>7</sup> propusieron un mecanismo, de varias etapas, basado en la reducción del anion dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) (forma de existencia del  $\text{Cr}^{6+}$  en los electrolitos acuosos ácidos) a cromo metal a través de la formación, como intermediaria, de una película catódica de óxido de cromo de menor valencia (película cromática). En este mecanismo, los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{F}^-$  controlan la creación de la citada película catódica cromática, retardando su formación, ejerciendo al propio tiempo una acción catalítica que acelera la reducción de los iones cromo a cromo metal.

**3.1.1.2. Formación de cromo trivalente en la electrodeposición**

Al propio tiempo que la reducción (por el camino que fuere) del cromo(VI) a cromo metal, hay que tener en cuenta otro factor importante en la electrodeposición de cromo. Este factor es el "envejecimiento" del mismo, es decir, la formación de cromo trivalente.

Sabemos que para que se produzca un buen electrodepósito de cromo es

**TABLA IV. Formulaciones del electrolito de cromo negro y condiciones de trabajo**

COMPUESTOS	CONCENTRACIONES (g.l <sup>-1</sup> )		
	1	2	3
Ácido crómico (CrO <sub>3</sub> )	250-300	300	250
Cromo trivalente (Cr <sup>3+</sup> )	—	10	—
Ácido acético (CH <sub>3</sub> -COOH)	200	—	—
Ácido de bario (Ba(CH <sub>3</sub> -COO) <sub>2</sub> )	7,5	—	—
Ácido fluosilícico (H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> )	—	—	0,25

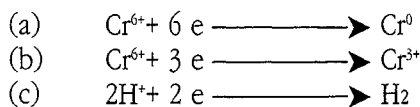
PARÁMETRO	VALOR		
Temperatura (°C)	32-45	25-27	30-35
Densidad de corrientes (A.dm <sup>2</sup> )	4-10	15-30	15-45

menester "entrenar" el baño recién preparado, es decir, hacerlo "trabajar" durante un cierto período de tiempo, con objeto de que se forme cromo (III) en el mismo.

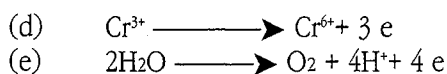
Algunos autores<sup>8</sup> indican que para que se produzca una buena deposición de cromo es necesario que exista una concentración de Cr<sup>3+</sup> del orden de 1 a 5 g.l<sup>-1</sup>, mientras que otros autores<sup>9,10</sup> aumentan esta concentración hasta 7,5 g.l<sup>-1</sup> e incluso hasta 15 g.l<sup>-1</sup>.

Vamos a ver cómo se forma este cromo (III) en el electrolito (baño) en funcionamiento.

En el cátodo tienen lugar las siguientes reacciones de reducción simplificadas (pues, como hemos dicho, la reducción de Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>0</sup> tiene lugar a través de la formación de un complejo):



En el ánodo se producen estas otras reacciones de oxidación:



El propósito del "envejecimiento" es fomentar la reacción (b) y retrasar la reacción (d), lo que se consigue conservando un área catódica grande en relación con la anódica durante el proceso electrolítico de "envejecimiento", que suele durar unas 24 horas, consiguiéndose una concentración

de cromo (III) en el electrolito (baño) de unos 2 g.l<sup>-1</sup> cuando se aplica la apropiada densidad de corriente a una cierta relación ánodo-cátodo.

Una vez obtenida la concentración de cromo (III) necesaria, el electrolito debe trabajar en las condiciones precisas para que esa concentración permanezca lo más constante posible, ya que una concentración excesiva daría lugar a un aumento de la resistencia del baño. Hay que evitar que esa concentración sea superior a 20 g.l<sup>-1</sup> ya que entonces se produce una disminución notable de la dureza del cromo electrodepositado.

### 3.1.2. Cromado negro

Los recubrimientos de cromo negro, además de ser utilizados en equi-

pos militares por su capacidad antireflejante, se han empleado en otros menesteres aprovechando su atractiva apariencia, en contraste con la habitual blanca azulada propia de los recubrimientos clásicos de cromo brillante.

El recubrimiento de cromo negro contiene una buena proporción de óxido, lo que explica su excelente resistencia a la corrosión, otra de sus utilidades, resistencia que se mejora mediante el posterior tratamiento con aceites y ceras, necesario, por otra parte, para uniformizar el color negro del electrodeposito<sup>11-13</sup>.

Formulaciones típicas de electrolitos para la deposición de cromo negro se dan en la tabla IV.

En algunas de las formulaciones indicadas en esa tabla, además de los compuestos citados se suele añadir sales de cobalto (II) para conferir un color más oscuro al recubrimiento de cromo.

Por otra parte, hay que indicar que estos electrolitos (baños) deben estar exentos de ion sulfato, utilizando, si es preciso, carbonato de bario para eliminarlo cuando en ese electrolito no exista una sal de bario soluble (como acetato de bario).

El poder de cubrición de estos electrolitos es semejante al de un electrolito de cromo (VI) brillante clásico. El recubrimiento de cromo negro ob-

**TABLA V. Formulaciones del electrolito de cromo trivalente y condiciones de trabajo**

COMPUESTOS	CONCENTRACIONES (g.l <sup>-1</sup> )				
	1	2	3	4	5
Sulfato de cromo (Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> crist.)	138	—	—	100	120
Cloruro de cromo (CrCl <sub>3</sub> crist.)	—	300	106	—	—
Cloruro potásico (KCl) o sódico	76	36	75	75	—
Cloruro amónico (NH <sub>4</sub> Cl)	54	26	—	90	30
Ácido bórico (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	40	2	40	50	40
Fluoruro sódico (NaF)	—	—	—	—	10-20
Formiato potásico (HCOOK) o crómico	30-80	—	53	60	—
Dimetil-formamida	—	350-400	—	—	—
Humectante	0,2	—	0,2	0,2	0,2

PARÁMETRO	VALOR				
pH	2,6-2,8	1,1-1,3	2,5-3,6	1,3-5	1,5-4,0
Temperatura (°C)	23-28	20-30	20-25	20-40	25
Densidad de corrientes (A.dm <sup>2</sup> )	3-12	10-15	10-15	10-15	5-15

tenido a partir de estos baños suele contener un 75% de cromo y un 25% de óxidos de cromo.

### 3.1.3. Cromado a partir de cromo trivalente

El cromado a partir de electrólitos (baños) conteniendo cromo trivalente se introdujo primordialmente por motivos ecológicos y con el fin de cumplir con las regulaciones medioambientales, que limitan drásticamente el uso de los compuestos de cromo (VI), considerados cancerígenos.

Por otra parte, el tratamiento de las aguas residuales procedentes de estos electrólitos de cromo (III) no es tan complejo como el que se debe realizar con los efluentes de cromo (VI), ya que no es menester realizar la reducción del cromo (VI) a cromo (III) durante el tratamiento. Solo se precisa la precipitación del cromo (III) al estado de hidróxido. Y, al propio tiempo, la concentración de cromo en estos electrólitos es mucho menor que en los electrólitos de cromo (VI), lo que implica un menor coste de ese tratamiento.

El recubrimiento de cromo obtenido a partir de estos electrólitos suele ser microporoso y, por tanto, con menos tensiones internas que el recubrimiento de cromo convencional, lo que hace que posea una mayor resistencia a la corrosión ambiental.

Otra ventaja de este tipo de electrólito reside en su mayor rendimiento de corriente catódica (40%), mayor velocidad de deposición (ya que la deposición se produce desde un estado de valencia menor) y mejor poder de penetración y cubrición. Además, la interrupción de corriente no afecta al recubrimiento de cromo, permitiendo, por tanto, proseguir el cromado de la pieza y favoreciendo la productividad del proceso<sup>11,12</sup>.

Junto a estas evidentes ventajas, este tipo de baños posee los siguientes inconvenientes:

(a) espesor de recubrimiento limitado a unos 20-25  $\mu\text{m}$  (a diferencia del cromado con electrólitos de cromo (VI) que permiten alcanzar los 100  $\mu\text{m}$ ),

**TABLA VI. Formulaciones correspondientes a dos electrólitos de cromado sin fisuras y condiciones de trabajo**

COMPUESTOS	CONCENTRACIONES (g.l <sup>-1</sup> )	
	1	2
Ácido crómico (CrO <sub>3</sub> )	500	450
Ión sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	3,5	2,5
Ión fluosilicato (SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> )	—	1
<b>PARÁMETRO</b>	<b>VALOR</b>	
Temperatura (°C)	50	45
Densidad de corrientes (A.dm <sup>2</sup> )	25	20

- (b) recubrimiento de color algo más oscuro,  
 (c) coste inicialmente mayor del electrólito,  
 (d) sensibilidad acusada del baño a la presencia de impurezas, especialmente a la de cromo (VI) (que afecta al rendimiento del baño y al espesor del recubrimiento obtenido), y  
 (e) escrupuloso cuidado de la concentración de cromo (III) en el electrólito, con el consiguiente control analítico continuado de ese baño.

El balance de ventajas e inconvenientes condicionará el desarrollo futuro de estos electrólitos y su adopción por parte de los usuarios.

Para depositar recubrimientos de cromo a partir de cromo trivalente se han utilizado electrólitos acuosos y electrólitos basados en disolventes orgánicos y agua. Entre las sales de cromo más usadas cabe destacar al cloruro de cromo y al sulfato de cromo, que se añaden conjuntamente con agentes complejantes (como sales de amonio o ácido glicocólico), tensioactivos y agentes conductores de corriente (como cloruros o bromuros).

De entre los disolventes orgánicos más utilizados cabe destacar a los formiatos y a la dimetilformamida. En estos electrólitos (baños) la concentración de cromo (III) suele oscilar entre 20 y 22 g.l<sup>-1</sup>.

En la tabla V se indican algunas formulaciones típicas de esta clase de baños y las condiciones de funcionamiento<sup>11,14-16</sup>.

**TABLA VII. Formulaciones correspondientes a un electrólito utilizado para el cromado microfisurado y condiciones de trabajo**

COMPUESTOS	CONCENTRACIONES (g.l <sup>-1</sup> )
	1
Ácido crómico (CrO <sub>3</sub> )	175
Ión sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,35
Ión fluosilicato (SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> )	3
<b>PARÁMETRO</b>	<b>VALOR</b>
Temperatura (°C)	45
Densidad de corrientes (A.dm <sup>2</sup> )	16

### 3.1.4. Cromado sin fisuras

Los recubrimientos de cromo "sin fisuras" se electrodepositan a partir de electrólitos de cromo hexavalente de mayor concentración que los habituales utilizados en el cromado decorativo, ya que ello favorece la disminución de las tensiones Y, consecuentemente, la de las fisuras para un determinado espesor de recubrimiento. Sin embargo, este tipo de electrodeposiciones posee bastante dureza y, al ser más gruesos que los electrodeposiciones de cromo decorativo, tienen mayor tendencia que éstos a cuartearse durante su ensamblaje o en servicio, cuando los componentes a los que van unidos están sometidos a flexión o deformación. Por este motivo, estos recubrimientos no han alcanzado en el campo decorativo la popularidad que al principio de su introducción se les auguró. Estos recubrimientos, sin embargo, son muy útiles para compo-

mentes rígidos, ya que confieren una gran protección a la capa intermedia de níquel y al metal-base subsiguiente<sup>11</sup>.

En los electrolitos usados para depositar este tipo de recubrimiento se utilizan como catalizadores ion sulfato, combinación sulfato-fluoruro o ion fluosilicato, en concentraciones inferiores a las de los baños clásicos empleados para la deposición de cromo decorativo. En cambio, la temperatura de trabajo de estos electrolitos es algo mayor que la correspondiente a los baños clásicos y el color de los recubrimientos es bastante más azulado.

En la tabla VI se dan varias formulaciones correspondientes a este tipo de electrolitos y sus condiciones de funcionamiento.

### 3.1.5. Cromado microfisurado

Esta clase de electrodepósitos de cromo, de un espesor aproximado de 1 µm, se obtiene a partir de baños diluidos de cromo llevando como catalizador iones sulfato-fluoruro o fluosilicato.

Estos recubrimientos están constituidos por una red continua y uniforme de fisuras, que otorgan una excelente protección al metal-base sobre el que se depositan conjuntamente con una capa intermedia de níquel. En este sistema cromo-níquel, el agente corrosivo ataca al níquel en toda su superficie, en vez de hacerlo en puntos localizados y, al extender la corrosión homogéneamente en una gran área, disminuye considerablemente la densidad de corriente anódica, consiguiéndose con ello que la capa de níquel no sea penetrada puntualmente y proteja eficazmente al metal-base<sup>11</sup>.

En este tipo de recubrimientos de cromo es esencial que se realice un exquisito control del número de microfisuras, que debe estar comprendido entre 25 a 80 por mm, lo que exige un exquisito control de las condiciones de trabajo del electrolito.

En la tabla VII se da una formulación correspondiente a este tipo de electrolitos junto con sus condiciones operatorias.

## 3.2. Cromado ingenieril (tecnológico)

En este caso el recubrimiento no se utiliza con el fin de conferir brillo al objeto sobre el cual se deposita, sino para un fin de responsabilidad en su vida de servicio

### 3.2.1. Cromado duro

Al cromado utilizado para fines tecnológicos se le suele llamar "cromado duro", aunque más propiamente se le podría llamar "cromado de espesor". En efecto, para que un recubrimiento de cromo sea verdaderamente "duro" es menester que el espesor del recubrimiento sea de, al menos, 4-6 µm.

El cromo duro así obtenido es denso, posee un coeficiente de fricción más bajo que cualquier otro metal y posee, al propio tiempo, una buena resistencia a la corrosión.

El cromo duro posee muchas aplicaciones industriales. De entre ellas cabe citar a las siguientes<sup>12</sup>:

(a)- En la industria aeronáutica el cromado duro es utilizado por su gran resistencia al calor y al desgaste. Cuando se trata de motores a pistón se usa para recuperar cigüeñales, árboles de transmisión, árboles de levas, etc., depositándose un espesor de recubrimiento de hasta 500 µm. Cuando en aeronáutica se usa sobre piezas nuevas, el espesor requerido es mucho menor, oscilando entre un amplio margen (entre 15 a 380 µm).

(b)- En la industria de calibres. Aquí el espesor del recubrimiento es muy pequeño, soliendo estar comprendido entre 4 a 6 µm.

(c)- En la industria de moldes de plástico. Cuando se trata de moldes pequeños el espesor de cromo depositado suele ser de entre 7,5 a 13 µm, cuando los moldes son de tamaño mediano el espesor oscila entre 13 a 18 µm y cuando los moldes son de tamaño grande el espesor aplicado puede alcanzar los 26 µm.

(d)- En la industria de las herramientas de corte. En este caso, a fin de que el borde cortante de la herramienta no sea roto el espesor debe ser pequeño: entre 1,3 a 2,5 µm.

(e)- En la industria de motores de cualquier tipo y tamaño. En la actualidad, como proceso habitual standard para la conservación de motores diesel se suele aplicar un recubrimiento de cromo duro de hasta 2.900 µm. En algunos casos, se combina con primer recubrimiento de níquel, sobre el que después se deposita entre 125 a 2.500 µm de cromo según los casos.

(f)- En algunas industrias de útiles domésticos y de materiales blandos diversos.

(g)- En piezas y mecanismos donde se desea aprovechar la particularidad de los recubrimientos de cromo duro de suprimir las vibraciones, como en los asientos de coji-

**TABLA VIII. Formulaciones correspondientes a tres electrolitos de cromado duro y condiciones de trabajo**

COMPUESTOS	CONCENTRACIONES (g.l <sup>-1</sup> )		
	clásico	alto rendimiento	autorregulable
Ácido crómico (CrO <sub>3</sub> )	250	300	200
Ión sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	2,5	1,5	0,8
Ión fluosilicato (SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> )	—	4	3
Sulfato de estroncio (SrSO <sub>4</sub> )	—	—	6
Ión Potasio (como K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> )	—	—	6
<b>PARÁMETRO</b>	<b>VALOR</b>		
Temperatura (°C)	55	55	55
Densidad de corrientes (A.dm <sup>2</sup> )	50	50	50



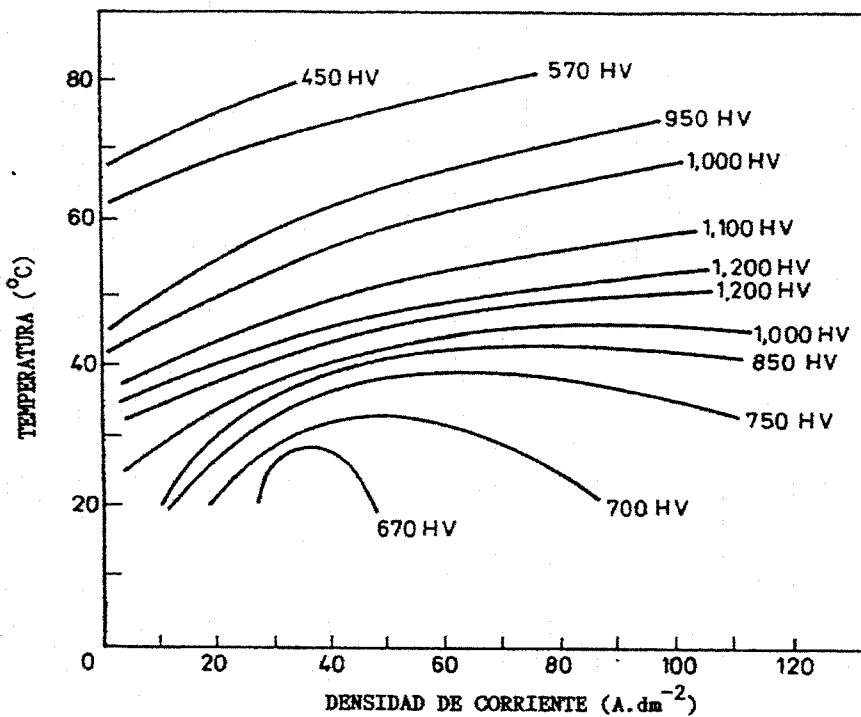


Figura 1. Valores de dureza (Vickers) en función de la temperatura y de la densidad de corrientes aplicadas.

nete que deben operar en condiciones críticas exentas de vibraciones.

Los electrolitos (baños) utilizados para obtener este tipo de recubrimientos son muy similares a los empleados para el cromado decorativo, ya sean de cromo hexavalente o de cromo trivalente. La diferencia con respecto a ellos reside en que aquí las disoluciones usadas son menos concentradas en iones cromo, oscilando entre 150 a 300 g·l<sup>-1</sup>.

Cuando se desea un rendimiento de corriente mayor que el habitual se acostumbra a añadir a esos baños iones fluoruro.

En el cromado duro, por otra parte, las temperaturas y las densidades de corriente suelen ser mayores que las empleadas en el cromado decorativo, entre 45-50 °C y hasta 80 A·dm<sup>-2</sup>.

Es necesario utilizar temperaturas más altas para prevenir el "quemado" y la formación de recubrimientos rugosos, que se producirían como consecuencia de la alta velocidad de deposición alcanzada al trabajar con

densidades de corriente tan grandes.

En la tabla VIII se dan tres formulaciones diferentes correspondientes a baños de cromado duro y sus condiciones de trabajo<sup>11,12,14,15</sup>.

Con objeto de conseguir la máxima dureza posible es menester aplicar unos determinados valores de temperatura y densidad de corriente, valores que para cada valor de dureza se indican en la figura 1.

Por otra parte, los valores óptimos de temperatura a utilizar (para un electrolito conteniendo 250 g·l<sup>-1</sup> de

**TABLA IX. Temperaturas a aplicar para cada densidad de corriente para obtener la máxima dureza con un baño de cromar constituido por 250 g·l<sup>-1</sup> de CrO<sub>3</sub> y una relación CrO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 100:1**

TEMPERATURA (°C)	DENSIDAD DE CORRIENTE (A.dm <sup>-2</sup> )
48-50	22
50-54	33
50-55	44
55-56	66

ácido crómico y con una relación CrO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 100:1) en relación con las densidades de corriente empleadas para obtener recubrimientos de cromo más duros y, a la vez más brillantes, se exponen en la tabla IX.

El uso de iones del tipo fluoruro aumenta la velocidad de deposición del recubrimiento de cromo.

Cuando para cromar se aplican densidades de corriente muy altas, necesarias por otra parte para obtener recubrimientos de gran espesor, es menester proveer de un dispositivo de refrigeración a la cuba conteniendo el electrolito, debido a las altas temperaturas que se alcanzan en el mismo.

### 3.2.2. Cromado poroso

El cromado poroso cabe considerarlo como un cromado duro, de unos 100 μm de espesor o más, concebido especialmente para aguantar agarrotamientos o impedimentos superficiales en sus aplicaciones y para dar mejores cualidades de lubricación a las piezas sobre las que se deposita este recubrimiento.

El cromo poroso alcanzó una gran importancia durante la Segunda Guerra mundial, allá por los años cuarenta, cuando se utilizó en segmentos de pistón y cilindros de aeronaves y en motores diesel. Se aplicó tanto en la recuperación de cilindros gastados como en equipos originales.

El cromo poroso es esencial siempre que se requieren condiciones de lubricación límite o cuando sea necesario asegurar el adecuado asentamiento de las piezas funcionales de una maquinaria<sup>12</sup>.

Se utilizan, principalmente, tres tipos de cromado poroso. Uno de ellos, conocido como tipo "mecánico", se obtiene depositando cromo duro sobre una base metálica áspera, grabada o rugosa. Los otros dos tipos, conocidos como tipo "agujero" y tipo "canal", se obtienen mediante ataque mecánico o electroquímico del recubrimiento de cromo previamente electrodepositado.

En estos dos últimos tipos, la porosidad se logra mediante ataque



del recubrimiento de cromo, obtenido a partir de un electrolito (baño) adecuado (con una relación  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  específica) y operando con unas condiciones determinadas según se quiera conseguir una porosidad de tipo "agujero" o de tipo canal.

Para conseguir una porosidad de tipo "agujero" el recubrimiento de cromo se obtendrá a partir de un electrolito de cromo hexavalente en que la relación  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  es de 100:1 y operando a una temperatura de 50 °C y con una densidad de corriente de 45-60  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ .

Para conseguir una porosidad de tipo "canal" el recubrimiento de cromo se obtendrá a partir de un electrolito

de cromo hexavalente en que la relación  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  es de 115:1 y operando a una temperatura de 50 °C y con una densidad de corriente de 45-60  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ .

Para conseguir un control mejor del baño, una mayor velocidad de deposición y una mayor dureza del recubrimiento de cromo, se pueden emplear también los baños de alta velocidad y los baños autoregulables.

Con respecto al ataque del recubrimiento de cromo a realizar para abrir agujeros o canales, cabe indicar que el procedimiento más empleado es el electroquímico, consistente en un tratamiento anódico en una disolución de ácido crómico, variando el ataque

según sea el uso al que la pieza cromada se destina.

Una vez se ha obtenido el cromo poroso, habitualmente se le somete a una posterior operación de acabado final, consistente en un afilado, esmerilado o pulido, en cuyo tratamiento se elimina hasta unos 25  $\mu\text{m}$  de recubrimiento.

En algunas aplicaciones, por ejemplo en el cromado de cilindros para aeronaves, después de esta operación de afilado o pulido es necesario proceder a la separación de las finas partículas de cromo o de material abrasivo que impregnan la superficie de la pieza cromada, para cuyo fin se suele utilizar el procedimiento de limpieza por chorro de vapor. **AQ**

## REFERENCIAS

1. E. Groshart, *Metal Finishing*, 85, nº 4, 61 (1987).
2. K. Nishimura, H. Fukushima, T. Akiyama y K. Higashi, *Metal Finishing*, 85, nº 3, 45 (1987).
3. F. Ogbum y A. Brenner, *J. Electrochem., Soc.*, 96, 347 (1949).
4. A. Snavely, *Trans. Electrochem. Soc.*, 92, 537 (1947).
5. D. Reinkowski y C. A. Knorr, *Z. Elektrochem.*, 58, 709 (1954).
6. H. Gerischer y M. Kappel, *Z. Elektrochem.*, 61, 463 (1957).
7. H. Fukushima y K. Higashi, *J. Metal Finish. Soc of Japan*, 29, 627 (1978).
8. J. A. Cooper, *Trans. Inst. Metal Finishing*, Feb., 151 (1985).
9. D. Greenwood, "Hard Chromium Plating", 2a Ed., Robert Draper Ltd., Teddington (1971).
10. J. A. Von Fraunhofer, "Basic Metal Finishing", Paul Elek (Scientific Books) (1976).
11. J. K. Dennis y T. E. Such, "Nickel and Chromium Plating", Newnes-Butterworths, London (1972).
12. *Metal Finishing Guidebook and Directory*, Metals and Plastics Publ., N. J. (1976).
13. M. S. Abdo y T. Al-Sahhaf, *Plating*, 75, nº 6, 108 (1988).
14. J. I. Duffy, *Plating*, 74, nº 6, 90 (1987).
15. J. I. Duffy, "Electroplating Technology", Noyes Data Corp., N. J. (1981).
16. M. Takaya, M. Matsunaga y T. Otaka, *Plating*, 74, nº 6, 90 (1987).