

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

Colegio de Ciencias e Ingeniería

Relaciones Proceso, Microestructura, Propiedades del Cromado Duro a

Escala de Laboratorio

Juan David Ordóñez Barriga

Alfredo Valarezo, PhD., Director de Tesis

Tesis de Grado presentada como requisito
para la obtención del título de Ingeniero Mecánico

Quito, noviembre de 2014

Universidad San Francisco De Quito

Colegio de Ciencias e Ingeniería

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

Relaciones Proceso, Microestructura, Propiedades del Cromado Duro a Escala de

Laboratorio

Juan David Ordóñez Barriga

Alfredo Valarezo, PhD.
Director de Tesis y Director
de Ingeniería Mecánica

Lorena Bejarano, MSc.
Miembro del Comité de Tesis

Edison Bonifaz, PhD.
Miembro del Comité de Tesis

Ximena M. Córdova, PhD.
Decana de la Escuela de Ingeniería
Colegio de Ciencias e Ingeniería

Quito, noviembre de 2014

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

Juan David Ordóñez Barriga

C. I.: 1715494256

Fecha: Quito, noviembre de 2014

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolla el proceso de cromado duro sobre probetas de acero AISI A36. El trabajo incluye el desarrollo del proceso de cromo duro a nivel de laboratorio para brindar un procedimiento simplificado en la aplicación industrial. La electro-deposición es el principio fundamental de depósito del cromo duro, ya que, mediante la aplicación de un diferencial de potencial eléctrico, sobre el acero A36 sumergido en un baño electrolítico de ácido crómico, se deposita una capa de cromo entre 30 - 80 micrómetros de cromo duro. El depósito de cromo sobre las probetas de acero A36 se logra mediante la combinación de variables; tales como: solución electrolítica de ácido crómico, material base, ánodos, densidad de corriente, temperatura de la solución y tiempo. De las anteriores, el tiempo y la densidad de corriente son los parámetros de trabajo que serán manipulados mientras los otros permanecerán estables. Un modelo simplificado lineal de depósito de cromo duro sobre la superficie de acero AISI A36 derivado de la ley de electro-deposición de Faraday es desarrollado. Se presenta la variación de espesor de material depositado, micro-dureza y agrietamiento del depósito de cromo duro según la combinación de parámetros de tiempo y densidad de corriente empleados.

En cuanto a la implementación, se utiliza una fuente de poder, cuyo amperaje se ajusta según la densidad de corriente para cada probeta. Se implementa una plancha de calentamiento con agitación magnética para controlar la temperatura uniforme en la solución. Debido a los gases tóxicos generados, se realiza el proceso dentro de una campana de gases de extracción. El espesor del Cr depositado es medido gravimétricamente y microscópicamente. Se realiza mediciones de micro-dureza sobre la superficie del depósito, análisis de grietas y se discute ampliamente la influencia de la combinación del tiempo y la densidad de corriente sobre el desempeño alcanzado.

Los resultados obtenidos al combinar dichos parámetros muestran una estabilización de valores de dureza dentro del rango de 66 a 70 HRC. Sin embargo, a pesar de la dureza natural del Cromo, se presenta una medición de micro-dureza fuera de rango debido a baja densidad de corriente en combinación del tiempo. Esta investigación estudia y analiza las posibles causas que influenciaron al obtener dicho resultado y la discontinuidad de las durezas encontradas en las otras mediciones, relacionando el número de grietas superficiales, micro-dureza, tiempo y densidad de corriente en el proceso de cromado duro.

ABSTRACT

In this paper hard chromium process is developed on small test specimens of AISI A36 steel. This work includes the development of hard chrome process at laboratory scale to provide a simplified procedure for industrial applications. The electro-deposition is the main principle of hard chrome plating. By applying a differential power over the A36 steel submerged in an electrolytic bath of chromic acid, a thin coat of 30 to 80 microns of chrome is deposited over the A36 steel specimen. The hard chrome deposition is achieved by a combination of multiple variables such as: chromic acid solution, substrate metal, anodes, current density, solution temperature and time. From the above mentioned parameters, the time and the current density are the working parameters to be manipulated while the others remain unchanged. For this experiment, a linear simplified model is theoretically and experimentally derived from Faraday's electro-deposition law for hard chrome plating over the AISI A36 steel. The thickness variation, micro-hardness and cracking results of the combination of the working parameters are as well included and discussed in this work.

During operation, a power source is used to adjust the desired current density for each A36 steel specimen. A heat plate with magnetic stirring is also used for temperature control and to maintain a uniform temperature across the chromic acid solution. Due to toxic gases generated the experiment is performed inside of a gas extraction hood. The chrome deposit obtained is microscopically and gravimetrically measured. Micro hardness measurements over the surface are also performed as well as micro-crack analysis. The influence of the combination of time and current density is also discussed.

The results obtained by combining these working parameters show hardness values within the range provided of 66 to 70 HRC. However, despite the nature hardness of chromium, a measurement of micro hardness occurs out of range because of low current density and time combination. This paper studies and analyzes the possible causes that influence hardness with the microstructure (number of surface cracks, density) and processing parameters such as time and current density.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen	5
Abstract	6
1. INTRODUCCIÓN	9
2. OBJETIVO PRINCIPAL	9
2.1. Objetivos específicos.	9
3. FUNDAMENTO TEÓRICO	10
4. METODOLOGÍA	13
4.1. Selección de material base.	13
4.2. Solución electrolítica de cromo duro.	14
4.3. Ánodos	14
4.4. Equipo calentador y agitador.	14
4.5. Fuente de potencial eléctrico.	15
4.6. Cables eléctricos.	15
4.7. Equipo de medición de dureza.	15
4.8. Solución desengrasante.	16
4.9. Equipo y medidas de seguridad	16
4.10. Herramientas de desbaste superficial.....	17
5. DESARROLLO	17
5.1. Desbaste superficial.	17
5.2. Desengrase electrolítico.	17
5.3. Baño de Cromo.	18
5.4. Análisis metalográfico y de micro-dureza.	20
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
6.1. Depósito del cromo duro.....	22
6.2. Análisis Metalográfico.....	29
6.2.1. Análisis de espesor.	29
6.2.2. Análisis de micro-dureza.....	31
6.2.3. Agrietamiento del Cromo depositado.	32
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACION	39
REFERENCIAS	40

TABLA DE FIGURAS.

Figura 1: Dimensiones de probeta de acero AISI A36.....	13
Figura 2: Imagen de calentador y agitador magnético marca Nuova.	14
Figura 3: Imagen de fuente de poder marca Agilent modelo E3631A.	15
Figura 4: Fotografía de Micro durómetro marca Wilson Tukon.....	15
Figura 5: Diagrama de punta de diamante Knoop.	15
Figura 6: Conexiones y armado de equipo para baño electrolítico de desengrasante CT-10..	18
Figura 7: Conexiones y armado de equipo para baño electrolítico de Acido Crómico.	19
Figura 8: Plantilla de condición central y condiciones frontera. Combinaciones de tiempo y densidad de corriente acopladas en grupos 1-5.....	20
Figura 9: Depósito nodular sobre las probetas #12 y #19. Se aplica degradado gráfico de color base (hacia abajo) para una mejor observación de la cantidad de depósitos nodulares sobre la superficie.....	22
Figura 10: Espesor de Cr con distinta combinación de tiempo y densidad de corriente.	24
Figura 11: Espesor de Cr depositado vs densidad de carga / micrómetro cuadrado.....	26
Figura 12: Espesor de Cr depositado sobre material base acero A36.....	30
Figura 13: Indentación microscópica sobre la probeta representante al grupo 4. Dureza Knoop 256 KHN.....	31
Figura 14: Grietas laterales y clústeres de Cr enmarcados para las probetas pertenecientes a los grupos 1-5.....	34
Figura 15: (a) Micro-dureza vs Cantidad de Clústeres superficiales. (b) Cantidad de Clústeres superficiales vs tiempo suministrado a diferentes densidades de corriente.....	35
Figura 16: Concatenación de resultados obtenidos según parámetros empleados dentro de este estudio.....	38

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de cromo duro se emplean en las grandes industrias, sus aplicaciones son diversas debido a los beneficios que este ofrece. La principal ventaja es su alta dureza de 65 – 70 Hard Rockwell C [1]. El recubrimiento de cromo duro es aplicado para anillos de pistones, amortiguadores, ejes, barras hidráulicas, cilindros entre otros.

La técnica del cromado duro consiste en la aplicación de una capa de cromo depositada electrolíticamente sobre un material sustrato. La capa de cromo depositado ofrece propiedades anticorrosivas, mayor dureza y un mejor acabado superficial agradable a la vista. Las aplicaciones del cromado duro son extensas, sin embargo el uso y la implementación del cromo es perjudicial para el medio ambiente y muy peligroso para la salud humana debido a su composición cancerígena.

En el presente trabajo se desarrolla el proceso del cromado duro sobre pequeñas probetas de acero AISI A36. E incluye el desarrollo del proceso del cromo duro a nivel de laboratorio para brindar un procedimiento simplificado en la aplicación industrial.

2. OBJETIVO PRINCIPAL

Desarrollar las relaciones proceso, microestructura, propiedades del cromado duro a escala de laboratorio para facilitar la implementación y control a nivel industrial.

2.1. Objetivos específicos.

- Desarrollar experimentos que evalúen los efectos de la corriente y tiempo de exposición en el proceso de cromado.
- Caracterizar la microestructura basada en los posibles efectos del procesamiento mediante análisis del espesor, inspección metalográfica, densidad de grietas.
- Evaluar la correlación teórica-experimental de los resultados de carga eléctrica y espesor del depósito y la eficiencia del cromado duro.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

El cromo duro es un recubrimiento superficial aplicado a metales ferromagnéticos mediante electro-deposición química que brinda dos características importantes: alta dureza y resistencia a la corrosión. Para depositar el metal de Cr se realiza la reducción del cromo hexavalente presente en la solución electrolítica; el proceso requiere una fuente de voltaje para aplicar la técnica de electrólisis. La aplicación de energía eléctrica dentro del proceso de electrólisis involucra la ley de Faraday que correlaciona la carga suministrada y la cantidad de masa depositada. En primer lugar se introduce las características principales que ofrece el cromo duro. En segundo lugar, se pretende explicar la reducción del Cr hexavalente para dar lugar al depósito metálico de Cr sobre la superficie del acero A36. Finalmente, se introduce la ley de Faraday de forma general para luego ser derivada para este estudio dentro del apartado de resultados.

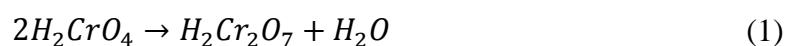
Principalmente, el cromo duro es usado en aplicaciones donde se requiere alta dureza y mejor resistencia al desgaste. Existen innumerables datos que muestran materiales con recubrimiento de cromo duro, tienen alta dureza superficial comparada a no tener este recubrimiento [2]. La alta dureza proporcionada por el Cr se sitúa en el rango de 65 – 70 Hard Rockwell C [1]. Según la Sociedad Americana de Metales (ASM por sus siglas en inglés), la técnica de electro-deposición del cromo duro busca aumentar el tiempo de servicio de partes funcionales agregando un recubrimiento superficial con bajo coeficiente de fricción resistente al desgaste y adicionalmente, busca reestablecer dimensiones iniciales de partes que fueron reducidas en tamaño por el deterioro con una alta dureza como complemento.

Resistencia a la corrosión es la segunda característica importante que brinda el recubrimiento superficial de cromo duro. La resistencia a la corrosión se realiza mediante el depósito ordenado de varios conjuntos de moléculas de cromo alineados de forma cristalina.

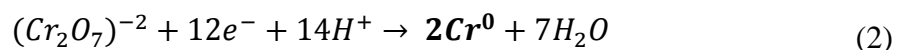
Estos conjuntos de moléculas deberían depositarse uniformemente, sin embargo estos conjuntos son delimitados por grietas, resultado de esfuerzos residuales del material base a causa de diferentes expansiones y contracciones que sufre tanto el cromo duro depositado, como el acero A36 al cambiar su temperatura durante el baño electrolítico [3]. Más adelante, dichos conjuntos de moléculas de cromo depositadas de forma cristalina delimitados por grietas serán referidos como clústeres. La temperatura del baño es un elemento clave que debe ser controlado. Como fue mencionado anteriormente, este proceso de electro-deposición requiere energía eléctrica para romper enlaces químicos del ácido crómico y lograr depositar el cromo sobre acero A36. Sin embargo, según la primera ley de la termodinámica la conexión de energía eléctrica a la solución se convertirá en energía calorífica [4]. Esto crea un drástico incremento de temperatura sobre la superficie de la probeta y altera la temperatura del baño electrolítico.

En segundo lugar, se pretende explicar la reducción del cromo hexavalente. El cromo hexavalente se encuentra presente en la solución de ácido crómico y para su reducción se requiere el ingreso de electrones al baño electrolítico para romper los enlaces químicos formados.

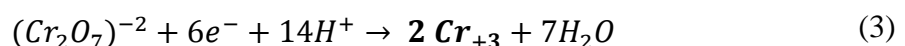
La fórmula molecular del ácido crómico disuelta en el agua está dada por:



La fórmula expuesta anteriormente, es descompuesta mediante el ingreso de 12 electrones a la solución, con lo que se obtiene la reducción del Cr^{6+} y la formación del Cr^0 :

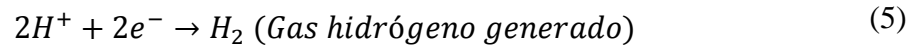


Sin embargo, no siempre se logra reducir el cromo con los doce electrones y se presenta la formación del Cr^{3+} lo que conduce a la formación de Cr^{6+} :



Ambos son sumamente tóxicos para la salud, ocasionando cáncer respiratorio e inicio de otras enfermedades cancerígenas [5].

Al mismo tiempo, al momento de separar el ácido crómico con 12 electrones se desprenden las 2 moles de hidrógeno que acompañaban anteriormente a la molécula y más dos electrones se presenta la formación de hidrógeno:



Según Birnbaum, la formación de átomos de hidrógeno durante la electro-deposición resulta peligroso debido a que dichos átomos se filtran en el material substrato y se posicionan entre los enlaces químicos del acero causando fragilización por hidrógeno. Esto hace que la unión de los átomos, que componen el acero, se debilite causando puntos flexibles-concentradores de esfuerzo propensos a fractura [6]. Para prevenir que exista falla debido a fragilización por hidrógeno se recomienda primero, prevenir siempre que se produzca la absorción de hidrógeno, segundo eliminar esfuerzos residuales antes de la electro-deposición y tercero remover átomos de hidrógeno mediante tratamiento térmico luego del proceso de electro-deposición [6].

Finalmente, todo el procedimiento de electro-deposición del cromo duro es englobado por la ley de Faraday. Esta ley correlaciona la carga total suministrada, Q en [Coulomb], que pasa a través de una celda con la cantidad de materia depositada N en [mol] [7], de la siguiente manera:

$$Q = nFN \quad (6)$$

En donde:

$$F = \text{cte Faraday} = 96485.3 \left[\frac{C}{mol} \right]$$

$n = \text{número de electrones transferidos por mol de materia.}$

Con la ley de Faraday es posible determinar el número de electrones necesarios para la reducción de ácido crómico y depositar N número de moles de Cr^0 sobre la superficie del acero A36.

4. METODOLOGÍA.

El proceso de cromado duro consiste en sumergir el material a recubrir en un baño de solución electrolítica que contiene ácido crómico y aplicar un diferencial de potencial eléctrico. Para ello la selección del material base, el tipo de solución electrolítica de ácido crómico, ánodos y temperatura de la solución serán constantes, mientras que la densidad de corriente y tiempo variarán. Los equipos de trabajo de laboratorio son: calentador y agitador magnético, fuente de potencial eléctrico, cables eléctricos y equipo de medición de dureza.

4.1. Selección de material base.

Se fabricaron probetas rectangulares de 35x20x3mm a partir de una lámina de acero A36. Su dureza teórica es de 149 Brinell Hardness equivalente a 80 Rockwell B [8]. Se perforó un agujero en la parte superior central para su sujeción como se muestra en la figura.

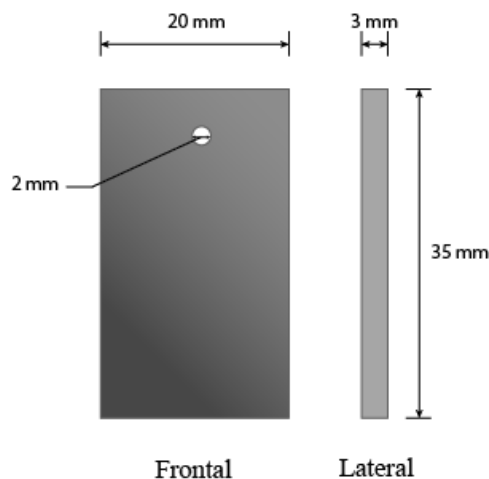


Figura 1: Dimensiones de probeta de acero AISI A36.

4.2. Solución electrolítica de cromo duro.

La solución de cromo duro es provista por la industria metal-química Galvano, ésta solución de ácido crómico viene preparada de fábrica. Según el laboratorista de Galvano, la solución adquirida es categorizada como baño de catalizadores mixtos, la solución está compuesta por ácido crómico y tres aditivos catalizadores especiales: CRA, CRB y CRC [9].

La solución para el cromado debe estar controlada y analizada periódicamente ya que su composición puede cambiar durante el uso y el cromado de las probetas. Galvano recomienda analizar la solución una vez cada 15 días, dependiendo de la cantidad de piezas que se recubran debido a que la composición de la solución cambia.

4.3. Ánodos

Los ánodos utilizados para la operación del cromo duro fueron obtenidos de la industria metal-química Galvano. Según Galvano, dichos ánodos están compuestos por una aleación de plomo-estaño.

4.4. Equipo calentador y agitador.

Se utiliza un calentador y agitador magnético de laboratorio marca nuova con el propósito de mantener la temperatura estable y agitar constantemente la solución para tener uniformidad de temperatura en el baño. A continuación se muestra en la figura 2 una imagen del equipo empleado.



Figura 2: Imagen de calentador y agitador magnético marca Nuova.

4.5. Fuente de potencial eléctrico.

Se utiliza una fuente de poder marca Agilent E3631A con las siguientes características. Voltaje de operación 110V, Voltaje máximo de salida 25V con 7 Amperios, 50V con 4 amperios. La figura 3 muestra una imagen del equipo empleado.



Figura 3: Imagen de fuente de poder marca Agilent modelo E3631A.

4.6. Cables eléctricos.

El tamaño de los cables utilizados para el paso de corriente se determina mediante la tabla de dimensionamiento de cables de American Wire Gauge (AWG por sus siglas en inglés) Se calcula un área transversal de 2.61 [mm²] para el amperaje máximo (7 amperios) que circulará a través de éstos.

4.7. Equipo de medición de dureza.

Para realizar los análisis de micro-dureza se utiliza el micro durómetro Wilson Tukon. Dicho micro-durómetro tiene las siguientes características: Indentador punta diamante tipo Knoop y 500g de carga. A continuación, la figura 4 muestra una imagen del micro-durómetro; mientras la figura 5, una imagen del indentador empleado.



Figura 5: Fotografía de Micro durómetro marca Wilson Tukon.

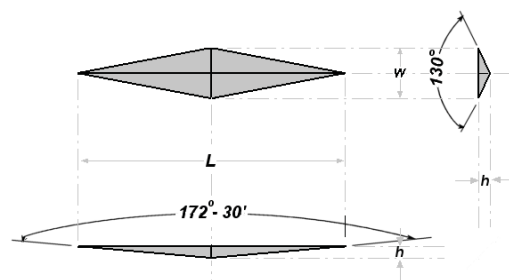


Figura 4: Diagrama de punta de diamante Knoop.

El cálculo de micro-dureza se realiza mediante la determinación de la longitud mayor de la indentación de la punta de diamante sobre el metal; la dureza Knoop se obtiene a partir de la normativa ASTM E 384 “STANDARD TEST METHOD FOR MICROINDENTATION HARDNESS OF MATERIALS”, aplicando el factor de corrección ocular propia del equipo [10]. La relación mostrada se muestra en la ecuación 7.

$$HK = 14.229 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (7)$$

$P = \text{carga en [Kg]}$

$d = \text{longitud indentación en [mm]} * \text{factor ocular}$

$\text{factor ocular: } 400x = 0.2129$

4.8. Solución desengrasante.

El polvo para la preparación de solución desengrasante es obtenido de la industria metal-química Galvano, su nombre comercial es desengrasante CT-10, actúa como desincrustante que disuelve carbonatos, como también sulfatos de hierro, calcio, magnesio y adicionalmente es removedor de herrumbre y corrosión. La solución se debe preparar en proporción de 100g/L con agua desmineralizada.

4.9. Equipo y medidas de seguridad

Se utiliza máscara marca 3M con Silicona de cartuchos NIOSH 6003 aprobados para protección respiratoria en contra de vapor orgánico y gases ácidos. Se utiliza goggles marca Trupper para protección de los ojos en contra de emisiones de vapor, líquidos y salpicaduras. También son empleados guantes de caucho de nitrilo para evitar quemaduras por salpicadura de ácido crómico y mandil de laboratorio. Se realiza el manejo de ácido y el proceso de electrólisis, dentro de una campana de extracción.

4.10. Herramientas de desbaste superficial

Se utiliza rueda de esmeril de óxido de aluminio blanco de 60 granos marca Abracol. Lijas marca trupper de granulación numérica según la American National Standards Institute (ANSI por sus siglas en inglés) de 80, 180 y 600; lija de agua marca Fandeli de granulación ANSI: 1000, 1200 y 1500.

5. DESARROLLO.

Para depositar y realizar un análisis metalográfico apropiado de la capa de cromo sobre la superficie del acero AISI A36 es esencial practicar dos procesos de limpieza anteriores al proceso de cromado, éstos son: desbaste superficial y desengrase electrolítico. El propósito fundamental de los procesos de limpieza es lograr la máxima adhesión posible entre la capa de cromo que va a depositarse y la superficie del acero.

5.1. Desbaste superficial.

Se procede a esmerilar las probetas con el objetivo de limpiarlas superficialmente en contra de óxidos y pequeños cortes superficiales que puedan almacenar cualquier tipo de partículas orgánicas que dificulten la adhesión del cromo sobre el acero. Posteriormente, se procede a lijar apropiadamente las probetas utilizando lijas de tamaño de grano ANSI 80, 180, 600 y 1000.

5.2. Desengrase electrolítico.

Posteriormente del lijado se realiza un desengrase electrolítico con polaridad catódica, con el objetivo de desprender cualquier tipo de impureza residual adherida al metal base, adicionalmente se logra activar la superficie para la depósito.

El proceso de desengrase utiliza un ánodo de acero de sacrificio. A continuación se puntualizan los pasos a seguir para la preparación del baño de electrolisis:

- Se utiliza cien gramos de desengrasante CT-10 por cada litro de agua (100g/litro).

- La conexión hacia la fuente es catódica.
- La temperatura del baño es de 55°C.
- El tiempo para el desengrase aplicado es de medio minuto.
- El voltaje aplicado es de 5 voltios.
- Luego de realizar el desengrase, se realiza un apropiado enjuague con agua desmineralizada, para evitar cualquier tipo de contaminación.
- Se traslada la probeta inmediatamente al baño de cromo.

Se muestra a continuación en el siguiente diagrama el ordenamiento de los equipos empleados:

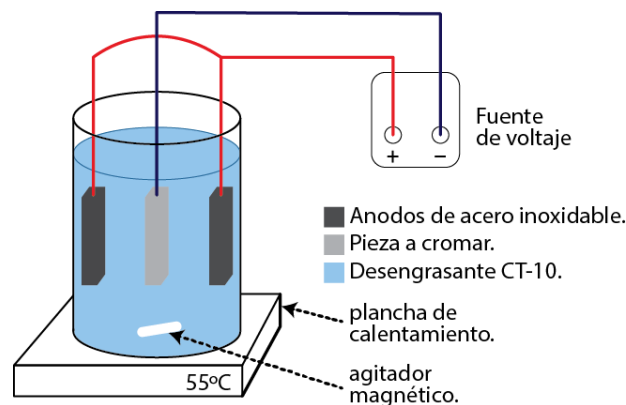


Figura 6: Conexiones y armado de equipo para baño electrolítico de desengrasante CT-10.

5.3. Baño de Cromo.

La pieza se sumerge dentro de la solución de ácido crómico y se procede a realizar electrolisis anódica para lograr la activación de la superficie de la pieza. Este proceso se realiza durante medio minuto con una densidad de corriente de 15 A/dm². Posteriormente se invierte la polaridad a catódica para iniciar el proceso de cromado,

A continuación se puntualizan los pasos a seguir para el procedimiento de cromado:

- Se utiliza el baño de cromo duro obtenido de Galvano.
- La conexión hacia la fuente es catódica.

- La temperatura del baño es de 55°C.
- El tiempo será de 30, 60 y 90 minutos.
- El amperaje aplicado será de 39, 48 y 57 A/dm².
- Posterior al cromado se realiza un apropiado enjuague con agua desmineralizada, para remover residuos de ácido crómico sobre la pieza.

Las conexiones realizadas se muestran a continuación en el siguiente diagrama:

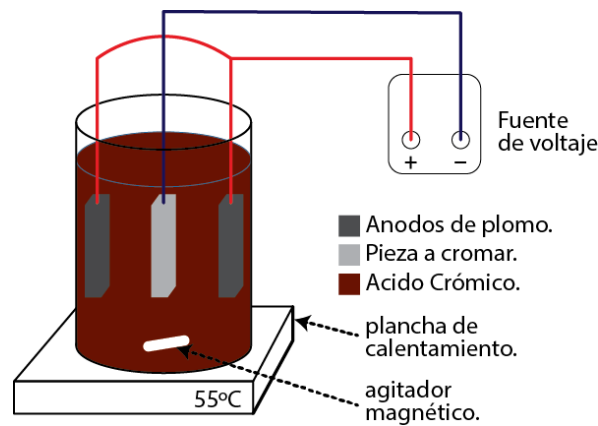


Figura 7: Conexiones y armado de equipo para baño electrolítico de Acido Crómico.

Para la combinación de tiempo y densidad de corriente aplicado se diseñó varios experimentos. Las combinaciones de parámetros se muestran en la figura 8. La figura 8 adicionalmente muestra agrupaciones de probetas sobre cada condición señalada; cada grupo consta de 3 probetas con combinaciones diferentes de densidad de corriente y tiempo, dichas características se especifican en la tabla 1.

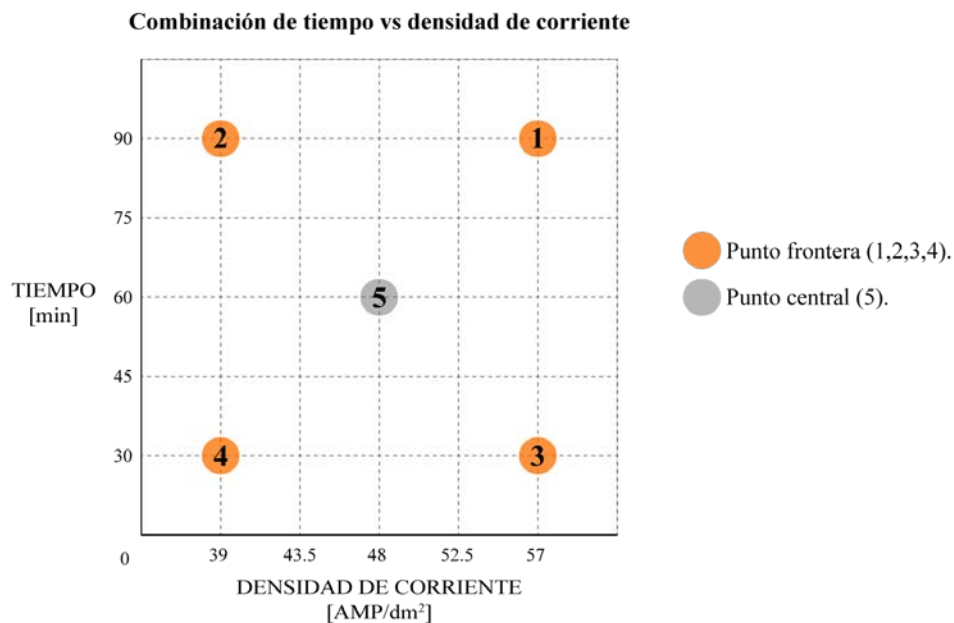


Figura 8: Plantilla de condición central y condiciones frontera. Combinaciones de tiempo y densidad de corriente acopladas en grupos 1-5.

Tabla 1: Parámetros de caracterización, tiempo y densidad de corriente, para los grupos 1-5.

Grupo N°.	Densidad de Corriente $\left[\frac{Amp}{dm^2}\right]$	Tiempo [min]
1	57	90
2	39	90
3	57	30
4	39	30
5	48	60

5.4. Análisis metalográfico y de micro-dureza.

Se realiza el análisis metalográfico para 5 probetas. Cada probeta corresponde a una diferente condición mostrada en la figura 8. Se realiza un corte transversal a 3mm sobre la parte inferior de la probeta mostrada en la figura 1. El procedimiento de corte, desbaste y pulido se realiza de acuerdo a la normativa ASTM E3-01 “GUIDE FOR PREPARATION OF METALLOGRAPHIC SPECIMENS”. El desbaste comienza en el banco de pulido grueso con

lijas de tamaño de grano ANSI: 600, 1000, 1200 y 1500. La probeta es lijada según la tabla 6 de la normativa ASTM E3-01 durante 45 segundos por cada numeración de tamaño de grano ANSI. Posteriormente se procede a pulir en el banco de pulido fino, con paño medio y pasta de diamante según especificado dentro de dicha norma.

Para el ensayo de micro-dureza se remueve depósitos nodulares en las esquinas de la probeta con el objetivo de lograr un contacto superficial completo en la cara opuesta de la probeta que será micro-indentada. El desbaste de ésta, se realiza mediante lija de agua con tamaño de grano ANSI 1000.

Para la determinación de grietas y una mejor observación bajo el microscopio, las probetas ensayadas son atacadas químicamente con una solución que contiene ácido nítrico con 95% de pureza, y ácido clorhídrico con 37% de pureza. El ataque químico se realiza durante 5 segundos bajo los parámetros de trabajo detallados en la norma ASTM E407 “PRACTICE FOR MICROETCHING METALS AND ALLOYS”.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A continuación se procede a discutir los resultados obtenidos a partir del proceso de cromado realizado. Para ello se realizará dos formas de estudio: análisis no destructivo y destructivo sobre las probetas pertenecientes a los grupos 1-5. El procedimiento no destructivo realizado, denominado “depósito del cromo duro” encierra dos principales componentes: apariencia física a inspección visual y medición gravimétrica de la capa de cromo depositada; adicionalmente se realiza un análisis del comportamiento según la ley de Faraday y se relaciona la eficiencia del proceso. Para el análisis destructivo, denominado “Análisis metalográfico” se mide microscópicamente el espesor de la capa de cromo depositada, se realiza pruebas de micro-dureza superficial y se contabiliza el número de clústeres presentes delimitados por grietas presentes en el depósito de cromo.

6.1. Depósito del cromo duro.

El acabado superficial de las probetas de acero A36 muestra diferencias producidas por los distintos parámetros de depósito del cromo duro. Para comparar visualmente el depósito del cromo duro se efectúa un desbaste superficial sobre las probetas #12 y #19, en donde se utiliza la granulación ANSI 600 y 1000 respectivamente. Ambas probetas, sometidas a los mismos parámetros de variación, tiempo y densidad de corriente, pertenecen al grupo N°: 5, clasificado en Tabla 1. A continuación se presenta una imagen, figura 9, de las probetas 12 y 19 luego del proceso de recubrimiento superficial de cromo duro. La imagen, con ampliación de 10x, muestra dos fotografías, probeta 12 y probeta 19, con un proceso de análisis de imagen, degradando gráficamente el color base, neutralizándolo, con el propósito de observar depósitos nodulares superficiales.



Figura 9: Depósito nodular sobre las probetas #12 y #19. Se aplica degradado gráfico de color base (hacia abajo) para una mejor observación de la cantidad de depósitos nodulares sobre la superficie.

Se observa claramente que en la parte inferior de la figura 9, donde el degradado del color base actúa completamente, el depósito nodular sobre la superficie de la probeta N°: 12 es 6.7 veces mayor (medido por análisis de imagen) que el depósito nodular de la probeta N° 19. Tanto las esquinas como los picos de la rugosidad de la superficie del material base, actúan como concentradores de carga eléctrica y por lo tanto existe mayor depósito de cromo duro

sobre estos puntos. Por ello el acabado superficial juega un papel importante sobre el depósito de cromo duro, mientras más pulida se encuentre la superficie de acero A36 más uniforme se depositará el cromo; mientras más uniformidad en el depósito, menos grietas y concentradores de esfuerzo ocurrirán [2].

El espesor de cromo duro depositado varía dependiendo del tiempo y de la densidad de corriente aplicada. El cálculo del espesor, en micras, se obtiene a partir de la evaluación del volumen del depósito; el volumen del depósito se determina pesando las probetas antes y después del proceso de cromado duro, restando el primer peso del segundo y dividiendo este resultado por la densidad del cromo junto al área superficial anteriormente calculada, de la siguiente manera:

$$Espesor = \left(\frac{\Delta Masa}{area \cdot \rho Cr} \right) \quad (8)$$

A continuación se muestra, figura 10, el promedio de espesor alcanzado a partir de la evaluación del volumen de depósito para los grupos 1, 2, 3, 4 y 5.

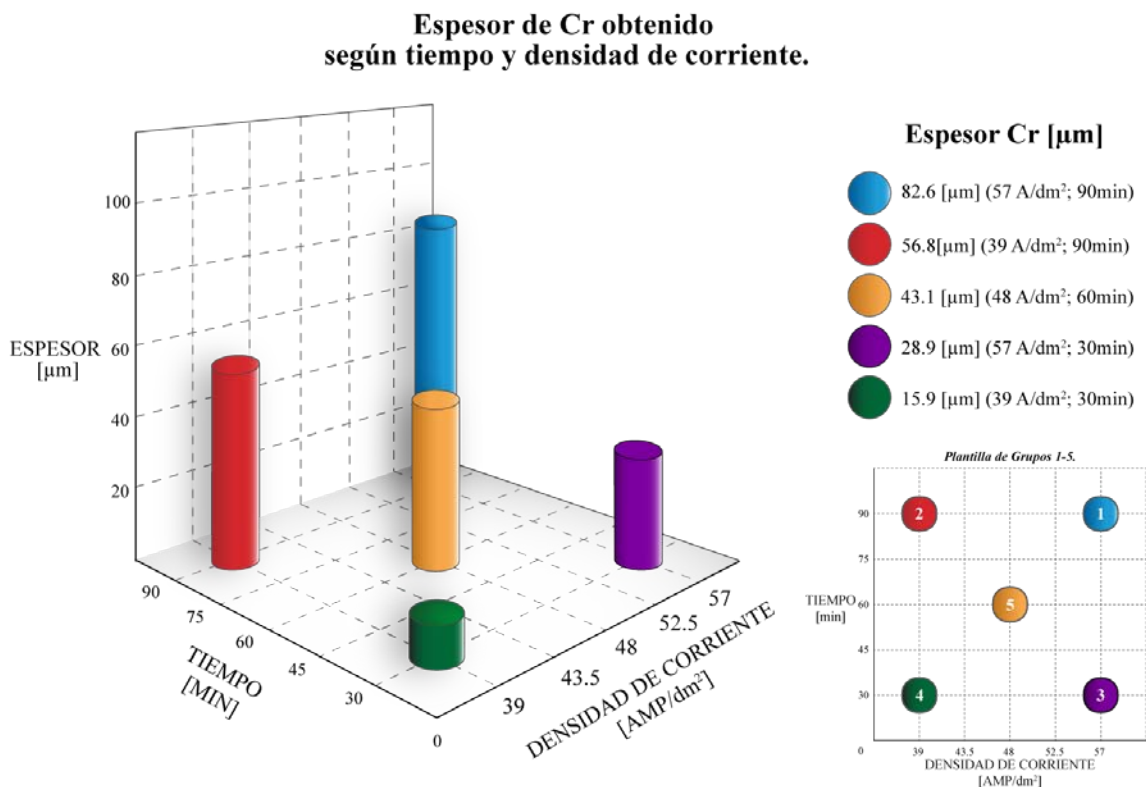


Figura 10: Espesor de Cr con distinta combinación de tiempo y densidad de corriente.

La evaluación del volumen de depósito refleja un mayor espesor para el grupo 1, con espesor de 82.61 [µm], esto se debe a la máxima densidad de corriente y el mayor tiempo empleado para este experimento. Como observado en la tabla 2, el grupo 2 prosigue al grupo 1, grupo 3 seguido del grupo 5, y finalmente el grupo 4. Es importante observar el espesor del grupo 3 que alcanza más de la mitad del espesor del grupo 2 en tan solo un tercio del tiempo empleado para el obtener el espesor del grupo 2.

Tabla 2: Espesor de Cr según los parámetros de caracterización, tiempo y densidad de corriente, para las probetas acopladas en grupos 1-5.

Grupo	Densidad de Corriente [Amp/dm ²]	Tiempo [min]	Espesor [µm]
1	57	90	82.6
2	39	90	56.8
3	57	30	28.9
4	39	30	15.9
5	48	60	43.1

El incremento de la densidad de corriente aumenta el espesor del depósito de Cr en el mismo periodo de tiempo. Una mayor densidad de corriente logra depositar mayor espesor de Cr en menor tiempo [2]. Por lo tanto la velocidad del proceso de cromado aumenta al incrementar la densidad de corriente.

El espesor de Cr depositado sobre las probetas es directamente proporcional al tiempo y a la densidad de corriente aplicada. Esta relación es establecida por la primera ley de Faraday descrita en la ecuación 6; dicha ecuación se puede expresar de la siguiente manera:

$$N = \frac{1}{nF} \cdot Q \quad (9)$$

En donde:

$Q = \text{carga suministrada [C]}$

$N = \text{cantidad de materia depositada [mol]}$

$$\frac{1}{nF} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{C}} \right]$$

La carga suministrada Q , se determina mediante el producto del tiempo y la densidad de corriente aplicada ($Q=I \cdot t$). La multiplicación de ambos parámetros tiene las unidades de Coulomb sobre micrómetro cuadrado. A continuación se muestra, en la figura 11, los espesores obtenidos según la densidad de carga empleada por micrómetro cuadrado:

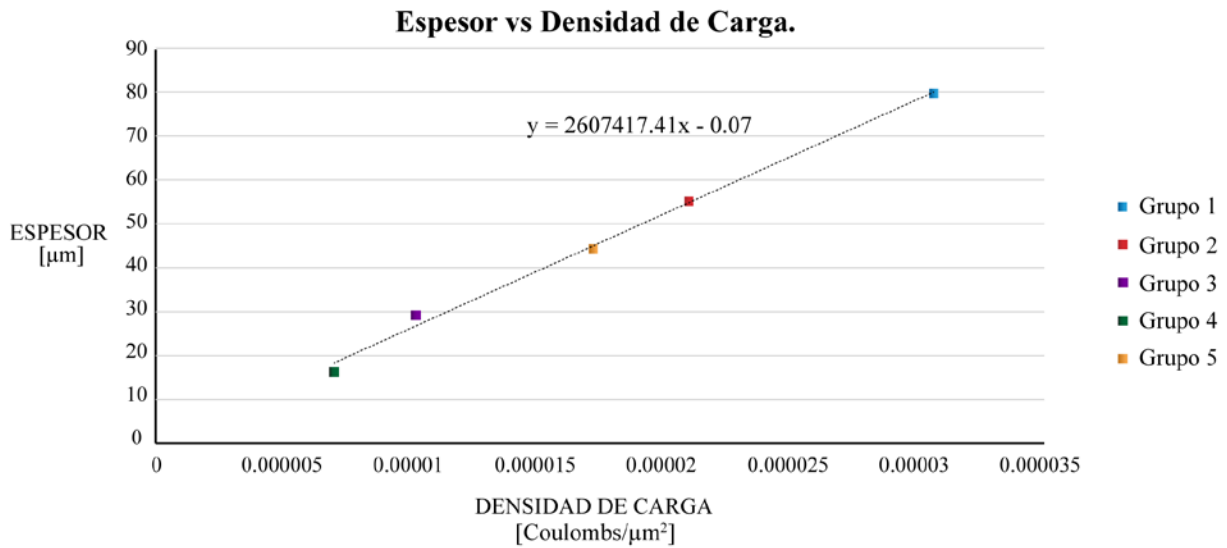


Figura 11: Espesor de Cr depositado vs densidad de carga / micrómetro cuadrado.

En la figura anterior, a partir de la regresión lineal sobre los puntos obtenidos, se determina la pendiente de la ecuación experimental. El valor equivalente a 0.07 que indica el cruce de la línea de tendencia sobre el eje “y” es cercano a 0 y según la proporcionalidad de la ley de Faraday no se lo considera para encontrar la relación experimental entre la densidad de carga y el espesor de cromo depositado. Por lo tanto la ecuación de espesor según la densidad de carga empleada se puede expresar de la siguiente manera:

$$E_{exp} = 2607417.4 * Q. \quad (10)$$

Donde:

$E = \text{espesor } [\mu\text{m}]$

$Q = \text{densidad de carga } \left[\frac{\text{Coulombs}}{\mu\text{m}^2} \right]$

Ahora se desarrolla la ecuación teórica a partir de la ecuación 8, en donde el denominador nF es el producto entre el número de electrones requeridos para la transferencia de materia y la constante de Faraday. La constante de Faraday es equivalente a:

$$\text{carga de 1 mol electrones} = 96485 [\text{Coulombs}] \quad (11)$$

El número de electrones requeridos para depositar un mol de materia de Cr es igual a 6. Por lo tanto se requiere 6 moles de electrones para reducir el mol de Cr hexavalente que se encuentra en la solución y adherirla al acero A36, la multiplicación es:

$$\frac{1}{nF} = \frac{1 \text{ [mol Cr]}}{6 \text{ [mol e}^{-}\text{]}} \cdot \frac{1 \text{ [mol e}^{-}\text{]}}{96485 \text{ [C]}} = 1.73 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{mol Cr}}{\text{Coulomb}} \right] \quad (12)$$

Se encuentra la constante de la ecuación 8, sin embargo para mantener unidades equivalentes con la ecuación experimental obtenida a partir de la figura 11, se expresa el espesor obtenido en micras; la obtención de este resultado es determinado por el peso del Cr depositado y dividiendo éste por el producto de la densidad y el área superficial de la probeta.

Para realizar el análisis de comparación entre la pendiente encontrada en la figura 11 y la ley de Faraday; se multiplica, primeramente, el valor de $\frac{1}{nF}$ por la masa atómica del Cr, para luego dividir el resultado por su densidad.

Primeramente, la masa atómica del Cr se obtiene de la tabla periódica de elementos químicos y es igual a:

$$\text{Masa Atómica Cr} = 51.996 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol Cr}} \right] \quad (13)$$

A continuación se multiplica la masa atómica del Cr con la constante $\frac{1}{nF}$. El producto es igual a:

$$\frac{m_{\text{atómica}}}{nF} = 1.73 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{mol Cr}}{\text{Coulomb}} \right] \cdot 51.996 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol Cr}} \right] = 8.982 \cdot 10^{-5} \left[\frac{\text{g}}{\text{Coulomb}} \right] \quad (14)$$

La nueva constante $\left(\frac{m_{\text{atómica}}}{nF} \right)$ se implementa en una nueva ecuación; el principio de la ley de Faraday se mantiene. Ahora se encuentra implementada la masa atómica del Cr y se puede determinar la cantidad de Masa depositada en gramos:

$$M_{teórica} = \frac{m_{atómica}}{nF} \cdot Q \quad (15)$$

Donde:

M = cantidad de masa depositada [g]

$$\frac{m_{atómica}Cr}{nF} = \left[\frac{g}{Coulomb} \right]$$

Q = carga suministrada [Coulomb]

A continuación, se divide la constante $\left(\frac{m_{atómica}}{nF}\right)$ para la densidad del Cr; la densidad del Cr es igual a: $6.93 \left[\frac{g}{cm^3}\right]$ [11]. El resultado de esta operación es:

$$L = \frac{8.982 \cdot 10^{-5} \left[\frac{g}{C}\right]}{6.93 \left[\frac{g}{cm^3}\right]} = 1.296 \cdot 10^{-5} \left[\frac{cm^3}{C}\right] = 1.296 \cdot 10^7 \left[\frac{\mu m^3}{C}\right] \quad (16)$$

Este resultado se define como L; finalmente para realizar el análisis comparativo con la figura 11, la carga aplicada se expresa por densidad de área. En consecuencia la ecuación 9 puede escribirse de esta manera:

$$E_{teórico} = L \cdot Q \quad (17)$$

Donde:

$E_{teórico}$ = Espesor depositado [μm]

$$L = \frac{\left(\frac{m_{atómica}}{nF}\right)}{\delta Cr} \left[\frac{\mu m^3}{C}\right] = 1.296 \cdot 10^7 \left[\frac{\mu m^3}{C}\right]$$

Q = carga suministrada $\left[\frac{C}{\mu m^2}\right]$

Reemplazando los valores:

$$E_{teórico} = 1.296 \cdot 10^7 \cdot Q \quad (18)$$

Al dividir la pendiente encontrada en la figura 11, por el coeficiente L de la ecuación 15 y multiplicar por 100, se determina la eficiencia de la solución bajo los parámetros

establecidos de temperatura, ácido crómico y material base al inicio de este estudio. La eficiencia calculada es:

$$e = \frac{\text{pendiente experimental}}{\text{pendiente teórica}} = \frac{2.607 \cdot 10^6}{1.296 \cdot 10^7} \cdot 100 = 20.1\% \quad (19)$$

Al multiplicar la eficiencia por la constante L determinada en la deducción teórica de la ley de Faraday para este ensayo se tiene:

$$E_{\text{experimental real}} = 2.6 \cdot 10^6 \cdot Q \quad (20)$$

Según el manual de ASM, la eficiencia del proceso de cromo duro varía dependiendo de la densidad de corriente y la temperatura de la solución. La eficiencia aumenta significativamente al aumentar la densidad de corriente [2]. Sin embargo, 20% de eficiencia es obtenido bajo las condiciones de tiempo, densidad de corriente, tipo de solución, ánodos, agitación y temperatura de este ensayo.

6.2. Análisis Metalográfico

A continuación se muestran los resultados obtenidos de espesor, micro-dureza y agrietamiento del cromo duro depositado para las probetas de los grupos establecidos en la figura 8.

6.2.1. Análisis de espesor.

La determinación del espesor de material depositado se comprobó bajo lente microscópico de amplitud 200x. El espesor de Cr es de apariencia clara en relación al material base, acero A36. En la figura 12 se muestra 5 imágenes con 200x de magnificación, cada una corresponde al grupo establecido en la figura 8. En las imágenes se observa el depósito sobre el material base acero A36.

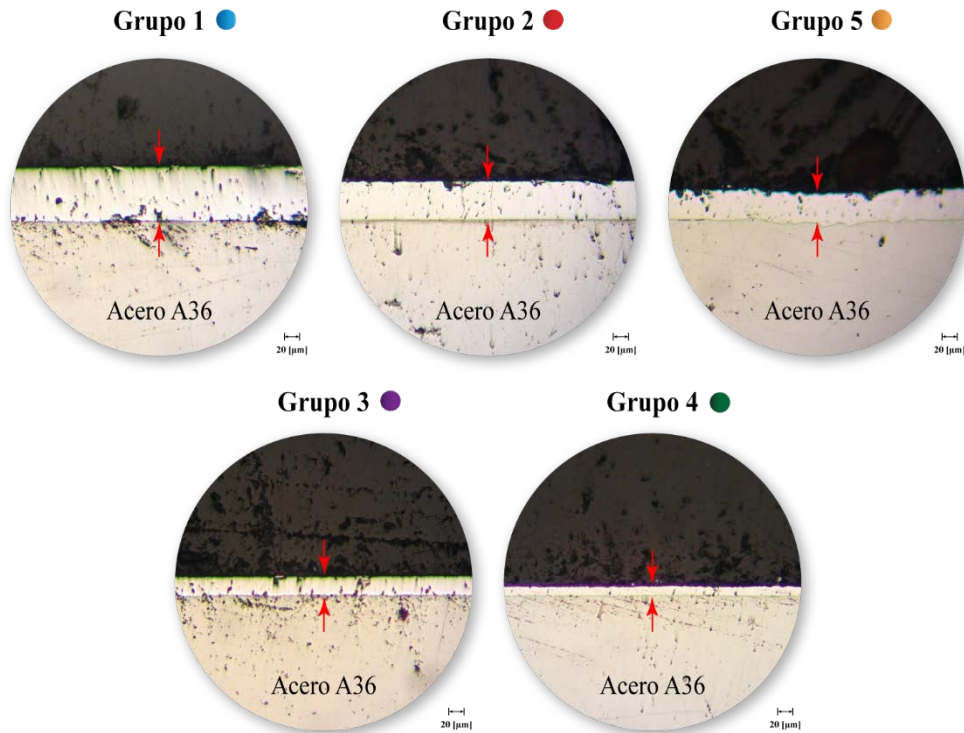


Figura 12: Espesor de Cr depositado sobre material base acero A36. Los grupos son alineados según la cantidad de cromo depositado para una mejor visualización. Las flechas rojas indican el espesor de cromo sobre acero A36.

Los espesores medidos mediante microscopía en la figura 12 son representados en la tabla 3 a continuación:

Tabla 3: Espesor de Cr medidos por microscopía para las probetas que representan los grupos 1-5.

Grupo	Densidad de Corriente [Amp/dm ²]	Tiempo [min]	Espesor [µm]
1	57	90	81.9
2	39	90	52.1
3	57	30	27.0
4	39	30	14.4
5	48	60	41.3

La medición de la cantidad de material depositado en la tabla 3 presenta espesores diferentes en relación a la tabla 2, espesores obtenidos mediante gravimetría. Esto se debe a una mayor cantidad de material de recubrimiento de Cr se deposita en las esquinas de la probeta. Según el manual de la ASM, las esquinas y los picos existentes en el material base, actúan

como concentradores de carga eléctrica haciendo que exista mayor depósito de cromo duro sobre estos puntos [2]. A continuación se presenta la diferencia entre ambas mediciones.

Tabla 4: Espesores de Cr medido por microscopía y gravimetría para las probetas de los grupos 1-5.

Grupo	Medición Microscópica [μm]	Medición gravimétrica [μm]
1	81.96	82.61
2	52.16	56.82
3	27.03	28.89
4	14.47	15.93
5	41.30	43.12

6.2.2. Análisis de micro-dureza.

El ensayo de micro-dureza se efectúa sobre cada una de las 5 probetas representantes de los grupos 1-5. La indentación se realiza sobre la superficie de cada probeta, según la figura 1. El resultado se obtiene a partir de la medición de la longitud mayor de la indentación generada sobre la superficie del recubrimiento de Cr. En la figura 13 se observa a 400x la indentación causada sobre la superficie del Cr para la probeta perteneciente al grupo 4.

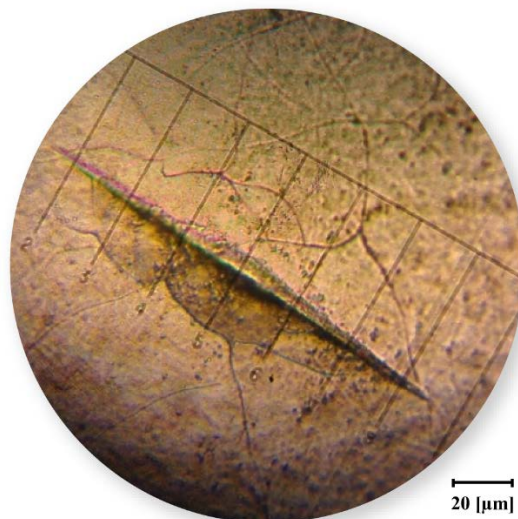


Figura 13: Indentación microscópica sobre la probeta representante al grupo 4. Dureza Knoop 256 KHN.

La medición de la longitud mayor de la indentación es 166.5 [μm]; luego de aplicar la ecuación 7 se obtiene una dureza de 256 KHN. A continuación se muestra en la tabla 5 la dureza para cada uno de los grupos ensayados.

Tabla 5: Dureza Knoop y Rockwell C presente en grupos 1-5.

Grupo	Longitud indentación [μm]	Knoop Hardness	Rockwell C Hardness
1	85.2	981.0	70.2
2	88.6	924.7	68.2
3	92.4	833.3	66.0
4	166.5	256.7	21.0
5	90.5	868.0	65.9

El espesor depositado sobre los grupos depende de la combinación de corriente y tiempo aplicado, según la figura 8. El ensayo de micro-dureza presenta una alta dureza para el grupo 1; posteriormente el grupo 2, grupo 3, grupo 5 y finalmente el grupo 4. La dureza del cromo duro se sitúa alrededor de 65 – 70 Hard Rockwell C [1].

La medición de micro-dureza sobre la probeta analizada perteneciente al grupo 4 es de 21 HRC, este valor es bastante alejado del rango de micro-durezas presentado anteriormente. Los factores que influyeron en la obtención de este resultado fueron: la baja densidad de corriente empleada y el corto período de tiempo suministrado.

6.2.3. Agrietamiento del Cromo depositado.

El proceso de combinación de tiempo y densidad de corriente afecta el depósito del Cr sobre la superficie del acero A36. La formación de grietas ocurre durante el proceso de cromado al momento en el que la tensión interna es mayor que la resistencia a la tracción del cromo. La tensión interna aumenta debido a la filtración de átomos de hidrogeno entre átomos de cromo; los átomos de hidrogeno tienden a alinearse con otros átomos de hidrogeno y al momento en

el que se difunden crean tensiones internas entre los átomos de cromo, hasta que la sumatoria de varias tensiones superan la resistencia a la tracción de cromo y este cede produciendo grietas aliviando tensiones [12]. Sin embargo, los resultados de este experimento y según la ASM al emplear una densidad de corriente alta el número de grietas por unidad de área se reduce; a continuación se presenta la figura 14 en donde se observa, en la superficie y la sección transversal, con amplitud de 230X y 400X las grietas presentes para cada combinación de parámetros utilizados. Se presentan los clústeres encerrados en un círculo de 200 micrones de diámetro. Como se menciona anteriormente, los conjuntos de moléculas de cromo depositado de forma cristalina, delimitados por grietas, se refieren como clústeres. Son marcados con color verde los clústeres que se encuentran dentro del círculo de diámetro de 200 μm , y con color morado los que se encuentran en la frontera del círculo. Las imágenes presentes en la figura 14 fueron degradadas gráficamente neutralizando el color natural del Cr y resaltando grietas presentes en la superficie.

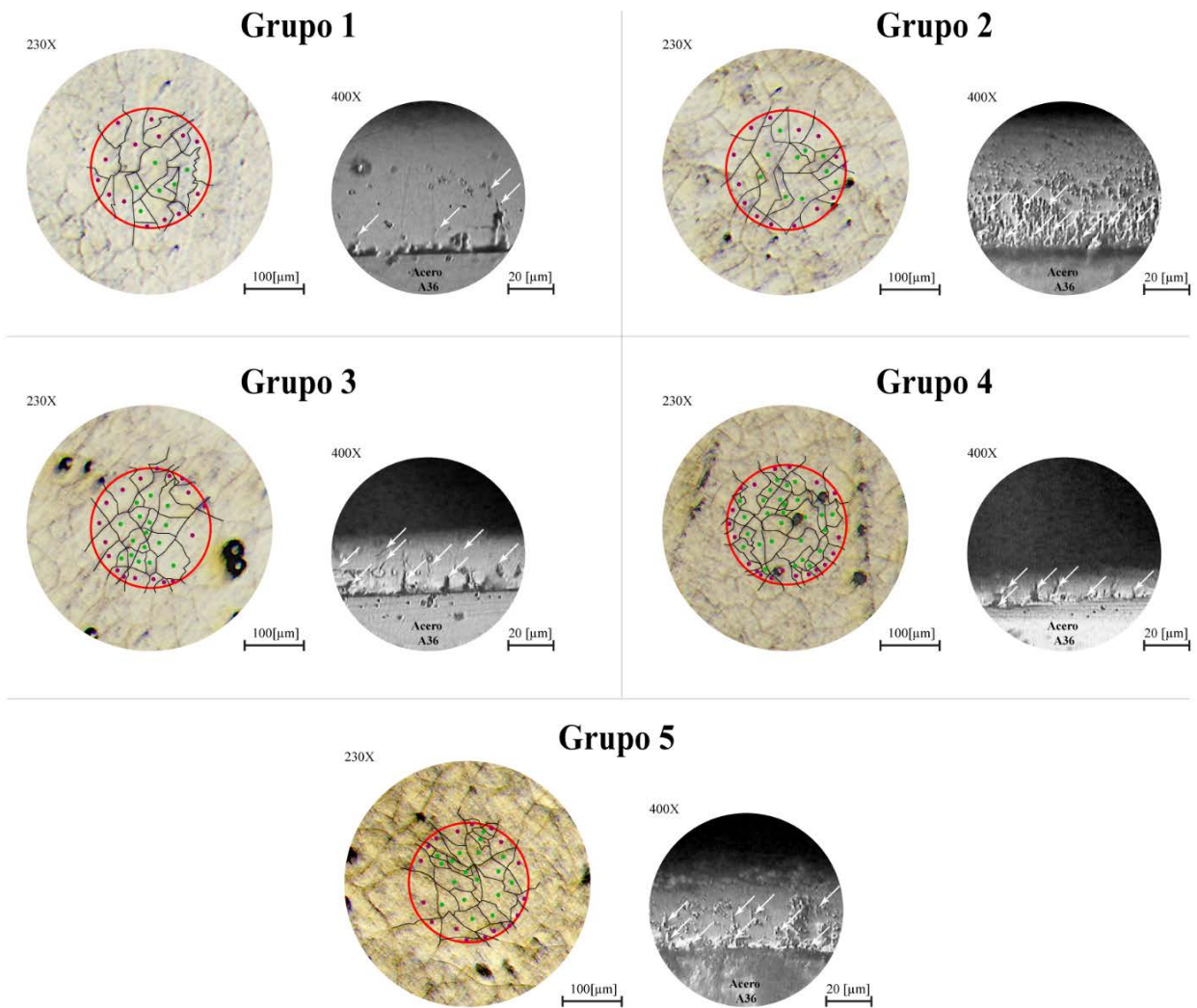


Figura 14: Grietas laterales y clústeres de Cr enmarcados para las probetas pertenecientes a los grupos 1-5.

La cantidad de clústeres que fueron contabilizados en la figura 14 se representan en la tabla 6 a continuación:

Tabla 6: Espesor de Cr medido microscópicamente para las probetas que representan los grupos 1-5.

Grupo	Número de clústeres dentro del Círculo	Número de Clústeres en frontera del Círculo	Cantidad de Clúster por [mm ²]
1	6	14	413.8
2	10	14	541.1
3	16	18	795.8
4	27	20	1177.8
5	18	17	843.5

Según la tabla 6 y como se pudo observar en la figura 14, el grupo 1 posee el menor número de clústeres por área. A menor cantidad de clústeres por área, menor número de grietas por área habrá. La menor cantidad de grietas se encuentra presente en el grupo 1, luego el grupo 2, grupo 3, grupo 5 y finalmente el grupo 4. El orden de dureza obtenida para cada grupo según la tabla 5, es inversamente proporcional a la cantidad de grietas existentes en la probeta. La alta dureza obtenida en las probetas, refleja una menor cantidad de grietas sobre la superficie y una alta densidad de corriente empleada [2]. Según los resultados de este estudio, la cantidad de grietas, disminuye, según aumenta la densidad de corriente en combinación con el tiempo, como se puede observar en la figura 15 a continuación:

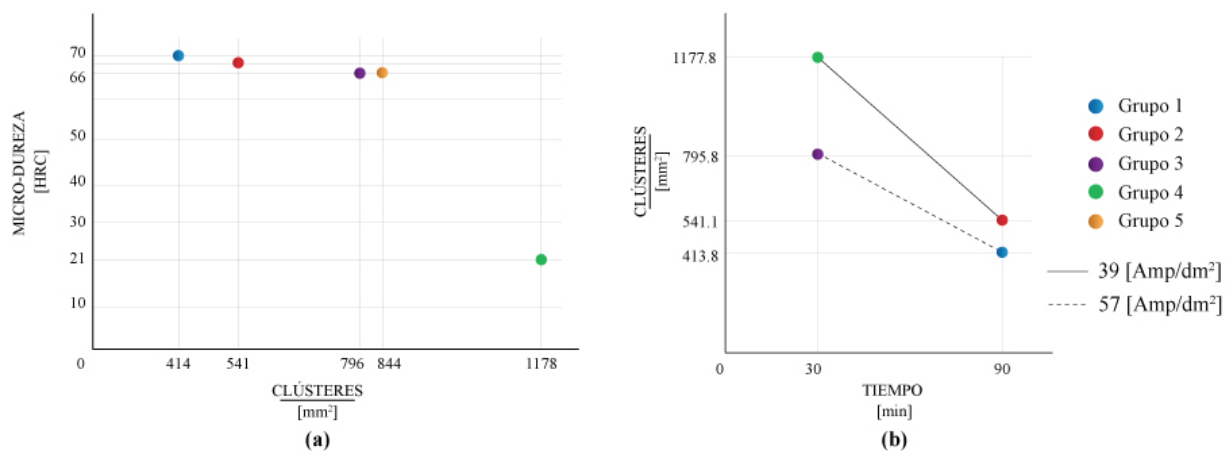


Figura 15: (a) Micro-dureza vs Cantidad de Clústeres superficiales. (b) Cantidad de Clústeres superficiales vs tiempo suministrado a diferentes densidades de corriente.

Según los resultados obtenidos y mostrados en la figura 14 y 15(a), al emplear una menor densidad de corriente, se presenta una mayor cantidad de grietas, y como consecuencia se presenta una menor micro-dureza superficial. Sin embargo, la aplicación de una mayor cantidad de tiempo, influye en la reducción del número de grietas superficiales, ya que, al emplear una misma densidad de corriente durante un período de tiempo más prolongado, la cantidad de grietas es reducida. Se toma a consideración que la exposición prolongada de tiempo dentro del baño electrolítico, deposita una fase de cromo más uniforme que la anterior, con ello las grietas anteriores son cubiertas y el número de grietas se reduce en cuanto se aproxima al límite superficial del depósito de cromo, sin embargo, esta característica de deposición, consta como hipótesis, la cual no se comprueba dentro de este experimento.

En la figura 14 se muestra transversalmente, con una magnificación de 400X, las probetas clasificadas según sus agrupaciones. Se observa que el grupo 1 y el grupo 3 tienen la misma densidad de corriente, pero a medida que la cantidad de depósito de Cr aumenta, el número de grietas disminuye.

La figura 15(b) muestra la comparación entre el tiempo suministrado y la reducción de clústeres superficiales según se incrementa el tiempo para las densidades de corriente equivalentes a: 39 y 57 [Amp/dm²]. El tiempo, representa un cambio significativo en cuanto a la obtención de clústeres superficiales en ambas comparaciones. En ambos casos, la cantidad de clústeres obtenida, es reducida casi por la mitad al triplicar el período de tiempo de electro-deposición. Es importante mencionar que, al observar una menor cantidad de grietas, la micro-dureza superficial aumenta, entonces la relación que existe entre tiempo y micro-dureza se debe a la cantidad de clústeres formados y existe menor cantidad de clústeres mientras mayor sea la densidad de corriente empleada. Por lo tanto, verificando con la figura 15(a), la dureza del depósito de cromo, aumenta a medida que la densidad de corriente y el tiempo aumentan.

Para resumir los resultados obtenidos en este experimento, se presentan en la figura 16, los valores obtenidos en cuanto a cantidad de clústeres por área, tiempo suministrado, densidad de corriente aplicada y micro-dureza obtenida.

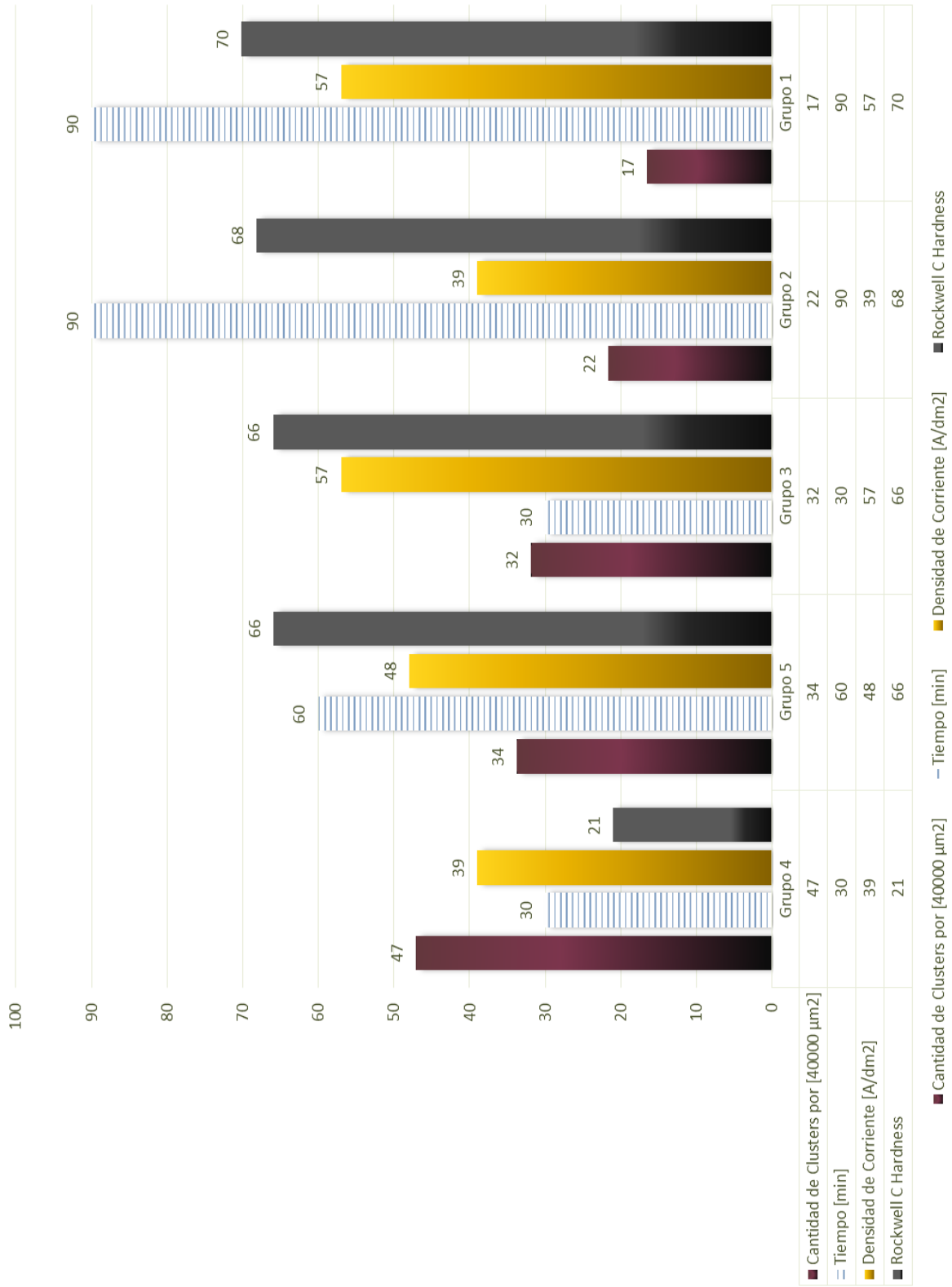


Figura 16: Concatenación de resultados obtenidos según parámetros empleados dentro de este estudio.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACION.

Se logró estabilizar el proceso de cromo duro sobre 5 condiciones de combinación de parámetros de densidad de corriente y tiempo. Se obtuvo 4 mediciones de micro-dureza dentro del rango 65 – 70 Hard Rockwell C [1] previsto inicialmente; estos fueron los grupos 1, 2, 3 y 5, con los valores de 70, 68, 66 y 66 HRC respectivamente. La medición de micro-dureza del grupo 4 es de 21 HRC, bastante alejado del rango de micro-durezas. Los factores que influyeron en la obtención de este resultado fueron: la baja densidad de corriente empleada y el corto período de tiempo suministrado. Se logró además encontrar, la eficiencia experimental y la ecuación de depósito de masa según la carga aplicada a partir de la ley de electro-deposición de Faraday para los parámetros de trabajo dentro de este estudio.

La eficiencia encontrada muestra la versatilidad que ofrece este procedimiento al combinar el tiempo y densidad de corriente. Sin embargo, los resultados obtenidos, muestran un mejor desempeño al momento de utilizar altas densidades de corriente durante períodos prolongados de tiempo. Al utilizar una alta densidad de corriente y mayor tiempo, se reduce la cantidad de grietas superficiales en el Cr depositado, al reducir la cantidad de grietas, se presenta una mayor área superficial de depósito cristalino de Cr. La reducción de la cantidad de grietas superficiales, incrementa la dureza del recubrimiento de Cr. La reducción de la cantidad de grietas no solamente incrementa la dureza, también ofrece al material sustrato (acero A36), una mejor protección en contra de la corrosión y el desgaste.

El análisis de este estudio realizado, recomienda a futuras investigaciones, utilizar densidades de corriente mayores con el objetivo de reducir el número de grietas formadas en el material de Cr depositado. Con una mayor densidad de corriente se obtendrá una mayor dureza, menor cantidad de grietas y mejores propiedades de rendimiento del recubrimiento.

REFERENCIAS

- [1] A Kostylev, Y Pokrovsky, and A Lumpov, "Advanced Chromium Carbide Coatings on Piston Rings by CVD: A Highly Adaptable new method with relatively low cost.," *Cengage Learning*, pp. 22-26, 2012.
- [2] American Society for Metals, *Handbook of Surface Engineering*.: ASM International, 1994.
- [3] American Society for Metals, *Metals Handbook Desk Edition*.: ASM International, 2001.
- [4] Yunus Çengel. Michael Boles, *Termodinámica*. Mexico: Mc Graw Hill, 2009.
- [5] EEUU Environmental Protection Agency., "Chromium Compounds," April 1992.
[Online]. <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html>
- [6] Jewett, R. P. Walter, R. J. Chandler, W. T. Frohberg, R. P., *Hydrogen environment embrittlement of metals*. Canoga Park, CA: NASA United States, 1973.
- [7] Cynthia Zoski, *Handbook of Electrochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [8] James Ellor and Walter Young, *Thermally Sprayed Metal Coatings to Protect Steel Pilings: Final Report and Guide, Issue 528*. Washington DC: Transportation Research Board, 2004.
- [9] Galvano , "Boletín técnico Sistema de Cromo Di-Co," Quito, 2011.
- [10] American Society for Testing and Materials, "Guide for Preparation of Metallographic Specimens," *ASTM E3-01*, pp. 1-12, 2005.
- [11] P. Hindent, *Journal of research of the National Bureau of Standards*., pp. 26,81, 1941.
- [12] T.E Such J.K Dennis, *Nickel and Chromium Plating*, Third Edition ed. Ohio, United States: Woodhead Publishing Ltd & ASM International, 1993.

- [13] Graham Hill & John Holman, *Chemistry in context*. Cheltenham: Nelson Thornes, 2000.
- [14] Procobre Mexico, *Dimensionamiento de conductores electricos de cobre*. Mexico D.F: Procobre Chile, s.a.
- [15] Industria Metalquímica Galvano, *Boletín Técnico Sistema de Desengrase CT-10*. Quito: Galvano, 2011.
- [16] H.K. Birnbaum, *Hydrogen Embrittlement*. s.c: Pergamon Press, 1986.
- [17] Anthony Fischer-Cripps, *Nanoindentation*. New York: Springer, 2011.
- [18] Michael Breitsameter, "Thermal Spraying versus Hard Chrome Plating," *Materials Australasia*, pp. 11-13, 2000.
- [19] Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, *Modern Electroplating*.: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [20] L.J Durney, *Electroplating Engineering Handbook*. New York: Springer, 2011.
- [21] Warsaw University, "Determination of electrochemical equivalent of copper and Faraday's constants.," Varsovia, 2011.
- [22] Steel Founders Society of America & ASM International., *Steel castings Handbook, 6th Edition*. OH: Library of Congress, 1995.
- [23] American Society for Testing and Materials, "Practice for Microetching Metals and Alloys," *ASTM E407*, pp. 1-21, 2005.
- [24] American Society for Testing and Materials, "Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials," *ASTM E384*, pp. 1-24, 2005.
- [25] American Society for Testing and Materials, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size," *ASTM E112*, pp. 1-15, 2000.

[26] Advanced Coatings & Surface Technology, "Tungsten carbide-based coating for hard chrome replacement," *Cengage Learning*, pp. 4-5, 2013.