

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Departamento de Metalurgia

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BANHO
DE CROMO SOBRE AS PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO DE CROMO
DURO

Michele Cipolatto da Rosa

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professora Dr^a Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre
2019

CIP - Catalogação na Publicação

Cipolatto da Rosa, Michele
INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA
DO BANHO DE CROMO SOBRE AS PROPRIEDADES DO
REVESTIMENTO DE CROMO DURO / Michele Cipolatto da
Rosa. -- 2019.
89 f.
Orientadora: Célia Malfatti.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Porto
Alegre, BR-RS, 2019.

1. Cromo duro. 2. Propriedades metalúrgicas. 3.
Composição química. 4. Cromagem. 5. Dureza. I.
Malfatti, Célia, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dedico este trabalho a minha família, namorado e amigos

Pelo apoio e incentivo durante esses anos

e por sempre me apoiarem.

AGRADECIMENTOS

A professora Célia pelos ensinamentos e disposição em me orientar nesse trabalho. És uma mulher que admiro muito.

Ao Airton Luckmann pelos ensinamentos e explicações durante o trabalho. Aos colegas da empresa Everson, Flávio, Douglas, Natália e Cristiano pela paciência, auxílio e acompanhamento. Ao Everson pela instrução na realização dos testes, com paciência e didática. Com vocês eu aprendi muito ao longo desse ano e por isso sou muito grata.

Aos meus pais, André e Rosemere, por estarem sempre presentes e me darem todo o suporte que precisei para a conclusão desse curso. Vocês são a base que formou a pessoa que sou hoje. Tenho orgulho de ter vocês como meus pais

As minhas irmãs, Bruna e Laura, por me apoiarem quando precisei e estarem me incentivando nessa trajetória. Amo muito vocês e sou muito grata por ser vocês existirem.

A minha família, em especial minha vó Rosa, que sempre me acolheu nos momentos difíceis e me incentivou a enfrentar todos os desafios ao longo da minha vida. Você é uma grande inspiração.

Ao meu namorado Felipe, que é um grande parceiro e me amparou quando precisei, além de me motivar a superar as dificuldades que esse trabalho impôs, assim como todas as outras. Obrigada por me apoiar na elaboração desse trabalho e compreender os momentos pelos quais estava desmotivada e insegura.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram e auxiliaram para minha formação pessoal e também profissional. Em especial a Aline, Bianca, Henrique, Priscila e Renato, pela parceria nos momentos bons e ruins.

A Priscila por ceder seu tempo me auxiliando na revisão deste trabalho.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
SUMÁRIO	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Processos Eletroquímicos	4
2.1.1 Processos de galvanoplastia	5
2.2 Princípios da eletrodeposição de metais.....	6
2.2.1 Fatores que influenciam a eletrodeposição de metais	7
2.2.1.1 Densidade de corrente	9
2.2.2 Aplicações dos tratamentos de superfície	12
2.3 Cromo	13
2.3.1 Descoberta do cromo	13
2.3.2 Propriedades Gerais.....	14
2.3.3 Aplicações do cromo	15
2.3.4 Toxicidade e meio ambiente	16
2.3.5 Cromo duro	17
2.4 Banhos de cromo duro.....	17
2.4.1 Composição química dos banhos de cromo duro.....	17
2.4.2 Tipos de banho de cromo.....	19
2.4.2.1 Banho de cromo convencional.....	19
2.4.2.2 Banho de cromo catalisado.....	20
2.4.3 Eletrodeposição de cromo.....	22
2.4.3.1 Reações químicas no ânodo.....	23

2.4.3.2	Reações químicas no cátodo.....	25
2.4.4	Cromo trivalente.....	25
2.4.5	Fatores que influenciam na eletrodeposição de cromo.....	26
2.4.6	Formação de microtrincas.....	28
2.5	Estrutura industrial para a cromagem.....	29
2.5.1	Linha de preparação	29
2.5.1.1	Desengraxante.....	30
2.5.1.2	Ataque básico.....	30
2.5.1.3	Ataque ácido	31
2.5.1.4	Zincagem	31
2.5.1.5	Lavagens.....	32
2.6	Análises metalúrgicas.....	32
2.6.1	Análise de Microdureza.....	32
2.6.2	Análise de Espessura de camada.....	33
2.6.3	Análise de trincas por dm^2	33
3	METODOLOGIA	35
3.1	Estabelecimento dos testes	36
3.2	Corpos de Prova	38
3.2.1	Seleção do material base.....	38
3.2.2	Seleção dos corpos de prova	39
3.2.3	Preparação dos corpos de prova.....	39
3.2.4	Desengraxante	42
3.2.5	Banho Alcalino.....	42
3.2.6	Banho Ácido	42
3.2.7	Zincato	43
3.3	Tanques de cromagem.....	43

3.3.1	Retificador	44
3.3.1.1	Dispositivo de cromagem	44
3.3.1.2	Cromagem	46
3.4	Análise química.....	47
3.5	Análises realizadas	48
3.5.1	Microdureza	48
3.5.2	Espessura de camada	49
3.5.3	Análise de densidade de trincas	51
4	RESULTADO E DISCUSSÃO	53
4.1	Análise de microdureza	53
4.2	Análise de espessura de camada	60
4.3	Análise de densidade de trincas	64
5	CONCLUSÕES	69
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
7	REFERÊNCIAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.3	Potencial padrão de redução em água a 25 °C.	7
Figura 2.4	Zonas existentes nos mecanismos de eletrodeposição de cromo.	8
Figura 2.5	Relação do aspecto da camada de cromo com temperatura vs. densidade de corrente, em um banho de cromo convencional.	10
Figura 2.6	Diferenças no aspecto visual a partir de mesma composição química do banho e temperatura.	11
Figura 2.7	Depósito de cromo queimado.	11
Figura 2.8	Cromita (FeCr_2O_4).	14
Figura 2.9	(a) estrutura cúbica de corpo centrado (b) estrutura cúbica de face centrada.	15
Figura 2.11	Eficiência da corrente utilizada na deposição verificada através da relação $\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{-2}$	18
Figura 2.12	Curva da eficiência do banho de cromo com sulfato e sulfato + fluorídrico vs. com a densidade de corrente.	21
Figura 2.13	Metalurgia da camada cromada utilizando banho (A) catalisador de alta velocidade não fluoretado (B) catalisador fluoretado (C) convencional.	22
Figura 2.14	Ânodo com formação de (a) óxido de chumbo (b) cromato de chumbo na superfície.	24
Figura 2.15	Dureza da camada de cromo vs. temperatura e densidade de corrente.	27
Figura 2.16	Características do depósito de cromo em função da temperatura do banho.	27
Figura 2.18	Endentador e endentação da microdureza Vickers.	33

Figura 3.1	Fluxo da metodologia abordada no estudo da influência da temperatura e composição química na camada cromada no processo de cromo duro.....	35
Figura 3.2	Corpos de prova utilizados na realização dos testes a partir de uma liga fundida A380.	39
Figura 3.4	Parâmetros utilizados no processo de pré-tratamento da superfície antes da etapa de cromagem.	40
Figura 3.5	Linha de testes utilizada para a preparação dos corpos de prova e a cromagem.	41
Figura 3.6	Sistema de exaustão acoplado nos tanques utilizados para realização dos testes.	41
Figura 3.8	Cesto utilizado para imersão dos corpos de prova.	42
Figura 3.10	Tanque de cromo utilizado para a realização dos testes.	43
Figura 3.11	Retificador de corrente utilizado nos testes.....	44
Figura 3.14	Dispositivo unitário para cromagem.....	45
Figura 3.15	Fixação da peça no dispositivo de cromagem.	45
Figura 3.16	Conexão do dispositivo nos barramentos.....	46
Figura 3.17	Processo de cromagem dos corpos de prova.	46
Figura 3.19	Lavagem dos corpos de prova para remoção do excesso de cromo.	47
Figura 3.20	Microdurômetro Qness.	48
Figura 3.21	Endentação da análise de microdureza no microdurômetro Qness.	49
Figura 3.22	Microscópio óptico Leica vinculado ao software LAS V4.9.....	50
Figura 3.23	Corpos de prova observados no microscópio óptico.....	50

Figura 3.24	Equipamento Couloscope para ataque eletroquímico.....	51
Figura 3.25	Disposição de contatos elétricos para ataque eletroquímico.....	52
Figura 3.26	Amostra polida eletroquimicamente visualizada em microscópio óptico.	52
Figura 4.1	Variação da microdureza em relação a concentração de sulfato.....	56
Figura 4.2	Variação da microdureza em relação a concentração de catalisador.	57
Figura 4.3	Variação da microdureza em relação a temperatura para uma composição de banho específica.....	58
Figura 4.4	Variação da microdureza em relação a temperatura para uma composição de banho específica.....	59
Figura 4.5	Variação da dureza em relação a temperatura para uma composição de banho específica.	60
Figura 4.6	Espessura da camada cromada em relação a concentração de sulfato... ..	62
Figura 4.7	Espessura da camada cromada em relação a concentração de catalisador.	63
Figura 4.9	Espessura da camada cromada em relação a temperatura para uma composição de banho específica.....	64
Figura 4.11	Resultado da densidade de trincas.	66
Figura 4.13	Densidade de trincas em relação a temperatura para uma composição de banho específica.	67
Figura 4.14	Densidade de trincas em relação a temperatura para uma composição de banho específica.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Características de processo/ produto conforme o banho de cromo utilizado.	19
Tabela 2.3	- Características de depósitos de cromo.	34
Tabela 3.1	Resumo dos parâmetros empregados para os testes realizados no estudo.	37
Tabela 3.2	Relação ácido crômico/ $[\text{SO}_4]^{-2}$.	38
Tabela 3.3	Composição química da liga A380 (valores em % massa).	39
Tabela 4.1	Resultados de microdureza realizados a partir do durâmetro Qness com 62,5 kgf.	54
Tabela 4.2	Resultados de espessura de camada.	61
Tabela 4.3	Resultado de densidade de trincas.	65

RESUMO

Revestimentos de cromo duro, obtidos a partir de cromo hexavalente apresentam restrições ambientais para uso. No entanto, para diversas aplicações industriais, ainda não existem revestimentos com propriedades que permitam a sua substituição. Dessa forma, estudos reacionados ao efeito da composição química dos banhos e parâmetros de processo têm sido poucos explorados, ainda que extremamente importantes para garantir a integridade e o aumento da vida útil de componentes. Este trabalho visa avaliar o efeito das variações na composição química (diferentes teores de catalisador e sulfato), densidade de corrente e temperatura, sobre as propriedades dos revestimentos de cromo duro obtidos sobre uma liga de alumínio A380, submetido a um mesmo pré tratamento superficial. Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto à microdureza e espessura de camada cromada, bem como à densidade de trincas no revestimento. Os resultados obtidos evidenciaram que os valores de microdureza aumentaram com a concentração de sulfato e catalisador adicionados ao banho. No entanto, o aumento da temperatura provocou redução da microdureza. Além disso, verificou-se que o aumento da concentração de sulfato e da temperatura provocaram uma redução da espessura de camada, tendo sido observado efeito inverso para a concentração de catalisador. Em relação a densidade de trincas, pode-se observar que o aumento da concentração de sulfato no banho de cromo promoveu um aumento da densidade de trincas por dm^2 . Enquanto o aumento da temperatura do banho de cromagem ocasionou redução da densidade de trincas por dm^2 . Não foi observada influência da concentração de catalisador ou da densidade de corrente, considerado-se a faixa de concentração estudada, sobre essa propriedade.

PALAVRAS-CHAVE: Cromo Duro; Cromo Hexavalente; Catalisador; Sulfato; Propriedades Metalúrgicas.

ABSTRACT

Hard chrome plated, obtained from hexavalent chromium, have environmental restrictions for use. However, for various industrial applications, there are still no coating with properties that would replace hard chrome. Thus, studies concerning bath chemical compositions and process parameters are not much explored, although important extracts to guarantee the integrity and the increase of the useful life of components. This work aims to evaluate the effect of variations in the chemical composition (different catalyst and sulfate contents), current density and temperature, on the properties of the hard chromium coatings obtained on an aluminum alloy subjected to the same surface pre-treatment. The coatings obtained were characterized by microhardness and chrome layer thickness as well as the crack density in the coating. The obtained results evidenced that the microhardness values increased with the concentration of sulfate and catalyst added to the plating. However, the increase in temperature caused a reduction in microhardness. In addition, it was found that the increase in sulfate concentration and temperature caused a reduction of layer thickness, and an inverse effect was observed for the catalyst concentration. In relation to the crack density, it can be observed that the increase of the sulphate concentration in the chromium plating promoted an increase of crack density per dm^2 . While the increase in the temperature of the chrome plating caused a reduction of crack density per dm^2 . No influence of the catalyst concentration or current density was observed, considering the concentration range studied, on this property.

KEYWORDS: Hard chrome; Hexavalent chromium; Sulfate; Catalyst; Metalurgic properties.

1 INTRODUÇÃO

Objetivando aprimorar as propriedades superficiais e melhorar o desempenho em serviço, os tratamentos de superfície se destacam em diversos setores do mercado, como automobilístico, doméstico e industrial. Os tratamentos de superfícies estão rotineiramente inseridos nos componentes dos carros que são expostos à atmosfera severa (calotas expostas na neve com sal), em puxadores de móveis, nas fivelas de cintos e em botões e ilhotes de calças e casacos, entre outros.

A gama de possibilidades de tratamentos e revestimentos superficiais garantem as propriedades desejadas a uma diversidade de substratos, aumentando suas propriedades mecânicas/ elétricas (resistência, durabilidade, condutividade elétrica etc.) na região tratada. Dentre os tratamentos de superfície, pode-se citar, por exemplo, os processos eletrolíticos (como níquel eletrolítico, níquel duro, cromo decorativo, cromo duro, anodização) e os não eletrolíticos (como pintura, níquel químico, galvanização a fogo, boretção), sendo que estes últimos não empregam a corrente elétrica.

No ambiente de desenvolvimento e aprimoramento de novos processos e produtos no qual atual, em que a qualidade é fator determinante para se destacar no mercado, o conhecimento dos fenômenos e a sua influência nos resultados mediante às variações dos parâmetros utilizados são essenciais. Maiores exigências nas propriedades de resistência mecânica, estabilidade química (composição química dos banhos galvânicos),

temperatura de processo, bem como os materiais do substrato, são algumas das variáveis consideradas no momento de determinação do tratamento que será empregado.

Processos eletroquímicos empregando cromo são largamente utilizados no mercado para distintas funções. Cromo decorativo e cromo duro possuem diferentes estados de oxidação, promovendo diferentes propriedades finais ao produto (espessura da camada, por exemplo), sendo necessária a análise de qual será o mais indicado. Essas diferenças serão explanadas durante o decorrer do trabalho.

A motivação para realização do presente estudo está relacionada com a dificuldade de manter o banho de cromo com idêntica composição química ao longo do processo de cromagem, devido a variações da matéria-prima, mão de obra e mesmo condições do ambiente. O conhecimento sobre os efeitos da variação da concentração do sulfato e do catalisador em processo de cromo duro é limitado. Poucos estudos têm sido destinados a esta área, que é relativamente complexa. A avaliação das propriedades metalúrgicas do revestimento deve ser realizada para avaliar o efeito de parâmetros operacionais e composição do banho de cromo sobre a qualidade do produto final.

O objetivo geral do trabalho foi estudar o efeito das variações do teor de catalisador e de sulfato no banho de cromo, para diferentes temperaturas e densidades de corrente, sobre as propriedades metalúrgicas (microdureza, espessura de camada cromada e densidade de trincas) dos revestimentos de cromo duro obtido sobre ligas de alumínio A380.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Avaliar como alterações na composição química do sulfato e do catalisador afetam a dureza das peças cromadas;
- Avaliar como alterações na temperatura do banho de cromo afetam a dureza das peças cromadas;

- Avaliar como alterações na densidade de corrente afetam a dureza das peças cromadas;
- Avaliar como alterações na composição química do sulfato e do catalisador afetam a espessura de camada cromada;
- Avaliar como alterações na temperatura do banho de cromo afetam a espessura de camada cromada;
- Avaliar como alterações na densidade de corrente afetam a espessura de camada cromada;
- Avaliar como alterações na composição química do sulfato e do catalisador estão relacionadas com a quantidade de trincas por dm^2 ;
- Avaliar como alterações na temperatura do banho de cromo estão relacionadas com a quantidade de trincas por dm^2 ;
- Avaliar como alterações na densidade de corrente estão relacionadas com a quantidade de trincas por dm^2 ;

2 REVISÃO DA LITERATURA

Esse capítulo se inicia pelos conceitos de eletrodeposição, abrangendo suas aplicações e as reações que ocorrem durante o processo, e adentrando nas propriedades do elemento cromo, que no trabalho fora utilizado como o metal a ser depositado. Será explanada a estrutura que uma galvânica possui, além das especificações que deve possuir uma linha de cromagem. Por fim, são apresentados os compostos utilizados nos banhos de cromagem e como eles interferem nas propriedades obtidas da camada cromada das peças.

2.1 Processos Eletroquímicos

Conforme Hamilton (1958), os processos eletroquímicos são aqueles que permitem a formação de depósitos sólidos sob superfícies condutoras. Munford (2002) explica que, para as reações químicas ocorrerem, possibilitando a eletrodeposição, são necessários estímulos elétricos que, por obrigatoriedade, possuem dois polos divergentes para que o circuito elétrico esteja completo (um polo positivo e o outro negativo), promovendo dois efeitos distintos. Em um dos polos há deposição do material, enquanto no outro a sua remoção. Para isso, é necessário que uma corrente elétrica – seja através de uma fonte de corrente ou fonte de tensão - tenha a capacidade de passar de um polo a outro, através de um eletrólito com propriedades condutoras.

Peruzzo (2003) explica que mediante a diferença da carga elétrica nos polos, ocorrem dois processos competitivos, um de redução e outro de oxidação, denominando este de processo redox. Tem-se, no polo negativo, a denominação de ânodo, onde ocorre o direcionamento dos ânions, promovendo a oxidação do material e sua perda de massa e, com isso, a perda de elétrons e o aumento do seu nox. O polo concorrente é o cátodo, sendo este o polo positivo, onde ocorre o direcionamento de cátions, promovendo a redução do material e seu ganho de massa, há ganho de elétrons e a redução do seu nox.

2.1.1 Processos de galvanoplastia

Um dos requisitos para a promoção de processos eletroquímicos é a presença de corrente elétrica. Sua geração pode decorrer de duas maneiras: através de uma fonte de tensão, ou através de uma fonte de corrente elétrica. Vale lembrar que, nos processos de tratamentos de superfície, também há processos não eletrolíticos, que são aqueles que ocorrem de maneira natural, sem aplicação da corrente elétrica (pintura, zincagem química, níquel químico, entre outros).

George Simon Ohm (1787-1854) foi quem verificou pela primeira vez que há uma relação entre a corrente elétrica e tensão, denominando esta de Lei de Ohm. Essa afirma que: *“A tensão V em um resistor é diretamente proporcional à corrente I através dele”*, isto é:

$$R: V/I$$

Onde:

R: Resistência elétrica (Ω);

V: Tensão (V);

I: corrente elétrica (A).

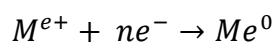
Existem diversas técnicas de eletrodeposição, que dependem do sistema eletroquímico adotado (principalmente da fonte utilizada). Como principais métodos podem ser citados o potenciostático e o galvanostático.

Munford (2002) explica que os processos de eletrodeposição potenciostático são aqueles em que a tensão é mantida constante e a variação da corrente elétrica ocorre conforme a Lei de Ohm. Enquanto que, nos processos de eletrodeposição galvanostático, a corrente é mantida constante. A variação da corrente está diretamente relacionada com a espessura da camada depositada. Essa relação é explicada através da Lei de Faraday, que relaciona a quantidade de material que será depositado quando aplicada determinada corrente elétrica, que será tratado no item 2.2.1.1.

2.2 Princípios da eletrodeposição de metais

Uma enorme gama de teorias foram criadas para explicar o fenômeno da eletrodeposição. Conforme Costa (2016), pode-se compreender o processo de eletrodeposição a partir de uma barra metálica inicial (Me), mergulhada em uma solução que contenha íons metálicos dissolvidos (M^{e+}). Para a deposição ocorrer é necessário que seja aplicada uma corrente elétrica, que possibilite a variação da carga dos íons dissolvidos, assim promovendo sua redução na superfície catódica.

A reação a seguir apresenta a deposição que ocorre na superfície do eletrodo, até o equilíbrio termodinâmico ser atingido.



Segundo Gentil (1996), para definição dos metais que serão necessários no processo de eletrodeposição, é necessário avaliar seu potencial de redução padrão. Esse potencial indica a tendência para o material sofrer redução quando comparado a um eletrodo de hidrogênio, quando exposto a uma determinada temperatura e pressão. O material tende a se reduzir ou se oxidar conforme sua tendência de receber ou doar elétrons, respectivamente. Quanto mais negativo o potencial de redução do íon, maior será a

tendência a se reduzir. Enquanto que, quanto mais positivo o potencial de redução do íon, maior sua tendência a se oxidar.

A Figura 2.1 apresenta os potenciais de redução padrão em água a 25 °C, usando como referência o eletrodo de hidrogênio.

Figura 2.1 Potencial padrão de redução em água a 25 °C.

Potencial (V)	Semi-reação de redução
+2,87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
+1,51	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$
+1,36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
+1,33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
+1,23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1,06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
+0,96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$
+0,80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0,77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0,68	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0,59	$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$
+0,54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
+0,40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
+0,34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0,28	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
-0,44	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
-0,76	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
-0,83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
-1,66	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
-2,71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
-3,05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

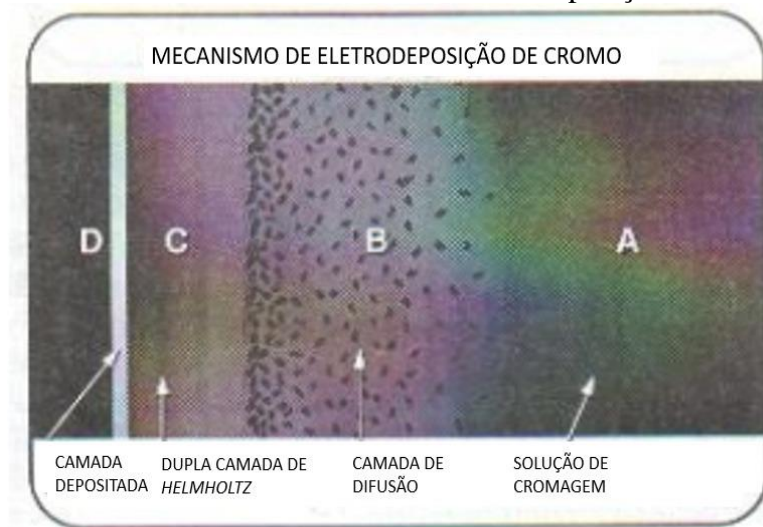
Fonte: COSTA, 2014.

2.2.1 Fatores que influenciam a eletrodeposição de metais

Cada metal tem suas particularidades para se eletrodepositar. A seguir será abordado, num aspecto geral, o comportamento no momento da deposição, já direcionando para o comportamento do metal estudado no presente trabalho, que é o cromo.

Segundo a teoria de James Hoare, diversos fatores influenciam no mecanismo de eletrodeposição. Há diferentes regiões durante o processo, sendo que as reações significativas para redução ocorrem numa camada limitada. A Figura 2.2 apresenta as áreas consideradas:

Figura 2.2 Zonas existentes nos mecanismos de eletrodeposição de cromo.



Fonte: Desconhecida. (Adaptada pela autora em 23/05/2019).

A dupla camada de Helmholtz possui espessura em torno de 1 nm, sendo este o local em que efetivamente ocorrem as reações. No caso de banhos de cromo, é o local no qual tem-se a atuação efetiva de catalisadores, aumentando a eficiência catódica.

Segundo James Hoare, a camada de difusão (dN) é a zona na qual ocorrem as movimentações de íons, fazendo com que estes sejam movimentados para a camada de Helmholtz continuamente. Com ausência de agitação, sua espessura fica em torno de 0,2 mm e com intensa agitação passa a ser 0,015 mm.

A equação a seguir define as influências externas na eletrodeposição, sendo estabelecida com corrente constante:

$$R = \frac{D(C_0 - C_e)}{dN}$$

Onde:

R: grau de difusão dos íons / Velocidade de deposição do cromo - moles de íons/cm²/s;

D: constante de difusão (varia de metal para metal) – cm²/s;

C₀: concentração de íons no banho de cromo – moles de íons;

C_e: concentração de íons junto ao cátodo (moles de íons);

dN: espessura da camada de difusão – cm;

Para que as influências sejam identificadas, é necessário que haja passagem de corrente através do metal. Mediante a essa equação, pode-se concluir que:

- a) a velocidade de deposição aumenta com a redução de dN, sendo que este pode ser reduzido com o aumento da agitação na camada de difusão;
- b) o grau de difusão (R) aumenta com a elevação da concentração de íons no banho;
- c) a temperatura está relacionada com a constante de difusão: seu aumento gera um aumento da constante de difusão, aumentando a velocidade de deposição. Há uma temperatura na qual a velocidade de deposição é máxima para todos.

2.2.1.1 Densidade de corrente

A densidade de corrente está relacionada com a primeira lei de Faraday, que enuncia que “a massa de uma substância formada ou transformada num eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica que atravessa o sistema de um eletrodo a outro e à massa molar dessa substância”(ALEXANDER, 2013).

Essa relação está descrita na equação:

$$Q = i . t$$

Onde:

Q: carga elétrica (A. s ou Coulomb);

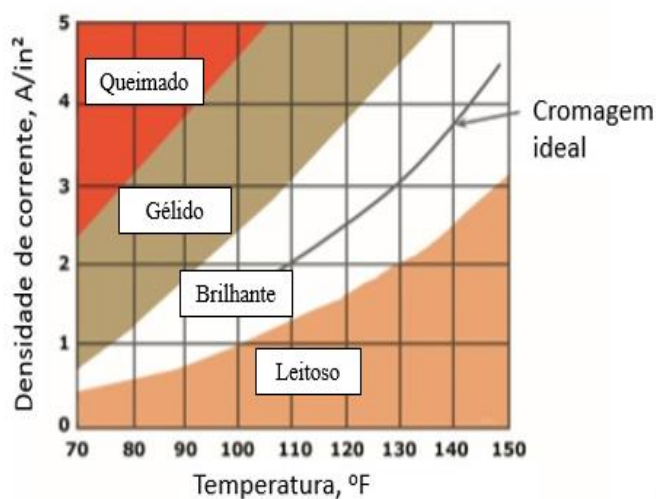
i: densidade de corrente (A);

t: tempo (s).

A partir dessa equação, calcula-se a quantidade de carga elétrica das reações. Para verificar a massa de substância obtida ou transformada na eletrólise, basta relacionar os coeficientes das semirreações anódica e catódica (verificar quantos elétrons irão participar da reação), devidamente balanceadas, com a massa molar e a constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4$ C). Portanto, para depositar mais material é necessário utilizar densidade de corrente mais elevada ou maiores tempos, que geram maior carga elétrica.

Zitko (2002) apresenta a relação do efeito visual que a deposição terá em função da densidade de corrente e a temperatura aplicadas no processo, conforme Figura 2.3. A relação do aspecto do depósito em relação a densidade de corrente e temperatura, está relacionada com o tipo de banho utilizado.

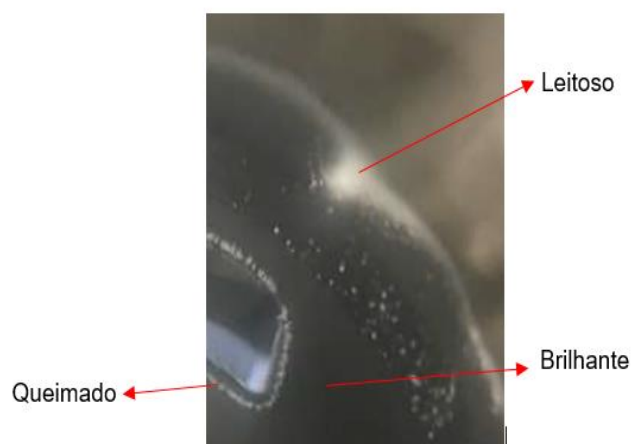
Figura 2.3 Relação do aspecto da camada de cromo com temperatura vs. densidade de corrente, em um banho de cromo convencional.



Fonte: ZIKTO, 2002 (Adaptada pela autora em 15/06/2019).

A Figura 2.4 apresenta diferentes aspectos visuais para o depósito cromado, a partir de um mesmo processo de eletrodeposição. Já a Figura 2.5 apresenta um depósito queimado.

Figura 2.4 Diferenças no aspecto visual a partir de mesma composição química do banho e temperatura.



Fonte: A AUTORA, 2019.

Figura 2.5 Depósito de cromo queimado.



Fonte: ZITKO, 2002.

2.2.2 Aplicações dos tratamentos de superfície

A partir dos anos 90, a resistência à corrosão passou a ser exigida por usuários e pela indústria automobilística. O aprimoramento e desenvolvimento foi realizado em três frentes:

- 1) qualidade: aderência, resistência mecânica e resistência à corrosão;
- 2) proteção do meio ambiente: redução da poluição (metais pesados e cianetos no processamento);
- 3) redução dos custos de produção: maior produtividade e redução dos custos da matéria-prima.

Este fato foi um dos fatores determinantes para impulsionar a área de tratamentos de superfície, desenvolvendo novos tratamentos e revestimentos e aperfeiçoando os já existentes. A correlação entre propriedades mecânicas e método de processamento está se disseminando no mercado, sendo utilizado em diversos setores.

Diversos tratamentos de superfície capacitam a engenharia e indústria moderna a adequarem o seu processo, otimizando as propriedades e design do produto final. A metalização de plástico, por exemplo, é um processo que vêm sendo largamente utilizado na indústria automobilística e de acabamento de móveis e eletrodomésticos. Atualmente, são 70 milhões de m³/ano submetidos a este tratamento, mundialmente.

Os processos de galvanoplastia, segundo o SESI (2007), podem ser utilizados para as seguintes aplicações:

- a) indústria automotiva;
- b) indústria metalmeccânica;
- c) indústria de bijuterias;
- d) construção civil;
- e) indústria de utensílios domésticos;
- f) indústria de informática;

- g) indústria de telefonia;
- h) indústria moveleira;
- i) recuperação de objetos decorativos.

2.3 Cromo

2.3.1 Descoberta do cromo

Johann Gottlob Lehmann, durante escavações em 1761, na Rússia, se deparou com um minério desconhecido de cor alaranjada que, na época, acreditou-se ser composto de chumbo, selênio e ferro. Peter Pallas, escavando nesse mesmo lugar em 1770, se deparou com o mesmo minério, sendo este enviado a Louis Nicolas Vanquelin no ano de 1797, que evidenciou que se tratava de cromita, representada na Figura 2.6.

No ano seguinte, através do aquecimento à altas temperaturas do carvão vegetal que continha esse minério, observou-se a obtenção isolada do cromo. Devido às diferenças de colorações evidenciadas durante o seu aquecimento, o nome cromo foi sugerido por Fourcroy e Hauy, que vem do grego (Chroma) e significa cor.

Em um primeiro momento, suas aplicações estavam voltadas a área de pinturas superficiais, devido ao elemento cromo ter propriedades aderentes nas superfícies em que era aplicada, possuindo alta durabilidade da pintura aplicada. Sua produção comercial iniciou em 1816, por Andreas Kurtz, voltada para a pigmentação de ônibus escolares. Logo em seguida, começaram a sua utilização em curtumes, impulsionada por Friedrich Knapp. As aplicações metalúrgicas iniciaram em 1910, porém somente em 1919 o elemento começou a ser utilizado na fabricação de aços como elemento de liga, o que atualmente representa o maior volume de cromo consumido (aproximadamente 85% das aplicações).

As minas de cromita são encontradas no Brasil, Rússia, Finlândia, África do Sul, Turquia, Índia, Albânia e Zimbábue. Sua conversão para cromo químico ocorre através

do processo de redução em presença de alumínio ou silício, sendo seu produto utilizado como ferro-cromo para metalurgia, refratários e indústria química.

Figura 2.6 Cromita (FeCr_2O_4).



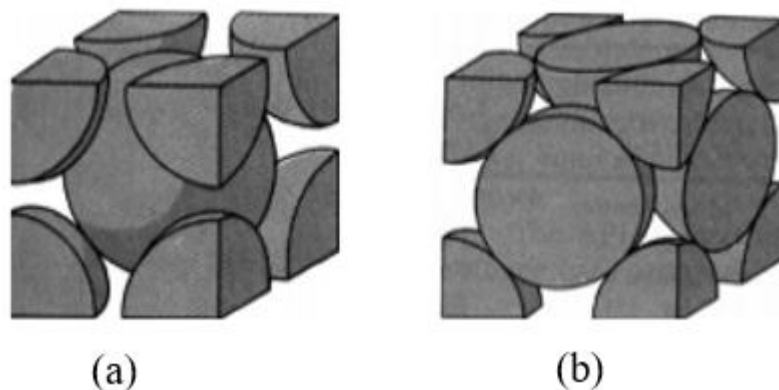
Fonte: BA MINERAÇÃO, 2013.

2.3.2 Propriedades Gerais

O cromo é um metal de aspecto cinza, brilhante e sem odor. É encontrado na forma de minério conhecido como cromita (FeCr_2O_4), sendo que quase metade da sua produção vem da África do Sul. Possui massa atômica de 51,996, a partir de quatro isótopos ^{50}Cr (4,31%), ^{52}Cr (83,76%), ^{53}Cr (9,55%) e ^{54}Cr (2,38%); além desses, possui cinco isótopos radioativos. Seu número de oxidação varia de -2 até +6, sendo que Cr^0 , Cr^{+3} e Cr^{+6} são as formas mais estáveis, comumente presente em óxidos, sulfatos e cromatos.

Dentre suas propriedades físico-químicas, explanadas por Gentil (1996), possui uma densidade de $7,2 \text{ g/cm}^3$, quando considerado o cromo metálico, possui ponto de fusão em $1903 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição em $2672 \text{ }^\circ\text{C}$, é insolúvel em água, porém em estado de ácido crômico tem solubilidade em 63 g/L em água, e solubilidade total em éter, etanol, ácido sulfúrico e nítrico. Em estado original, possui uma estrutura cúbica de corpo centrado, havendo uma transformação para uma estrutura cúbica de face centrada em $1840 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo essas apresentadas na Figura 2.7.

Figura 2.7 (a) estrutura cúbica de corpo centrado (b) estrutura cúbica de face centrada.



Fonte: ARANTES, 2014 (Adaptada pela autora em 14/05/2019).

2.3.3 Aplicações do cromo

As aplicações de cromo são divididas em dois segmentos: aplicações decorativas e aplicações de aumento da resistência ao desgaste do material. O primeiro caso é realizado por meio de depósito de cromo trivalente, sendo este um material menos nocivo ao ambiente e às pessoas que operacionam o processo. Tratam-se de depósitos que visam melhorar o aspecto visual da superfície das peças e o manutenção desse aspecto, por determinado período. Armações de mesas e cadeiras, lustres, utensílios de uso culinário são exemplos com esta finalidade. O segundo caso visa o aumento das propriedades mecânicas do material, quando sujeito a elevados esforços mecânicos. Isto é obtido através de processo com cromo hexavalente (cromo duro), que requer inúmeros cuidados operacionais e ambientais, devido à toxicidade dos insumos necessários. Interiores de cilindros mecânicos, pistões e engrenagens são exemplos para esse processo, porém atualmente há inúmeras pesquisas que visam a substituição do processo.

2.3.4 Toxicidade e meio ambiente

O cromo é um metal que varia sua toxicidade em função do seu estado de oxidação. Cromo trivalente forma complexos octaédricos, não conseguindo penetrar facilmente no organismo humano. Porém, para algumas aplicações e propriedades finais desejadas, é necessário fazer uso do cromo hexavalente (para obtenção do revestimento de cromo duro). Este, por sua vez, apresenta-se como ânion tetraédrico e pH fisiológico, que consegue penetrar nos canais das membranas celulares. Caso seja inalado em proporções maiores que $2\mu\text{L}/\text{m}^3$, pode causar irritações no nariz, coriza, espirros, coceira, sangramentos, úlceras e ruptura do septo nasal. Exposições por longos períodos, e com concentrações acima de 100 vezes a concentração em ambientes naturais, estão associadas a câncer de pulmão, conforme a Agência Internacional de Investigação de Câncer (International Agency for Research on Câncer- IARC) que indica este elemento dentre os compostos que são cancerígenos para seres humanos.

Se não manuseado corretamente, pode gerar diversos danos à saúde humana. Para que sua concentração no ar não seja nociva, os banhos de cromo industriais utilizam surfactantes (supressores de vapor), que tem por propósito alterar a tensão superficial do banho, reduzindo consideravelmente a quantidade das moléculas de cromo que são dissipadas no ambiente, conforme esclarecido por Lausmann (2007). Um controle da contaminação da atmosfera, próximo aos tanques de cromagem, deve ser seguidamente realizada, para garantir que não ocorra a contaminação.

No Brasil, há a Resolução do Conama nº 397/2008 que fixa os padrões de emissão de efluentes em águas no estado do Rio Grande do Sul. Nessa resolução estão expressas as características químicas do efluente tratado, sendo exigida também a obrigatoriedade das empresas manterem instalações com tecnologia suficiente para atingir os padrões exigidos pela legislação. Para o efluente, a concentração permitida é de 0,1 mg/L de cromo hexavalente e de 0,5 mg/L de cromo total.

O elemento faz parte do EPA (Agência Ambiental do EUA), classificando este entre os 129 poluentes mais críticos. A União Europeia, criou em 2006 duas diretrizes, uma delas é a RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances), que proíbe o uso de substâncias perigosas, dentre elas o cromo hexavalente, na fabricação de equipamentos eletrônicos, além de limitar em 0,1 % na composição de manufaturados que vem da China, EUA, entre outros países; caso não respeitada, sua comercialização é proibida na Europa.

Diversos ramos de pesquisas estão se destacando em prol de algum material que substitua as propriedades que o cromo hexavalente proporciona.

2.3.5 Cromo duro

Conforme Souza (2000), faz-se uso de revestimentos de cromo duro para se obter elevados níveis de dureza (entre 800 a 1200 HV), resistência ao desgaste e à corrosão, além de propiciar baixo coeficiente de atrito. Segundo Lausmann (2007), as propriedades obtidas são funções do tipo de banho utilizado (banho convencional ou catalisado), qualidade do banho (teor de contaminantes) e dos parâmetros fixados (densidade de corrente, tempo e temperatura).

2.4 Banhos de cromo duro

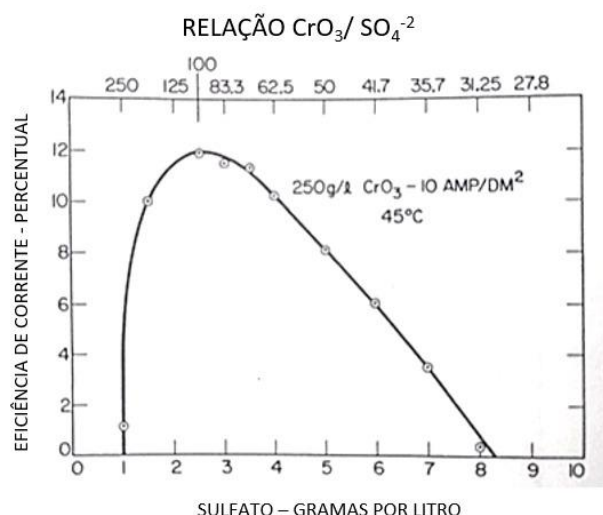
2.4.1 Composição química dos banhos de cromo duro

Conforme descrito por Bertorelle (1960), os banhos possuem componentes padrões, que devem ser controlados analiticamente, e situar dentro das faixas de concentração, conforme as características discriminadas. Os principais formadores dos banhos são:

- a) Trióxido de cromo (CrO_3): é o sal responsável pelo fornecimento de cromo na solução. Sua concentração no banho de cromo duro pode variar de 200 a 500 g/L, dependendo da finalidade. Este produto químico é encontrado comercialmente, porém é de complexa manipulação e elevada toxicidade;

- b) Ácido sulfúrico (H_2SO_4): o SO_4^{2-} é responsável por possibilitar a reação catódica. Dubpernell (1977) explica que há uma relação entre ácido crômico/ ácido sulfúrico, apresentado na Figura 2.8, representada a eficiência de corrente, sendo a melhor relação estabelecida de 100:1 a 120:1. Valores demasiadamente acima disto, modificam a capacidade de depósito em zonas distantes das pontas, enquanto que valores inferiores são preferenciais, pois este elemento é o que faz com que a reação de eletrodeposição ocorra. Isso ocorre pois há competições entre as reações que ocorrem no momento da deposição, conforme apresentado no item 2.4.3 que parte da corrente é utilizada para essas reações paralelas.

Figura 2.8 Eficiência da corrente utilizada na deposição verificada através da relação $\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{2-}$.



Fonte: DUBPERNELL, 1977 (Adaptada pela autora em 23/06/2019).

- c) Fluoreto (F^-): ao ser adicionado, aumenta o poder de penetração, além de modificar os limites de cromagem brilhante e as velocidades das reações que ocorrem na interface ânodo/ solução/ cátodo;
- d) Contaminantes: é comum a presença de impurezas em solução de cromagem. Além dos compostos do próprio substrato, podemos citar a presença de silício, alumínio, magnésio, etc., que, por vezes, são originários do minério no

momento da obtenção do ácido crômico, ou até mesmo de ácido sulfúrico oriundo de processos de pré-tratamento. O cromo trivalente é proveniente das reações químicas do banho.

2.4.2 Tipos de banho de cromo

Segundo D’Amaro (2004), há diferenças significativas nos parâmetros setados nos processos conforme o tipo de banho utilizado. Além dos parâmetros de montagem e processo, tem-se características distintas em cada caso, como dureza de camada, eficiência de banho e número de trincas (fissuras).

A Tabela 2.1 apresenta as características obtidas (como dureza, aparência e número de fissuras) para diferentes tipos de banho de cromo.

Tabela 2.1 Características de processo/ produto conforme o banho de cromo utilizado.

	Convencional	Catalisado fluoretado	Catalisado Isento de Fluoreto
Ácido Crômico (g/L)	250	250	300
Ácido sulfúrico	2,5-3,0	2,5-3,0	3,3-4,0
Temperatura	55-60	55-60	65-70
A/dm ²	30-50	30-50	30-50
Aparência	Opaco a semibrilhante	Semibrilhante a brilhante	Brilhante a altamente brilhante
Dureza (HV)	850 – 950	950 – 1050	>1050
Eficiência	15-17%	18-25%	25-26%
Nº de fissuras	5	10-40	10-40

Fonte: D’AMARO, 2004.

2.4.2.1 Banho de cromo convencional

O banho de cromo convencional é utilizado comercialmente desde a década de 1920. Loar et al. (1974) explicam que este banho é constituído de ácido crômico e uma pequena concentração de sulfato. A camada metálica depositada apresenta diversos poros, os quais

podem ser fontes acumuladoras de produtos químicos e demais substâncias, que podem vir a afetar as propriedades metalúrgicas da peça, reduzindo a resistência à corrosão e ao desgaste. Além disso esses vãos afetam a resistência ao desgaste da camada, pois reduzem a resistência mecânica nesta região.

Lausmann (2007) revela que os tempos de cromagem nesse processo são elevados, devido à baixa eficiência do processo, ou seja, diversas reações ocorrem durante o processo de deposição, a eficiência significa qual percentual da corrente aplicada no processo é voltada para a deposição do metal. Reações como a eletrólise da água competem para o uso efetivo desta corrente elétrica.

2.4.2.2 Banho de cromo catalisado

2.4.2.2.1 *Banho de cromo catalisado com fluoreto*

Por volta da década de 1950, começou-se a comercialização deste banho. Lausmann (2007) citou as características dos banhos fluoretados:

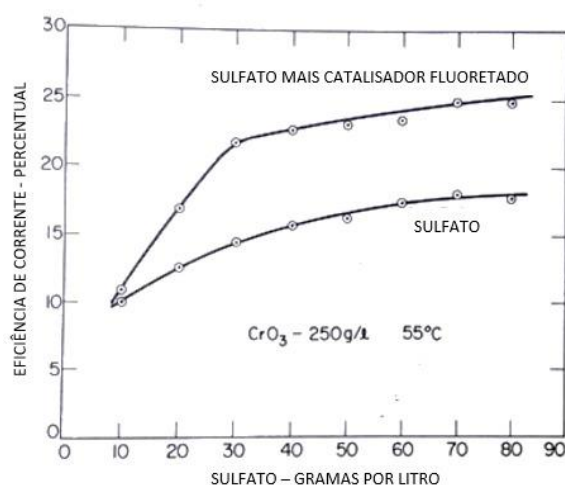
- a) altamente resistente a oxidação ácida e de outras soluções oxidantes, como soluções alcalinas;
- b) resistência à altas temperaturas;
- c) facilmente dissolvido em água e reduz a tensão superficial do cromo a 22mN/m^2 ;
- d) se a qualidade dos surfactantes for assegurada, podem ser utilizados em todas as soluções baseadas em Cr^{+6} , sem influenciar a qualidade da galvanização;

A formação de espuma era critério de eficiência de dosagem, erroneamente. O método correto é pela viscosidade, sendo que este teste depende do tipo de solução e concentração de cromo. Um dos testes para verificar a qualidade do ar próximo aos banhos de cromo é o do papel, em que um papel é inserido em um tubo dos evaporadores por cinco minutos, quando retirado deve estar isento de coloração.

A concentração de catalisador é estável e não se decompõe, porém, o consumo varia devido ao arraste sofrido durante o processo de cromagem. Dubpernell (1977) apresenta

a curva da eficiência do processo para diferentes composições químicas do banho. Quando neste há catalisador com adição de fluoreto, a eficiência do processo é de aproximadamente 19 - 25 %, enquanto banhos catalisados isento de fluoreto está por volta de 13 - 18 %, conforme apresentado na Figura 2.9.

Figura 2.9 Curva da eficiência do banho de cromo com sulfato e sulfato + fluorídrico vs. com a densidade de corrente.



Fonte: DUBPERNELL, 1977 (Adaptada pela autora em 23/06/2019).

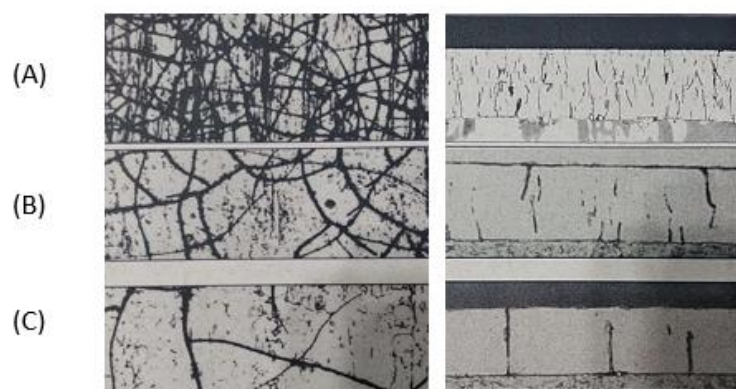
2.4.2.2.2 Banho de cromo catalisado sem fluoreto

Conforme apresentado por D'Amaro (2004), o processo de cromo duro isento de catalisador apresenta a vantagem da estabilidade para operar em temperaturas superiores e a com elevadas densidades de corrente. Como vantagem do uso desses parâmetros, há um significativo aumento de produtividade devido à redução do tempo de depósito.

Dentre a diversidade de banhos sem fluoreto, como os catalisadores de alta velocidade não fluoretados. Loar et. al (1974) explicam que esses catalisadores estão sendo comercializados desde a década de 1980, atraindo usuários devido a sua alta eficiência (20 - 27 %) e excelentes propriedades da camada depositada. Dentre essas propriedades podemos citar a elevada dureza (sendo a mais alta em relação aos demais

tipos de banho), excelente resistência à corrosão, ao desgaste e qualidade visual do depósito (extremamente brilhante). Lausmann (2007) esclarece a partir da Figura 2.10 que o principal mecanismo para essa variação nas propriedades é devido ao assentamento dos domos de cromo na formação da camada, levando a formação de microtrincas, que aumentam a resistência mecânica da camada.

Figura 2.10 Metalurgia da camada cromada utilizando banho (A) catalisador de alta velocidade não fluoretado (B) catalisador fluoretado (C) convencional.



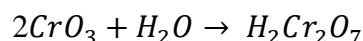
Fonte: LAUSMANN, 2007. (Adaptada pela autora em 12/05/2019).

2.4.3 Eletrodeposição de cromo

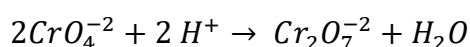
Os mecanismos de deposição de cromo possuem diversas vertentes até os dias de hoje. Lausmann (2007) explica algumas teorias que foram traçadas até 2007, como a de Muller, que acredita que a deposição se dá através da redução direta do cromo hexavalente em cromo metálico. Assim como a de Liebreich, que sugere que a curva de densidade de corrente da deposição de cromo hexavalente é estabelecida através das seguintes ocorrências:



O trióxido de cromo é o composto mais utilizado comercialmente para o processo de cromagem. Possui a característica de reagir com a água, formando como composto final ácido dicrômico, além de ácido monocrômico como estágio intermediário:



Os banhos de cromo permanecem em solução aquosa, onde o equilíbrio é estabelecido conforme a equação:

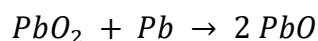


Segundo o Princípio de Le Chatelier, proposto em 1888, quando um sistema passa por perturbações, sendo elas em relação a velocidade de reação, concentração e temperatura, esse responderá para se neutralizar e reestabelecer o equilíbrio. O aumento na concentração de um reagente favorece a reação direta. Como há uma quantidade alta de cromato no banho de cromagem, esse equilíbrio é deslocado a favor da formação de ácido dicrômico.

2.4.3.1 Reações químicas no ânodo

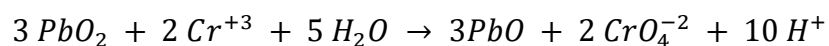
Conforme Lausmann (2007), para que a deposição de cromo ocorra, o ânodo deve ser composto de um material que consiga fazer a transferência da carga elétrica. Usualmente, no processo de cromo duro, são utilizadas ligas de chumbo ou até mesmo chumbo de alta pureza; menos usual, são os de cobre e titânio.

Lausmann (2007) descreveu as reações que ocorrem na superfície do ânodo de chumbo: há a oxidação do oxigênio presente na água, além da reoxidação do cromo (trivalente para hexavalente) para densidades de corrente inferiores a 35 A/dm².

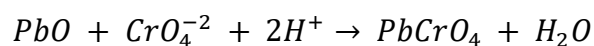


No ânodo de chumbo, quando a corrente é interrompida, é reduzido de Pb⁺⁶ a Pb⁺³. Durante essa reação, há uma interação química entre cromo e chumbo, formando óxido de chumbo. Foi observada que esta formação aumenta a vida útil do ânodo. Isso pode

estar atrelado, segundo Mautone (1997), a boa condutividade elétrica desse produto da reação, funcionando como um catalisador para a reoxidação do cromo.

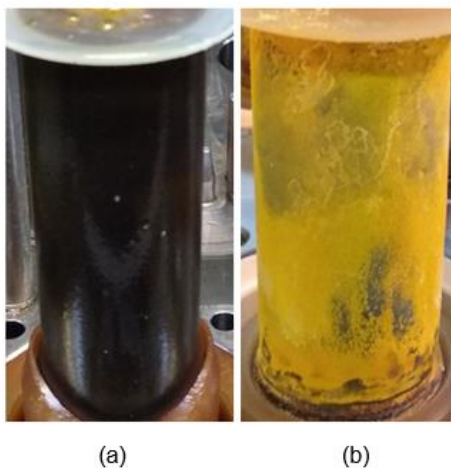


Se o ânodo não for rotineiramente limpo, a reação acima é dificultada, formando cromato de chumbo (conforme a equação abaixo) sendo este um composto de baixa condutividade elétrica e de baixa solubilidade em água, dificultando a posterior limpeza do ânodo.



A Figura 2.11 apresenta as diferenças visuais na coloração dos ânodos, conforme a formação do composto superficial de óxido de chumbo e de cromato de chumbo em sua superfície.

Figura 2.11 Ânodo com formação de (a) óxido de chumbo (b) cromato de chumbo na superfície.

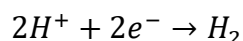
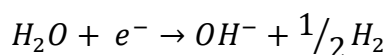


Fonte: A AUTORA, 2019.

2.4.3.2 Reações químicas no cátodo

O cátodo é o polo no qual haverá a redução do cromo hexavalente para cromo trivalente, no item 2.4.3 apresentado o mecanismo geral do processo. Adentrando um pouco mais nessas reações, Loar et al. (1974) explicam que, o elemento que permite que as reações do ácido crômico ocorram é o bissulfato (HSO_4^-), sendo este catalisador para a reação. Segundo a teoria de James Hoare, no banho para cromagem há diversos íons: tricromatos, dicromatos e cromatos, sendo o tricromato o mais importante para promover a deposição. O SO_4^{2-} é essencial, pois libera o cromo em uma fase meta-estável, que possui ligações que tendem a se romper com baixa energia, tendendo a se reduzir a cromo metálico. Anteriormente este cromo estava ligado a oxigênio e hidrogênio, provenientes do ácido crômico. Sem a presença de um elemento desestabilizador, é inviável o processo de cromagem, sendo o mais comum o enxofre.

Mandich apresenta as demais reações que ocorrem no cátodo, sendo a redução da água, conforme descrito a seguir, uma das principais. A redução pode ocorrer somente com os elétrons provenientes do processo ou juntamente do metal presente neste polo:



2.4.4 Cromo trivalente

É inevitável a formação de cromo trivalente no cátodo, porém o mesmo é reoxidado no ânodo. Segundo Mautone (1997), duas condições são necessárias para que a taxa de elevação da concentração do trivalente seja nula ou a menor possível:

- 1) relação da área anódica/catódica seja pelo menos 2:1;
- 2) que os ânodos de liga Pb com Sb ou Sn se mantenham recobertos de PbO_2 , bom condutor elétrico, funcionando como um catalisador dessa reoxidação.

Quando o ânodo é interno, essa relação é menor que 1. Nessas condições são necessários tratamentos suplementares de reoxidação do trivalente. Para esse procedimento utiliza-se eletrólise ou decromador.

Conforme explanado por Horsthemke et al. (2001), o efeito negativo de elevado teor de cromo trivalente deve-se ao fato de promover uma diminuição da condutibilidade elétrica do eletrólito, por consequência há elevação da tensão do banho, má distribuição da camada metálica e queimaduras em pontos expostos ao cátodo. A redução da condutibilidade é de 10% quando o teor de trivalente (Cr_2O_3) aumenta em 5g/L, demandando mais energia e alto potencial de refrigeração.

2.4.5 Fatores que influenciam na eletrodeposição de cromo

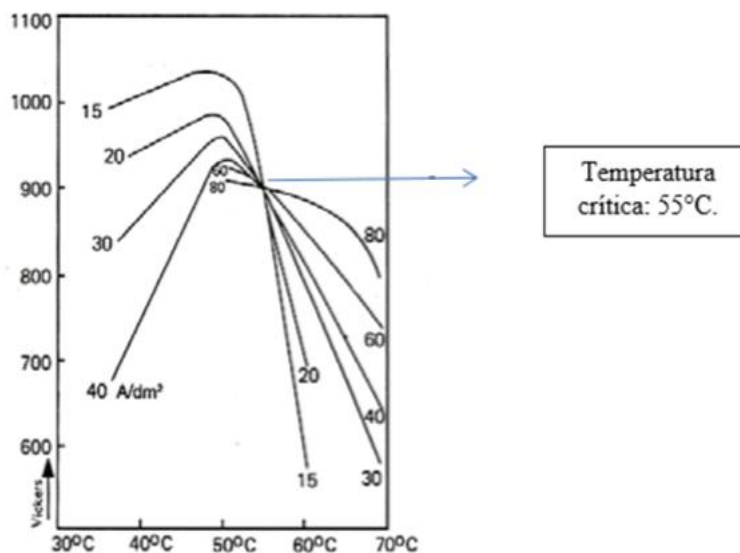
Bertorelle (1960) e a ABTS (2019) elencaram os fatores principais que influenciam na eletrodeposição de cromo e os efeitos acarretados por esses parâmetros:

- a) concentração do ácido crômico;
- b) proporção entre ácido crômico e catalisador;
- c) temperatura;
- d) catalisador utilizado;
- e) densidade de corrente;
- f) tempo de deposição;
- g) difusão de hidrogênio.

Bertorelle (1960) concluiu que para a cromagem industrial é conveniente utilizar menores concentrações de ácido crômico (250 g/L). Assim, é possível trabalhar com densidades de corrente maiores, depositando mais material, aumentando assim a espessura final da camada.

A ABTS (1995), citou-se que a temperatura influencia na dureza da camada final, havendo diferentes características de depósito de cromo em função da temperatura da solução, conforme apresentado na Figura 2.12 e na Figura 2.13.

Figura 2.12 Dureza da camada de cromo vs. temperatura e densidade de corrente.



Fonte: ABTS, 1995.

Figura 2.13 Características do depósito de cromo em função da temperatura do banho.

Temperatura(°C)	Característica do depósito
20	Cromo queimado por uma camada de flocos e partículas duríssimas, porém soltas, que por tensões internas excessivas se desprendem do material-base durante a eletrodeposição.
40	Cromo duríssimo, porém quebradiço com uma rede bastante pronunciada de fissuras.
55	É um dos pontos críticos de deposição do cromo
65	Cromo leitoso, mole, que possibilita um polimento posterior.
Acima de 65	Não ocorre deposição do metal

Fonte: ABTS, 1995.

Foi observado para a temperatura de 55 °C que, indiferente da temperatura da solução e densidade de corrente, obtém-se uma camada com dureza similar. A densidade de

corrente possui uma relação inversa com a temperatura, porém há uma mudança de comportamento acima desta temperatura, que torna essa relação direta. Como foi explicado no item 2.2.1.1, a densidade de corrente e o tempo influenciam diretamente na deposição do metal. Acima desta temperatura há uma redução na eficiência do banho de cromagem, que gera uma redução das suas propriedades metalúrgicas (como dureza e densidade de trincas), assim como espessura de camada cromada.

Segundo ABTS (2019), a difusão do hidrogênio é um fator a ser considerado pois é produto das reações químicas no ânodo, tornando-se inerente ao processo. Lausmann (2007) relata que aproximadamente 50 a 88% da corrente elétrica aplicada é para a formação de hidrogênio. Parte desse é incorporado à camada de cromo. Conforme o substrato trabalhado, esse hidrogênio pode permear pelo material base, podendo levar a fragilização, prejudicando a sua resistência à fadiga. Isso pode ser evitado através de tratamento térmico da peça após o processo de cromagem, que faz a remoção do hidrogênio para evitar o problema; porém, isso deve ser realizado em até 3 horas após a deposição.

2.4.6 Formação de microtrincas

Lausmann (2007) explica que a formação de microtrincas se dá a partir da modificação do retículo cristalino do cromo no momento da deposição. Este possui estrutura inicial de hexagonal de face centrada no seu estado hexavalente, que é convertido então para cúbico de corpo centrado ao se transformar em metálico. Ao longo de uma espessura de camada cromada não há presença de microtrincas pois o substrato consegue absorver essa compactação. Isso está relacionado com a formação de tensões de coesão. Sendo que essas são baixas ao início de eletrodeposição, conforme a camada cromada aumenta essa tensão segue este comportamento, e então diminui à medida que a espessura da camada aumenta. A formação dessas microtrincas são benéficas para o alívio das tensões geradas durante a eletrodeposição.

Ao realizar uma análise da composição química das trincas, verificou-se que esta é constante ao longo das trincas e quando comparado com outras. D'Amaro (2004), relaciona a quantidade de microtrincas com as condições químicas dos banhos utilizados (por exemplo: cromo convencional, cromo com catalizador fluoretado, cromo com banho de alta eficiência). Nestas regiões ocorre a maioria da formação de gás hidrogênio.

Lausmann (2007) atribui as microtrincas o aumento da resistência mecânica da camada cromada, quanto maior a complexidade desta rede de trincas (condições de maior velocidade de depósito, sendo este relacionado com a eficiência do processo). Adições de sulfato no banho de cromagem aumentam a complexidade das redes de trincas, aumentando a densidade. Para certos banhos, modificações na temperatura e concentração de catalisador também são eficazes para aumentar a rede de trincas.

2.5 Estrutura industrial para a cromagem

2.5.1 Linha de preparação

Dubpernell (1977) relata que dentre as principais características do alumínio está a tendência a ser anfótero, portanto pode ser atacado tanto em meio ácido quanto em meio básico. Para possibilitar a cromagem do alumínio e suas ligas, é necessário que o óxido de alumínio seja removido da superfície do material base e forme um composto na superfície capaz de receber a eletrodeposição de cromo. Isto é atingido através dos processos explanados a seguir.

Lausmann (2007) esclarece a importância em realizar um tratamento da superfície de forma correta. Para isso, os processos que antecedem os banhos químicos também são de suma importância para garantir uma boa qualidade da camada cromada final. Marcas de ferramentas, de cortes, assim como outros defeitos gerados nos processos anteriores, definem a regularidade da camada, pois o depósito de cromo faz uma cópia exata do substrato, fazendo com que essas irregularidades sejam simuladas na cromagem.

2.5.1.1 Desengraxante

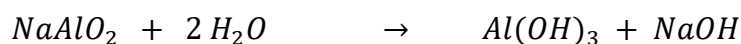
Segundo Venz (2017), suas funções estão atreladas a remoção de óleos, produtos químicos e sujidades presentes na superfície da peça. Pode ter sua origem a partir de solventes (formados de hidrocarbonetos clorados), de origem alcalina (formada de silicatados ou isento de silicatados), neutra ou ácida. O que define sua utilização é o que se espera da superfície e como quer que ocorra o ataque do substrato. Os desengraxantes neutros removem tipicamente pequenas quantidades de óleos e uma quantidade limitada de contaminações. Os com características levemente alcalinos são capazes de remover a sujeiras mais aderidas e o filme de óxido leve, podendo haver um leve ataque do substrato. Os alcalinos são utilizados em caso de limpeza pesada, conduzindo também a um forte ataque ao substrato. Os com características ácidas são utilizados para leve remoção de sujidades, porém são eficazes na remoção de determinados componentes de liga. Segundo a apostila do CETESB (2012), o método de utilizar o desengraxante depende do tipo de peça, material e da sujidade e objetivo da peça.

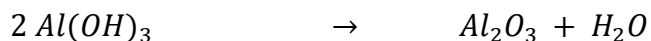
2.5.1.2 Ataque básico

Segundo Luckmann (2003) são banhos composto de hidróxido de sódio (NaOH) de 5 a 20%, conforme o substrato e as características desejadas para a camada cromada, dissolvendo preferencialmente o alumínio a outros componentes da liga. Este ataque possui as seguintes funções:

- a) remoção dos óxidos superficiais;
- b) remoção de carepas;
- c) remoção de sólidos incrustados na superfície;
- d) remoção de imperfeições da superfície (riscos de usinagem, marcas de fundição, etc);

As reações que ocorrem no processo com substrato em alumínio estão explanadas abaixo:





2.5.1.3 Ataque ácido

Conforme apresentado por Venz (2017), o alumínio em sua forma estável forma um filme natural chamado alumina (Al_2O_3), de aproximadamente 50 nm (0,05 μ m), sendo esta que proporciona a resistência.

Luckmann (2003) explica que este processo é usualmente utilizado com soluções triácidas (nitríco, sulfúrico e fluorídrico) e, dentre suas funções principais, está o ataque preferencial a precipitados da liga, deixando a superfície livre para posterior processo de zincagem.

Cada ácido possui sua função de ataque específico:

- a) ácido nítrico: ataca preferencialmente o ferro, cobre e zinco.
- b) ácido sulfúrico: ataca preferencialmente o magnésio.
- c) ácido fluorídrico: ataca preferencialmente o silício e magnésio.

2.5.1.4 Zincagem

Após submetida ao processo de preparação, permanecendo a peça a ser cromada isenta de sujidades superficiais, além de precipitados e outros elementos de liga, pode-se submetê-la ao processo de zincagem. Este procedimento visa depositar uma fina camada protetora na superfície da peça, garantindo que não ocorra a formação da alumina enquanto aguarda o processo de cromagem.

Luckmann (2003) explica o processo e os tipos de banhos de zincato, podendo estes possuir ou não possuir cianeto em sua composição, sendo eles:

- 1) à base de zinco + soda cáustica: limitado a uma gama de ligas metálicas, raramente utilizado;
- 2) à base de zinco e ferro (8 – 12 % de ferro, restante de zinco): comumente utilizados para posterior processo de níquel químico e peças extrudadas.

- 3) à base de zinco/cobre/ferro e níquel (10 – 23 % Cu, 0,5 – 2 % de Fe): processo extremamente versátil que pode ser utilizado em uma grande gama de ligas e processos galvânicas. Caso sejam utilizadas em processo de duplo zincato, fornecem camadas finas e resistentes.

2.5.1.5 Lavagens

Ao final de cada etapa, uma quantidade de produto químico permanecerá na superfície da peça, podendo afetar e contaminar os banhos subsequentes. Para que isso seja evitado, há um processo de lavagem entre as etapas do pré tratamento. Industrialmente, há um controle do pH dessas águas e estas possuem mecanismos de reposição automática, conforme forem sendo submergidas peças no seu reservatório.

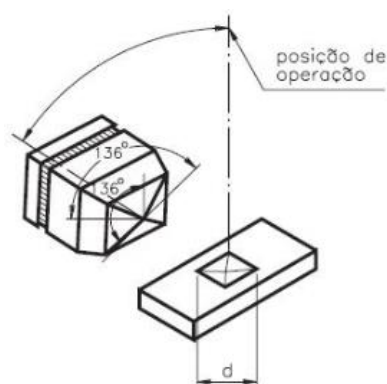
2.6 Análises metalúrgicas

2.6.1 Análise de Microdureza

Segundo Colpaert (2008), a análise de microdureza é uma medida da resistência do material à deformação plástica localizada. Diversos métodos podem ser utilizados para fazer tal verificação, dependendo do material base análise e o que se espera da análise (exemplo: caso queira determinar a microdureza em uma fase específica do material, há um método específico para esta finalidade). Para esta verificação, um endentador é forçado em direção contrária a peça, sob condições controladas taxa de carregamento e a carga empregada. A profundidade e tamanho dos extremos da endentação é relacionada com a dureza do material. Diversos cuidados devem ser assumidos na escolha dos parâmetros para não que haja erros no momento dessa endentação. Na norma ASTM E384, há as especificações das medições de dureza e metodologia para estas análises.

Na microdureza Vickers o endentador é uma pirâmide de base quadrada e ângulo entre as faces de 136° - a marca empregada na peça é um quadrado demonstrado na Figura 2.14.

Figura 2.14 Endentador e endentação da microdureza Vickers.



Fonte: FORTIS, 2014.

2.6.2 Análise de Espessura de camada

A quantidade de material depositado está relacionada com a Lei de Faraday, que foi explanada no item 2.2.1.1, que através da densidade de corrente e o tempo deposita certa quantidade de material. Esta análise quantifica a quantidade de cromo depositado sob o substrato em relação a área total da peça.

2.6.3 Análise de trincas por dm^2

D'Amaro (2004) explica que as trincas na camada de cromo estão diretamente atreladas à resistência mecânica e a corrosão do material. Lausmann (2007) acredita que a quantidade de trincas e as suas características estão associadas a diversos fatores, como:

- a) temperatura do banho de cromo;
- b) composição química;
- c) velocidade de deposição;
- d) densidade de corrente.

Há uma grande divergência na quantidade de trincas verificadas conforme o método de análise utilizado. Na Tabela 2.1 apresentada por D'Amaro no item 2.4.2, há uma grande divergência da Tabela 2.2 proposta por Loar et. al. (1974). Isso ocorre devido a

variações na metodologia implementada na análise, não podendo fazer essa análise comparativa entre autores.

Tabela 2.2 - Características de depósitos de cromo.

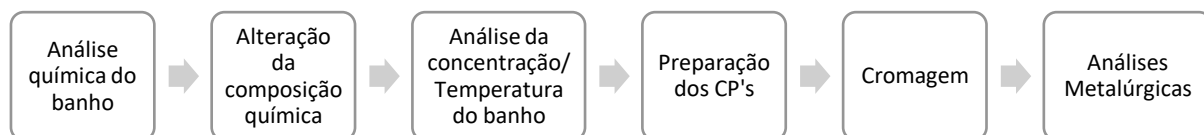
Características de depósitos de cromo			
	Convencional	Catalisado	Catalisado de alta velocidade
Eficiência (%)	8-12	18-25	20-27
Ataque do substrato	Não	Sim	Não
Microdureza (HV)	850-950	950-1050	1000-1100
Densidade de Microtrincas	300	800	>1000
Resistência a corrosão	Boa	Ótima	Excelente
Aparência	Semibrilhante	Brilhante	Extra brilhante

Fonte: LOAR, 1974.

3 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi estruturada objetivando a caracterização da camada cromada em um substrato de alumínio A380, analisando as propriedades metalúrgicas (microdureza, espessura de camada e densidade de trincas), para diferentes parâmetros de processo (temperaturas e densidade de corrente), assim como para diferentes concentrações química do banho de cromagem (modificando o teor de sulfato e catalisador). A Figura 3.1 apresenta resumidamente o fluxo da metodologia abordada.

Figura 3.1 Fluxo da metodologia abordada no estudo da influência da temperatura e composição química na camada cromada no processo de cromo duro.



Fonte: A AUTORA, 2019.

3.1 Estabelecimento dos testes

Os testes foram estabelecidos afim de se analisar as propriedades metalúrgicas (microdureza, espessura de camada e densidade de trincas) para diferentes condições de cromagem. As condições químicas e temperatura estabelecidas nos testes estão dentro da faixa estabelecida por D'Amaro na Tabela 2.1. Os testes foram baseados nas modificações de parâmetros, como temperatura e densidade de corrente, e na concentração química do banho, alterando o teor de sulfato e catalisador.

Foram um total de 9 testes realizados, seguindo o seguinte padrão de modificações:

- Teste A/ B/ C: O intuito desses testes foi observar como o sulfato afeta as propriedades metalúrgicas da camada de cromo. Nesse teste serão fixados os parâmetros de processo, que são a temperatura, corrente/ densidade de corrente e o tempo de processo, além da concentração de catalisador no banho; O teor de sulfato foi alterado conforme Figura 2.8, onde foi observado 3 zonas de eficiência de processo distintas (relação que pode ser observada através da relação ácido crômico / sulfato, sendo que o valor teórico ideal é entre 100:1 e 120:1). O teste A representa um banho com alta eficiência (próximos da proporção de 120:1), o teste B representa uma relação alta (baixa concentração de sulfato), já o teste C representa uma baixa relação (alta concentração de sulfato). A Tabela 3.2 apresenta os valores obtidos na relação para todos os testes realizados.
- Teste E/G: O intuito desses testes foi observar como o sulfato afeta as propriedades metalúrgicas da camada cromada, para uma temperatura de 70 °C.
- Teste D/E: O intuito desses testes foi observar como o catalisador afeta as propriedades metalúrgicas da camada de cromo. Os valores selecionados foram uma concentração normal de processo (teste D) e uma de aproximadamente 2,3 x o processo normal (teste E). Teores menores que o

estabelecido no teste D foram testados, porém não se obteve sucesso no processo de cromagem;

- Teste E/ F: O intuito desde teste foi verificar como a temperatura afeta as propriedades metalúrgicas da camada de cromo. A concentração química tanto de sulfato quanto de catalisador permaneceu constante em ambos os testes, além dos demais parâmetros de processo (corrente/ densidade de corrente e tempo de processo);
- Teste H/ I: O intuito desses testes foi a verificação do comportamento das propriedades metalúrgicas, dentro uma margem maior de temperatura (de 60 °C a 74 °C), para uma concentração química similar ao teste A e D. Nesses testes, a densidade de corrente foi elevada de 93 A/dm² para 95 A/dm² para compensar a baixa temperatura empregada no teste H.

A Tabela 3.1 apresenta um resumo dos testes realizados, considerando os parâmetros de processo e a concentração química no momento da cromagem.

Tabela 3.1 Resumo dos parâmetros empregados para os testes realizados no estudo.

		Parâmetros				
		Concentração química (g/L)		Temperatura (°C)	Densidade de corrente (A/mm ²)	Tempo de cromagem (minutos)
		sulfato	catalisador			
Teste	A	2,24	5,75	68	93	56
	B	1,5	5,75	68	93	56
	C	3,95	5,75	68	93	56
	D	2,24	5,75	70	93	56
	E	2,24	13,28	70	93	56
	F	2,24	13,28	74	93	56
	G	3,95	13,28	70	93	56
	H	2,24	5,75	74	95	56
	I	2,24	5,75	60	95	56

Fonte: A AUTORA, 2019.

A Tabela 3.2 apresenta a relação entre ácido crômico e sulfato utilizada para cada um dos testes realizados. A concentração de cromo utilizada para base de cálculo foi a

média analisada durante os testes, sendo que o banho de cromagem foi constante na produção de todos corpos de prova, onde somente eram feitos ajustes da composição química.

Os testes foram realizados em triplicata, para possibilitar a análise estatísticas das peças.

Tabela 3.2 Relação ácido crômico/ $[\text{SO}_4]^{-2}$.

Relação entre ácido crômico/ sulfato				
		[sulfato] (g/L)	[ácido crômico] (g/L)	[ácido crômico] / [sulfato]
Teste	A	2,24	298,5	126
	B	1,5	298,5	188
	C	3,95	298,5	71
	D	2,24	298,5	126
	E	2,24	298,5	126
	F	2,24	298,5	126
	G	3,95	298,5	71
	H	2,24	298,5	126
	I	2,24	298,5	126

Fonte: A AUTORA, 2019.

3.2 Corpos de Prova

3.2.1 Seleção do material base

Os testes foram realizados a partir de uma liga de Alumínio, com o principal elemento de liga o silício. Onde a selecionada para realização dos testes foi a A380, proveniente de processos de fundição sob pressão câmara fria, com posterior tratamento térmico de alívio de tensões. Sua composição química está descrita Tabela 3.3. Para os testes, foram selecionados corpos de prova de um mesmo lote de fabricação, evitando diferenças na composição química da liga utilizada e nas condições e parâmetros dos processos subsequentes.

Tabela 3.3 Composição química da liga A380 (valores em % massa).

Elemento	Mínimo	Máximo	Normal
Si	9,5	11	10,5
Cu	2,5	3,5	3,2
Mn	0,1	0,5	0,32
Mg	0,1	0,5	0,25
Fe	0,75	1,10	0,85
Ti	0,05	0,15	0,1
Ni		0,3	0,15
Zn		1,5	1,1
Al	Restante		

Fonte: A AUTORA, 2019.

3.2.2 Seleção dos corpos de prova

Foram separadas 27 peças, com geometria cilíndrica com rebaxos ao longo do seu comprimento, conforme apresentado na Figura 3.2. As dimensões das peças foi de 120 mm x 200 mm, havendo a presença de orifício no interior da peça de diâmetro 50 mm.

Figura 3.2 Corpos de prova utilizados na realização dos testes a partir de uma liga fundida A380.



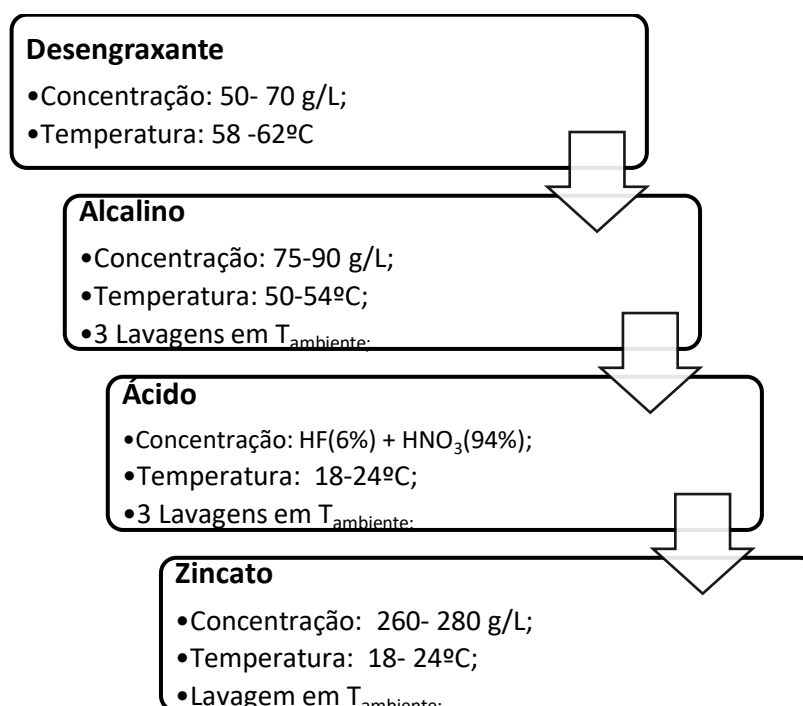
Fonte: A AUTORA, 2019.

3.2.3 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram submetidos a preparação superficial prévia (que antecede o processo de cromagem), composto por desengraxe, banho alcalino, lavagens, banho

ácido, lavagens, zincagem e lavagens. O mecanismo de aplicação desses banhos ocorreu através de submersão da peça no efluente em questão. Os parâmetros utilizados em cada uma dessas etapas principais, assim como a concentração química desses banhos está descrita na Figura 3.3 do fluxograma.

Figura 3.3 Parâmetros utilizados no processo de pré-tratamento da superfície antes da etapa de cromagem.



Fonte: A AUTORA, 2019.

Pode-se observar que a liga utilizada nos ensaios possui elevados teores de elementos de liga, em especial o Silício (elemento que contribui para a fundabilidade do material) e Cobre. Deve-se realizar tratamentos de preparação da superfície (item 2.4.6) , removendo sujidades, os precipitados e por fim depositando uma camada de zincato na peça, deixando a superfície protegida até a deposição de cromo.

O local utilizado para a preparação dos corpos de prova foi uma linha de testes, onde cada produto químico possuiu um tanque específico para sua submersão, conforme

apresentado na Figura 3.4. Os tanques foram fabricados em PVDF, com capacidade de 200 L.

Figura 3.4 Linha de testes utilizada para a preparação dos corpos de prova e a cromagem.



Fonte: A AUTORA, 2019.

Devido aos produtos utilizados na preparação dos corpos de prova, os tanques possuíam sistema de exaustão individual, além de registros separados para acionamento de serpentinas e agitação para controle de parâmetros de processo e homogeneidade dos banhos. A Figura 3.5 apresenta o sistema de exaustão presente nos tanques.

Figura 3.5 Sistema de exaustão acoplado nos tanques utilizados para realização dos testes.



Fonte: A AUTORA, 2019.

Para a imersão das peças, foi utilizado um cesto metálico em aço inox 304 com capacidade de 3 peças por vez, conforme apresentado na Figura 3.6. Os tanques possuíam espera na sua extremidade para o encaixe do cesto metálico e a movimentação ocorreu através de ponte rolante.

Figura 3.6 Cesto utilizado para imersão dos corpos de prova.



Fonte: A AUTORA, 2019.

3.2.4 Desengraxante

O desengraxante que foi utilizado para a preparação pré-cromagem possuiu caráter alcalino, e seu método de aplicação foi por imersão. A concentração utilizada estava entre 50 a 70 g/L e aquecido a 60 °C. Os corpos de prova ficaram submersos por 300 segundos.

3.2.5 Banho Alcalino

O banho alcalino foi composto por soda cáustica (NaOH) a uma concentração situada entre 75 a 90 g/L. O banho foi aquecido a aproximadamente 52 °C e os corpos de prova foram imersos no produto por 35 segundos.

3.2.6 Banho Ácido

O banho ácido utilizado foi um diácido, composto por um ácido fluorídrico (HF, onde a concentração inicial foi 73 %) juntamente de ácido nítrico (HNO₃, onde a concentração inicial foi de 52 %). A proporção utilizada na montagem foi de 94% de ácido fluorídrico

e 6% de ácido nítrico. A imersão foi realizada por 65 segundos, com o produto em uma faixa de temperatura de 18 a 24 °C, sendo que para isso possuía um sistema de aquecimento e resfriamento.

3.2.7 Zincato

O banho de Zincato foi montado a partir de um produto Anión Acetinado, com concentração estabelecida entre 260 a 280 g/L. A imersão foi realizada por 40 segundos, com o produto em uma faixa de temperatura de 18 a 24 °C, sendo que para isso possuía um sistema de aquecimento e resfriamento.

3.3 Tanques de cromagem

Trata-se de um tanque constituído em PVDF, conforme apresentado na Figura 3.7, com volume de 600 litros e com sistema de aquecimento com capacidade de até 80 °C.

Figura 3.7 Tanque de cromo utilizado para a realização dos testes.



Fonte: A AUTORA, 2019.

Para possibilitar o processo de cromagem, este possui barramentos de Cobre nas suas extremidades e que se conectam a um retificador de corrente. Nesse tanque de cromagem, foi alterada a composição química do banho a partir de um banho inicial para os parâmetros idealizados no teste.

3.3.1 Retificador

O retificador utilizado nos testes, apresentado na Figura 3.8, foi fabricado pela HOLIVERBRASS. Possui alimentação trifásica e uma corrente nominal de 500 A e tensão de 12 V.

Figura 3.8 Retificador de corrente utilizado nos testes.



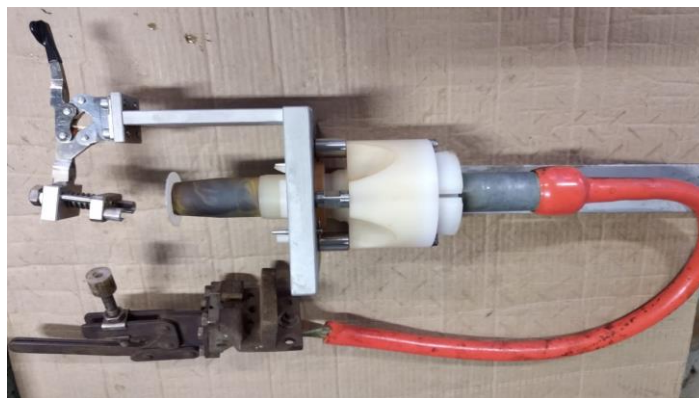
Fonte: A AUTORA, 2019.

O retificador apresenta barramentos que saem deste até os tanques de cromagem, conforme apresentado na A. Esses barramentos são responsáveis pelos polos positivo e negativo, fazendo o fechamento do circuito, possibilitando com isso o processo de eletrodeposição.

3.3.1.1 Dispositivo de cromagem

O dispositivo utilizado para o processo de cromagem possibilitou o processamento de um corpo de prova por vez, sendo apresentado na Figura 3.9. A cromagem ocorreu no interior da peça, necessitando que a peça e o dispositivo sejam compatíveis para esta finalidade. O dispositivo foi composto de aço inox 306 devido ao pH e concentração do banho de cromo no qual foi submetido.

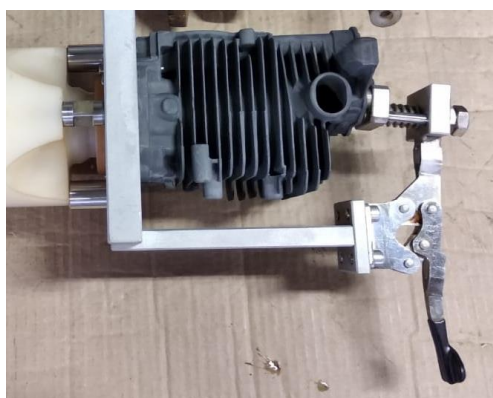
Figura 3.9 Dispositivo unitário para cromagem.



Fonte: A AUTORA, 2019.

A peça foi centralizada no dispositivo e prensada através de um grampo presente na parte superior do dispositivo, conforme Figura 3.10, garantindo assim a área de contato entre a peça e a placa do dispositivo de cromagem, sendo esta o cátodo.

Figura 3.10 Fixação da peça no dispositivo de cromagem.



Fonte: A AUTORA, 2019.

Tanto na base do dispositivo, quanto no ânodo, houve a presença de um contato elétrico que é acoplado ao barramento de cobre, ligado ao retificador. Com isso o circuito elétrico estava completo, circulando a corrente elétrica entre os polos positivo e negativo do circuito estabelecido, conforme Figura 3.11.

Figura 3.11 Conexão do dispositivo nos barramentos.



Fonte: A AUTORA, 2019.

3.3.1.2 Cromagem

Após as peças serem processadas no pré tratamento a cromagem, o retificador foi ligado previamente para atingir a temperatura desejada, e com os parâmetros setados (tempo, densidade de corrente e temperatura). O dispositivo foi submerso no banho de cromo e os contatos elétricos foram acoplados ao barramento principal, este conectado ao retificador, dando início a cromagem da peça, conforme apresentado na Figura 3.12 .

Figura 3.12 Processo de cromagem dos corpos de prova.



Fonte: A AUTORA, 2019.

Durante o processo de cromagem ocorre a liberação de gases, verificado na Figura 3.12, proveniente das reações que ocorrem na eletrodeposição, conforme apresentado no item 2.4.3. Após o tempo estabelecido, o retificador foi desligado, e as peças ficaram com resíduo na sua superfície, necessitando de lavagem, conforme apresentado na Figura 3.13.

Figura 3.13 Lavagem dos corpos de prova para remoção do excesso de cromo.



Fonte: A AUTORA, 2019.

3.4 Análise química

Anterior a cada processo de cromagem, foi realizado a análise química do banho e possível correção. Foram estabelecidos alguns critérios para o momento da coleta da amostra do banho químico para garantir representatividade da amostra, sendo eles:

- a) verificação da homogeneidade do banho;
- b) verificação da temperatura e agitação;
- c) coleta com frasco correto (sem resquícios de produtos anteriores).

A seguir está explanada o método e os reagentes para as principais análises realizadas:

- cromo hexavalente: Foi realizado a partir de um método potenciométrico, onde foram adicionados na amostra do banho: ácido sulfúrico, iodeto de potássio e titulação realizada com tiosulfato de sódio.

- sulfato e catalisador: Foi realizado a partir de análise por cromatografia iônica, onde eluente de carbonato de sódio/ bicarbonato de sódio e acetona passam por uma coluna de Anions Metrohm Metrosep A Supp 5 150/4.0. A verificação é realizada por determinação por condutividade.

3.5 Análises realizadas

3.5.1 Microdureza

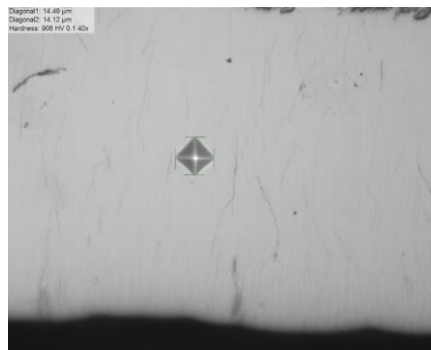
As medidas de microdureza Vickers foram realizadas para os estudos deste trabalho, sendo estes baseados na norma ASTM E384. Os ensaios foram realizados no microdurômetro Qness, Figura 3.14, com uma carga aplicada de 62,5 kgf. Foram realizadas 3 medições para cada corpo de prova, sendo que cada medição contemplava 10 pontos de microdureza, totalizando 30 medições de microdureza por variável testada. A Figura 3.15 demonstra o formato da endentação para os testes realizados no presente estudo, a partir do durâmetro Qness.

Figura 3.14 Microdurômetro Qness.



Fonte: A AUTORA, 2019.

Figura 3.15 Endentação da análise de microdureza no microdurômetro Qness.



Fonte: A AUTORA, 2019.

As medidas realizadas, sob uma mesma condição de método e avaliador, apresentaram um erro absoluto de no máximo 35 HV, ou seja, diferenças nas medições situadas nessa faixa, devem ser consideradas com valor similar. Afim de reduzir essa discrepância, alguns cuidados foram averiguados nas análises, sendo o principal a seleção correta do local mensurado. Esse aspecto é trivial para uma análise confiável, pois durante o depósito de cromo há formação de uma rede de trincas, conforme explanado no item 2.4.6, que pode gerar distorção nos valores obtidos.

3.5.2 Espessura de camada

A espessura de camada foi analisada através de um corte longitudinal na peça, conseguindo visualizar lateralmente a camada cromada. As amostras foram embutidas e preparadas através do método metalográfico convencional (lixamento seguido de polimento com alumina). A preparação dos corpos de prova é de suma importância para uma análise correta, sendo necessário cuidados específicos nesse processo para minimizar erros de análise, como o sentido do lixamento e a força aplicada durante o processo.

Para esta análise, foi utilizado o microscópio óptico Laica vinculado ao software LAS V4.9, representado na Figura 3.16. Esse software faz análises de imagens em geral, como por exemplo mensurar áreas, verificar áreas pela diferença de coloração, além de editar imagens. A Figura 3.17 apresenta o corpo de prova após o processo de preparação

visualizado no microscópio óptico, onde percebe-se significativa variação entre o substrato (liga A 380) e a camada depositada, facilmente mensurando a camada cromada, para regiões similares nos corpos de prova.

Figura 3.16 Microscópio óptico Leica vinculado ao software LAS V4.9.



Fonte: A AUTORA, 2019.

Figura 3.17 Corpos de prova observados no microscópio óptico.



Fonte: A AUTORA, 2019.

A repetitividade dessa análise foi de 30 μm , quando realizada sob mesma condição de preparação, equipamentos e avaliador.

3.5.3 Análise de densidade de trincas

A densidade de trincas está relacionada com a resistência e dureza da camada cromada. As trincas contabilizadas são as microtrincas, sendo que essas são classificadas mediante a sua dimensão: profundidade de até 4 μm e comprimento máximo de 6 μm . Para esta análise foi utilizado o equipamento denominado de Couloscope, apresentado na Figura 3.18.

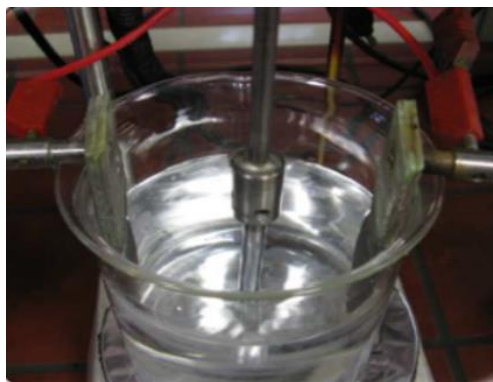
Figura 3.18 Equipamento Couloscope para ataque eletroquímico.



Fonte: Manual Equipamento Couloscope.

Nesse, há o ataque químico da amostra mediante a Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) a uma temperatura de 80 °C por 5 segundos, com posterior lavagem em água e álcool. Para esse pré tratamento, foi aplicado corrente elétrica (densidade de corrente entre 20-30 A/dm^2), possibilitando o ataque eletroquímico da superfície. Para revelação da rede de trincas, um banho à base de NaOH com concentração de 100 g/L foi montado, permanecendo numa faixa de temperatura entre 20 °C e 25 °C, e a amostra foi polarizada por 120 segundos. A Figura 3.19 apresenta a disposição dos aparatos para o contato elétrico/amostra durante este processo.

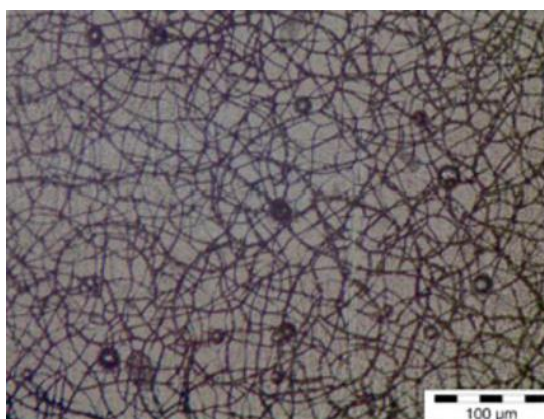
Figura 3.19 Disposição de contatos elétricos para ataque eletroquímico.



Fonte: Manual Equipamento Couloscope.

Após finalizada o polimento eletroquímico da superfície, as amostras foram visualizadas no microscópio óptico e para a contabilização da densidade de trincas foi utilizado o Couloscope. A Figura 3.20 apresenta o aspecto visual das redes de trincas para uma amostra submetida a este método de preparação. Este método possui repetitividade de 120 microtrincas por dm^2 , sendo que este valor é obtido para uma mesma condição de preparo e avaliador.

Figura 3.20 Amostra polida eletroquimicamente visualizada em microscópio óptico.



Fonte: Manual Equipamento Couloscope.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

Para análise de resultado foram abordadas três análises: análise da microdureza da camada cromada, verificação da espessura de camada e densidade de trincas por dm^2 .

Os resultados foram analisados mediante a repetitividade das medições, considerando o erro absoluto para cada. Além disso, foram utilizados os mesmos critérios de análise para todas as amostras, reduzindo com isso possíveis interferências nos resultados obtidos.

4.1 Análise de microdureza

A Tabela 4.1 descreve os testes que foram realizados e os valores obtidos na análise de microdureza. O método da análise foi descrito no item 3.5.1. A tolerância de erro absoluto considerada na análise dos resultados foi de 35 HV, conforme teste de repetitividade.

Tabela 4.1 Resultados de microdureza realizados a partir do durâmetro Qness com 62,5 kgf.

		Parâmetro							
		Concentração química (g/L)		Temperatura (°C)	Densidade de corrente (A/mm ²)	Microdureza (HV)			
		sulfato	catalisador			Amostra 01	Amostra 02	Amostra 03	Média
Teste	A	2,24	5,75	68	93	1088	1066	1059	1071
	B	1,5	5,75	68	93	1115	1065	1048	1076
	C	3,95	5,75	68	93	1031	1079	1014	1041
	D	2,24	5,75	70	93	1018	981	914	971
	E	2,24	13,28	70	93	1024	1048	1025	1032
	F	2,24	13,28	74	93	937	932	934	934
	G	3,95	13,28	70	93	977	1022	955	985
	H	2,24	5,75	74	95	1006	1018	978	1001
	I	2,24	5,75	60	95	1029	1053	1086	1056

Fonte: A AUTORA, 2019.

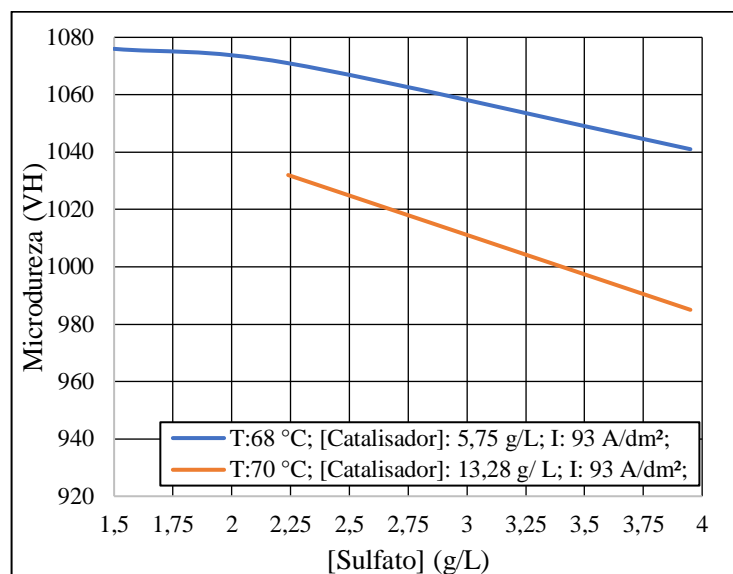
A Figura 4.1 apresenta a microdureza média dos testes A, B e C em comparação aos testes E e G. O intuito foi verificar se há uma tendência quando alterada a concentração de sulfato no banho de cromagem. Os testes que visaram variar o sulfato, quando utilizado uma temperatura de 68 °C, densidade de corrente de 93 A/dm² e concentração de catalisador em 5,75 g/L (teste A, B e C) apresentaram valores de dureza com uma variação máxima de 35 HV, sendo este o valor do erro absoluto máximo obtido no teste de repetitividade. Portanto, verifica-se que a para uma faixa de concentração de sulfato entre 1,5 g/L e 3,95 g/L, para as condições utilizadas nestes testes, não há variações significativas na propriedade de dureza. Os testes que visaram alterar a concentração de sulfato no banho de cromagem, quando utilizado uma temperatura de processo de 70 °C, densidade de corrente de 93 A/dm² e concentração de catalisador de 13,28 g/L (teste E e G), apresentaram uma tendência de redução da dureza conforme se eleva o teor de sulfato no banho de cromagem. Observa-se que houve uma redução de 27 HV para cada grama de sulfato adicionada ao banho de cromagem nessa última condição abordada.

Em uma análise comparativa entre as curvas plotadas, verifica-se que um banho a 70 °C e concentração de catalisador de 13,28 g/L (teste E e G) apresentou uma dureza menor

que um banho a 68 °C e concentração de catalisador de 5,75 g/L (teste A,B e C), para as mesmas condições de densidade de corrente, para todas as concentrações de sulfato testadas. Quando comparado o teste A, B e C em relação ao E e G, pode-se verificar que para uma concentração de sulfato de 2,24 g/L houve uma diferença da dureza entre os testes de 39 HV. Já para uma concentração de sulfato de 3,95 g/L a variação foi 70 HV. Este fenômeno pode ser compreendido a partir da Figura 2.8, onde há um proporção ótima entre ácido crômico e sulfato que proporciona maior eficiência do banho de cromagem. A Tabela 3.2 apresenta os valores dessa relação a partir dos testes, onde pode-se observar que para a concentração de 2,24 g/L de sulfato apresenta maior eficiência. Conforme o item 2.4.6, com o aumento da eficiência do depósito as diferenças na composição química do banho são amenizadas, apresentando menores diferenças nas propriedades metalúrgicas da camada. Isso, ocorre, pois, há formação de uma rede de trincas mais complexa para maiores eficiências de depósito, sendo está o principal fator responsável pela dureza da camada. Durante o depósito ocorre a transformação do reticulado de hexagonal de face centrada para cúbica de corpo centrado, sendo que em banhos com alta eficiência, o tempo para acomodação do material transformado é menor, gerando uma rede de trincas mais complexa. Em contrapartida, Lausmann apresenta que com o aumento da concentração de sulfato no banho de cromagem, há um aumento da densidade de trincas, conforme verificado no presente estudo. Entretanto, não houve uma relação direta entre a densidade de trincas e dureza da camada. Em suma, verificou-se que houve dois efeitos concorrentes, sendo eles:

- a variação do sulfato: mediante a esta variação, segundo Lausmann, há um aumento da densidade de trincas da camada cromada, sendo este fator principal do aumento da dureza da camada cromada. Fator que não foi observado nas análises.
- maiores eficiência de banho possuem maior dureza: ocorre devido ao tempo de acomodação dos domos de cromo após a transformação do reticulo cristalino. Fator pode ser observado nas análises.

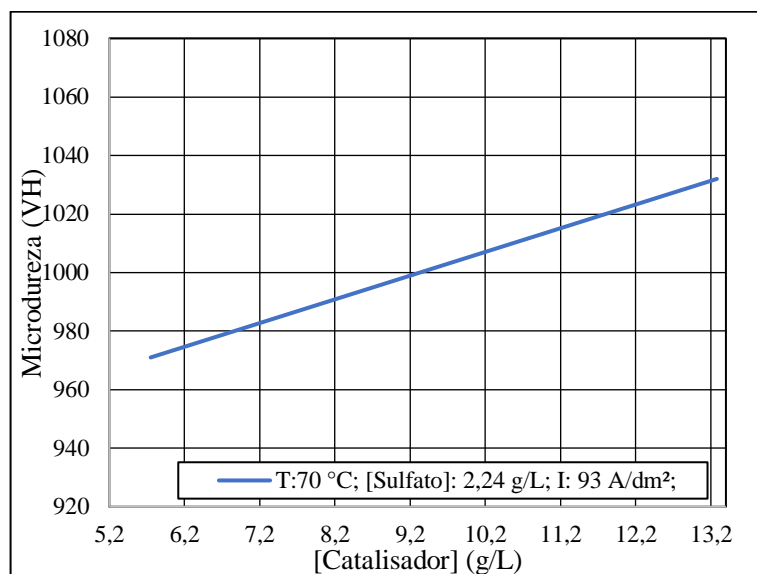
Figura 4.1 Variação da microdureza em relação a concentração de sulfato.



Fonte: A AUTORA, 2019.

A Figura 4.2 apresenta os valores obtidos a partir dos teste D e E. Pode-se observar que, para uma temperatura de 70 °C, densidade de corrente de 93 A/dm² e concentração de sulfato em 2,24 g/L, houve uma tendência a aumentar a dureza da camada cromada com o aumento do teor de catalisador no banho de cromagem. A partir da análise da curva resultante de microdureza, pode-se observar que houve um aumento de aproximadamente 8 HV por grama de catalisador adicionado no banho de cromagem. Conforme mencionado anteriormente, o valor obtido de redução da dureza para o sulfato foi de 27 HV, para uma mesma temperatura e densidade de corrente. Numa análise generalizada, o impacto da concentração de catalisador na dureza representa 30 % em comparação ao valor obtido na variação da concentração de sulfato no banho de cromagem, ou seja, a dureza sofre variações mais significativas quando for alterado o teor de sulfato do que de catalisador.

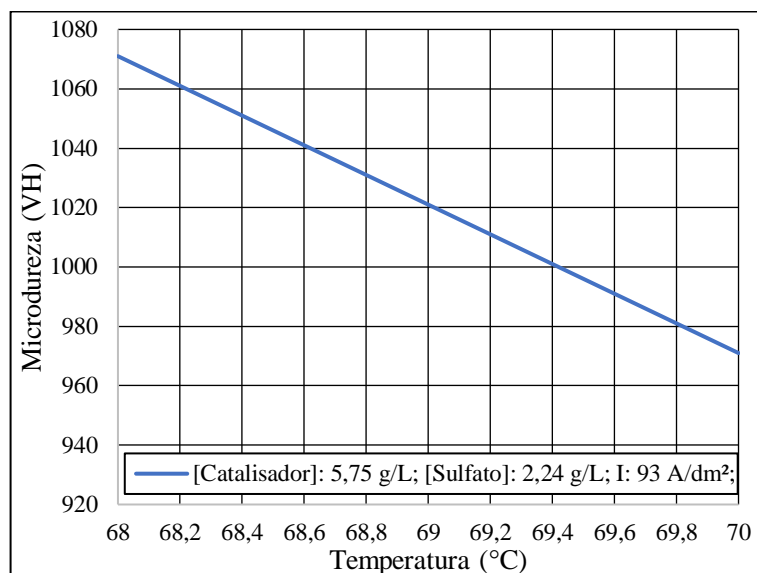
Figura 4.2 Variação da microdureza em relação a concentração de catalisador.



Fonte: A AUTORA, 2019.

A Figura 4.3 apresenta os valores de dureza média obtidos a partir dos testes A e D, onde os corpos de prova foram processados com concentração química fixa em 5,75 g/L de catalisador e 2,24 g/L de sulfato, com densidade de corrente de 93 A/dm², para diferentes temperaturas de banho de cromagem. Pode-se observar uma tendência de redução da dureza com o aumento da temperatura, situação verificada também na Figura 4.4 e Figura 4.5. Há uma temperatura crítica (aproximadamente 55 °C para banho convencional, alterando suavemente para banho catalisado), conforme Figura 2.12, que apresenta diferença no comportamento da dureza a partir de uma temperatura específica. Até esta temperatura, a dureza possui comportamento diretamente proporcional em relação a temperatura. Já para valores acima desta temperatura crítica, a dureza torna-se inversamente proporcional em relação a temperatura. Isso ocorre pois há uma queda na eficiência do banho de cromagem, conforme explicado no item 2.4.5.

Figura 4.3 Variação da microdureza em relação a temperatura para uma composição de banho específica.



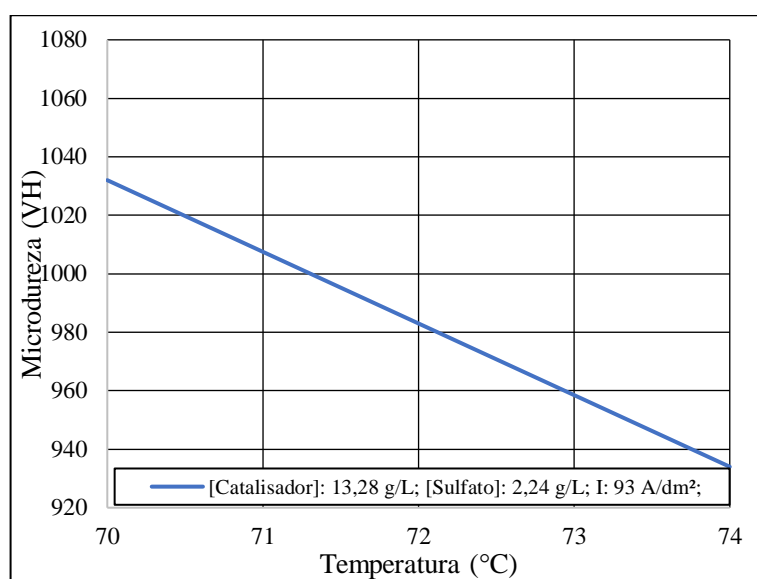
Fonte: A AUTORA, 2019.

A Figura 4.4 apresenta os valores médios obtidos na análise de dureza para os testes E e F, onde os corpos de prova foram processados com concentração química fixa em 13,28 g/L de catalisador e 2,24 g/L de sulfato, com densidade de corrente de 93 A/dm², para diferentes temperaturas de banho de cromagem. Ao comparar este resultado com o da Figura 4.3, verifica-se que em 70 °C os testes submetidos a uma concentração de catalisador de 5,75 g/L a dureza resultante foi de 971 HV, enquanto para uma concentração de catalisador de 13,28 g/L foi de 1032 HV, resultando em um aumento de 6 % na dureza quando a concentração de catalisador for aumentada 2,3 vezes. Este comportamento pode ser correlacionado com a formação de trincas, conforme Lausmann apresenta no item 2.4.6, que explica que dependendo do banho (convencional, catalisado-levando em consideração o tipo de catalisador -, etc.), a temperatura e densidade de corrente podem afetar a densidade de trincas, porém não é abordado pelo autor como esses fatores e a composição química do banho estão associados. Já para a ABTS, essas modificações na propriedade de dureza estão vinculadas a redução da eficiência do depósito, conforme Figura 2.12.

Nas condições do presente estudo, pode-se verificar que houve uma tendência da redução dureza com o aumento da temperatura. Em suma pode-se atrelar a redução da dureza com duas teorias distintas, sendo elas:

- houve redução da dureza com o aumento da temperatura devido a redução da eficiência do depósito, apresentado pela ABTS;
- houve redução da dureza com o aumento da temperatura devido a redução de trincas na camada cromada, apresentado por Lausmann, e verificado nas análises realizadas no presente estudo.

Figura 4.4 Variação da microdureza em relação a temperatura para uma composição de banho específica.

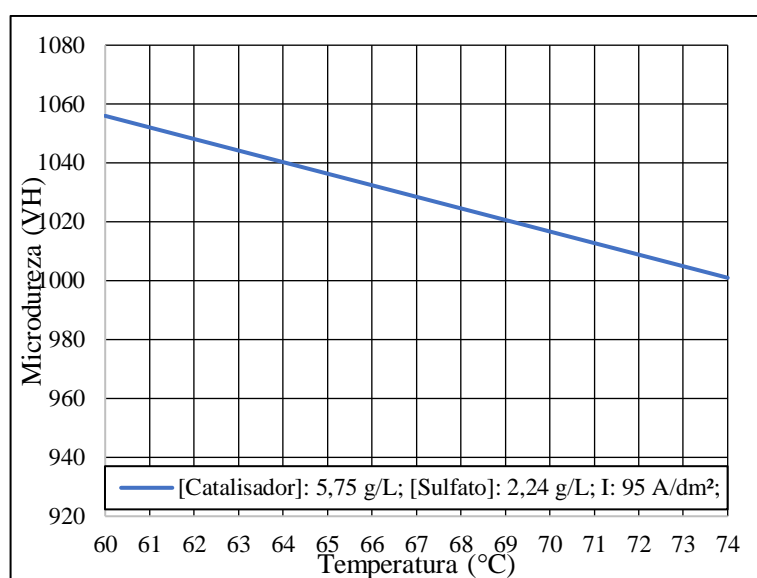


Fonte: A AUTORA, 2019.

A Figura 4.5 apresenta os valores de dureza média obtidos a partir dos testes H e I, onde os corpos de prova foram processados com concentração química fixa em 5,75 g/L de catalisador e 2,24 g/L de sulfato, com densidade de corrente de 95 A/dm², para diferentes temperaturas de banho de cromagem. A Figura 4.3 e Figura 4.5 apresentam concentração dos banhos de cromagem similar, porém distintas densidade de corrente.

Em uma mesma faixa de temperatura, de 68 °C até 70 °C, pode-se verificar que os valores obtidos de dureza média não destoaram significativamente entre essas condições de densidade de corrente. Isso ocorre principalmente devido a eficiência do banho em ambos os processos serem similares, conforme apresentado na Figura 2.9, que demonstra que precisaria de elevadas variações na densidade de corrente para variar a dureza final.

Figura 4.5 Variação da dureza em relação a temperatura para uma composição de banho específica.



Fonte: A AUTORA, 2019.

4.2 Análise de espessura de camada

A Tabela 4.2 descreve os testes que foram realizados e os valores obtidos na análise de espessura de camada. O método da análise foi descrito no item 3.5.2, sendo que a tolerância de erro absoluto considerada na análise dos resultados foi de 30 μm , conforme teste de repetitividade.

Tabela 4.2 Resultados de espessura de camada.

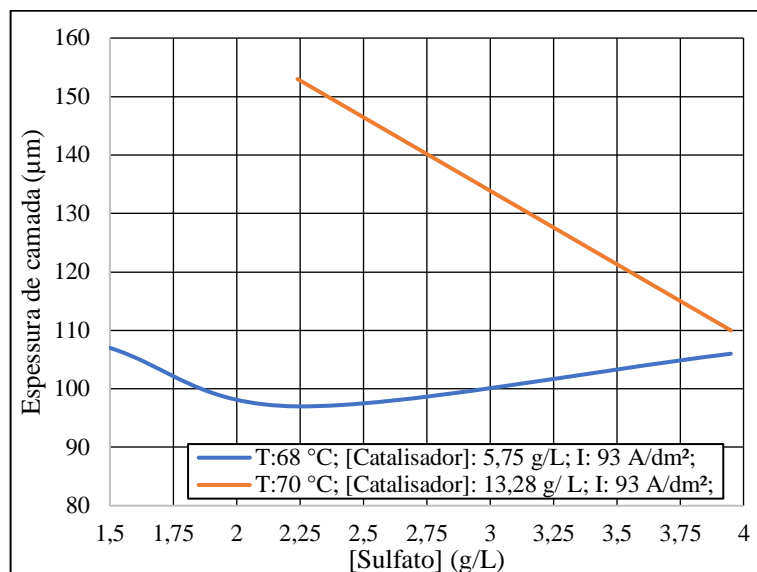
		Parâmetro							
		Concentração química (g/L)		Temperatura (°C)	Densidade de corrente (A/mm ²)	Espessura de camada (µm)			
		sulfato	catalisador			Amostra 01	Amostra 02	Amostra 03	Média
Teste	A	2,24	5,75	68	93	98	93	101	97
	B	1,5	5,75	68	93	107	115	99	107
	C	3,95	5,75	68	93	102	105	111	106
	D	2,24	5,75	70	93	118	116	128	121
	E	2,24	13,28	70	93	153	158	149	153
	F	2,24	13,28	74	93	110	119	116	115
	G	3,95	13,28	70	93	110	106	113	110
	H	2,24	5,75	74	95	110	116	102	109
	I	2,24	5,75	60	95	124	129	120	124

Fonte: A AUTORA, 2019.

A Figura 4.6 apresenta os valores de espessura de camada obtidos nos testes A, B e C em comparação aos testes E G. Para um banho de cromagem com concentração de catalisador de 5,75 g/L, temperatura de 68 °C e densidade de corrente de 93 A/dm², os valores obtidos não apresentaram variações acima da tolerância de erro de 30 µm na medição, portanto para uma variação de sulfato de 1,5 g/L a 3,95 g/L mediante aos valores obtidos de espessura de camada, não houve variações significativas. Já para um banho de cromagem com concentração de catalisador de 13,28 g/L, temperatura de 70 °C e densidade de corrente de 93 A/dm², o aumento da concentração de sulfato de 2,24 g/L para 3,95 g/L apresentou uma redução de 43 µm, representando aproximadamente 25 µm na espessura de camada por grama de sulfato adicionado. Este fenômeno pode ser compreendido a partir da Figura 2.8, onde há um proporção ótima entre ácido crômico e sulfato que proporciona maior eficiência do banho de cromagem, ou seja, mais corrente elétrica será utilizada para a deposição efetiva do metal. A Tabela 3.2 apresenta os valores dessa relação obtida nos testes, onde pode-se observar que para a concentração de 2,24 g/L de sulfato (13,28 g/L de catalisador, temperatura de 70 °C e densidade de corrente de 93 A/dm²) houve maior eficiência de deposição evidenciada pelos maiores valores de espessura de camada. Pela Lei de Faraday, abordada no item 2.2.1.1, a quantidade de

material depositada deveria ser similar, mediante a está utilizar a densidade de corrente total para verificação da quantidade de material depositada, porém a eficiência do banho afeta esta densidade de corrente, sendo fator determinante na eletrodeposição.

Figura 4.6 Espessura da camada cromada em relação a concentração de sulfato.



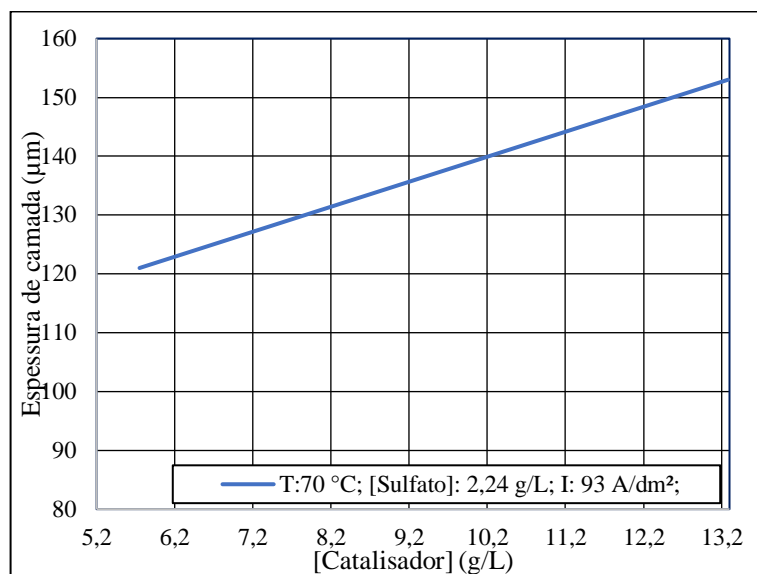
Fonte: A AUTORA, 2019.

A

Figura 4.7 apresenta os valores de espessura de camada obtidos a partir do teste D e E, onde os corpos de prova foram processados com concentração de sulfato de 2,24 g/L, temperatura de 70 °C e densidade de corrente de 93 A/dm², para diferentes temperaturas de banho de cromagem. Pode-se verificar que há uma variação de 32 µm na espessura da camada cromada entre uma concentração de catalisador de 5,75 g/L e de 13,28 g/L, sendo essa uma variação próxima da tolerância de erro absoluto da análise, porém com uma tendência de aumento da espessura de camada com o aumento da concentração de catalisador que deve ser considerada. Verifica-se que com o aumento da concentração de sulfato no banho de cromagem (Figura 4.1) ocorre uma redução da espessura da camada cromada, já para um aumento na concentração de catalisador no banho de cromagem (

Figura 4.7) observa-se uma tendência de aumento da espessura, para uma mesma temperatura.

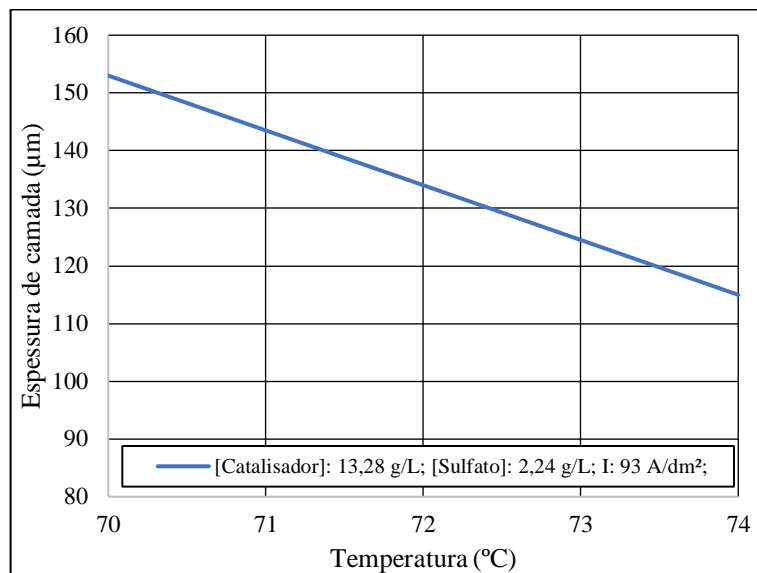
Figura 4.7 Espessura da camada cromada em relação a concentração de catalisador.



Fonte: A AUTORA, 2019.

A Figura 4.8 apresenta os valores de espessura de camada cromada obtidas a partir dos testes E e F, onde os corpos de prova foram processados com concentração química fixa em 13,28 g/L de catalisador e 2,24 g/L de sulfato, com densidade de corrente de 93 A/dm², para diferentes temperaturas de banho de cromagem. A variação obtida foi de 38 μm na espessura de camada entre os testes. A principal razão da queda da espessura de camada cromada com o aumento da temperatura ocorre devido a redução da eficiência da deposição, conforme apresentado no item 2.4.5.

Figura 4.8 Espessura da camada cromada em relação a temperatura para uma composição de banho específica.



Fonte: A AUTORA, 2019.

Os valores de espessura de camada obtidos a partir dos teste H e I, onde utilizou-se apresentou composição química do banho de cromagem similar aos testes A e D, sendo 5,75 g/L de catalisador e 2,24 g/L de sulfato, alterando o valor de densidade de corrente de 93 A/dm² para 95 A/dm² para diferentes temperaturas de processo. A variação obtida mediante aos resultados foi de 15 µm, porém este valor está admitido como tolerância de erro absoluto. Portanto, não pode-se afirmar que houve redução de espessura da camada cromada entre os testes H e I, assim como não pode-se afirmar nos testes A e D.

4.3 Análise de densidade de trincas

A Tabela 4.3 descreve os testes que foram realizados assim como os valores obtidos na análise de densidade de trincas. O método da análise foi descrito no item 3.5.3. A tolerância de erro absoluto nessas medições, quando utilizado o mesmo método e avaliador, é de 120 trincas/dm², portanto para valores dentro dessa faixa de variação devem ser considerados similares.

Tabela 4.3 Resultado de densidade de trincas.

		Parâmetro							
		Concentração química (g/L)		Temperatura (°C)	Densidade de corrente (A/mm ²)	Trincas por dm ³			
		sulfato	catalisador			Amostra 01	Amostra 02	Amostra 03	Média
Teste	A	2,24	5,75	68	93	777	720	646	714
	B	1,5	5,75	68	93	680	645	571	632
	C	3,95	5,75	68	93	793	766	706	755
	D	2,24	5,75	70	93	586	583	586	585
	E	2,24	13,28	70	93	651	696	687	678
	F	2,24	13,28	74	93	842	842	794	826
	G	3,95	13,28	70	93	867	871	870	869
	H	2,24	5,75	74	95	314	438	397	383
	I	2,24	5,75	60	95	810	792	789	797

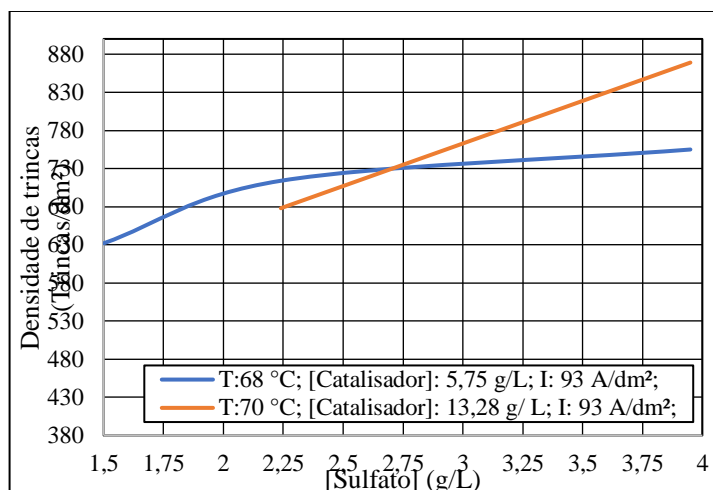
Fonte: A AUTORA, 2019.

A Figura 4.9 apresenta a densidade de trincas média dos testes A, B e C em comparação aos testes E e G. O intuito foi verificar se há uma tendência, quando alterada a concentração de sulfato no banho de cromagem. Ambos os testes apresentaram um aumento da densidade de trincas mediante ao aumento do teor de sulfato no banho de cromagem. Contudo, essa tendência foi mais significativa para os testes realizados a temperatura de 70 °C e alta concentração de catalisador, fato que ocorre após determinada concentração de sulfato, sendo esta aproximadamente 2,70 g/L. Nesta concentração, a relação entre ácido crômico/ sulfato está situada no valor de máxima eficiência na deposição, conforme apresentado no item 2.4.1. Mediante aos resultados obtidos a partir dos testes E e G, verifica-se que houve um aumento de 191 trincas por dm² quando alterado o sulfato de 2,24 g/L para 3,95 g/L, resultando em um acréscimo de 111 trincas por grama de sulfato adicionada, para as condições de parâmetro e composição química processadas.

A relação entre a densidade de trincas e a concentração de sulfato foi descrita no item 2.4.6, que relata que com o aumento da concentração de sulfato em banhos de cromagem ocorre um aumento na densidade de trincas. Porém, esse argumento é contrário ao que foi explanado na relação entre ácido crômico e sulfato, explanada na Figura 2.8, que, a

partir de certa concentração, para maiores teores de sulfato há uma redução da eficiência do banho de cromagem, o que afeta a velocidade de deposição. Para maiores eficiências, a velocidade de deposição é maior e o tempo para acomodação da transformação do retículo cristalino é reduzido. Seguindo esta última correlação, quanto maior a eficiência do banho de cromagem, mais complexa será sua rede de trincas, sendo assim, os testes com maior eficiência (concentração ótima de sulfato) deveriam apresentar maiores densidades de trincas. Conforme relatado no item 4.1, há divergências encontradas na literatura de como as variações da composição química dos banhos afetam as propriedades metalúrgicas.

Figura 4.9 Resultado da densidade de trincas.



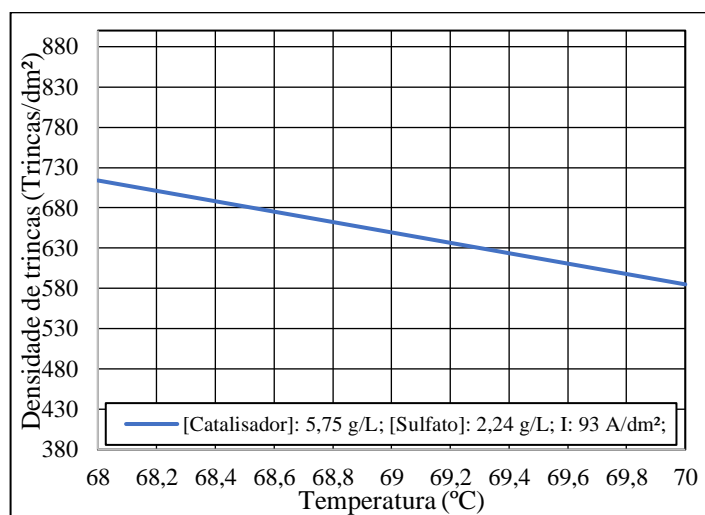
Fonte: A AUTORA, 2019.

Os valores de densidade de trincas obtidos a partir dos testes D e E, onde os corpos de prova foram processados com concentração de sulfato de 2,24 g/L, temperatura de 68 e 70 °C e densidade de corrente de 93 A/dm². Para uma concentração de catalisador em 5,75 g/L, foi verificada a presença de 585 trincas/ dm², enquanto para uma concentração de catalisador em 13,28 g/ L foi detectada 678 trincas/ dm², ocorrendo uma variação de 93 trincas/ dm² entre as amostras processadas. Conforme teste de repetitividade, onde a tolerância ao erro absoluto foi de 120 microtrincas/ dm², não houve variação significativa

na densidade de trincas a partir dos testes realizados em uma faixa de concentração de catalisador entre 5,75 g/L e 13,28 g/L.

A Figura 4.10 apresenta os valores de densidade de trincas obtidos a partir dos testes A e D, onde os corpos de prova foram processados com concentração química fixa em 5,75 g/L de catalisador e 2,24 g/L de sulfato, com densidade de corrente de 93 A/dm², para diferentes temperaturas de banho de cromagem. Houve uma tendência de redução da densidade de trincas com aumento da temperatura, situação verificada também na Figura 4.11. Para as condições processadas, ao elevar a temperatura de 68 °C para 70 °C houve uma redução de 129 trincas, resultando uma média de aproximadamente 65 trincas por grau acrescentado. Isso ocorre devido a alteração na eficiência do banho, conforme apresentado no item 2.4.5, com a redução da eficiência o depósito ocorre com menor velocidade, possibilitando um melhor assentamento dos domos de cromo gerados a partir da transformação do retículo cristalino, conforme apresentado no item 2.4.6.

Figura 4.10 Densidade de trincas em relação a temperatura para uma composição de banho específica.

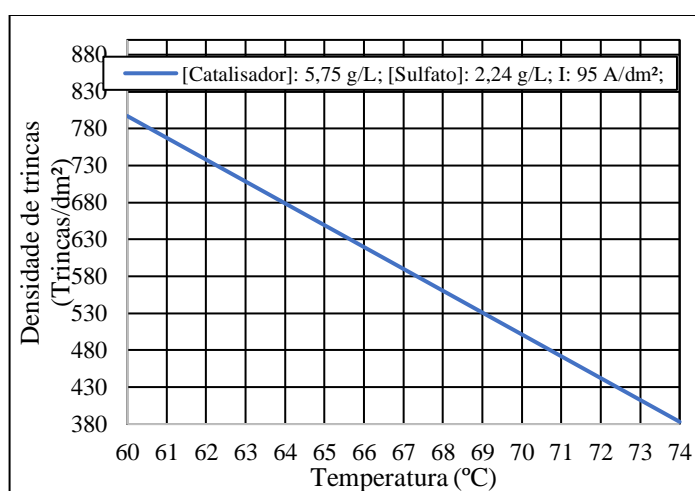


Fonte: A AUTORA, 2019.

A Figura 4.11 apresenta os valores de densidade de trincas obtidos a partir dos testes H e I, onde utilizou-se apresentou composição química do banho de cromagem similar aos testes A e D, sendo 5,75 g/L de catalisador e 2,24 g/L de sulfato, alterando o valor de densidade de corrente de 93 A/dm² para 95 A/dm² para diferentes temperaturas de processo. Observa-se que houve uma tendência de redução na densidade de trincas por dm² com a elevação da temperatura. Nas condições abordadas, o resultado obtido da densidade de trincas a 60 °C foi de 797, enquanto para 70 °C foi de 383, apresentado uma variação de 30 trincas/ dm² °C, ou seja, houve uma redução de 50 % na densidade de trincas quando a temperatura variou de 60 °C para 74 °C.

Analisando os resultados obtidos na análise de densidade de trincas a 68 °C, entre as Figura 4.10 e Figura 4.11 observa-se que para a primeira o valor de densidades de trincas por dm² foi 714 trincas/ dm², enquanto para a segunda 550 trincas/ dm², ou seja, para menores densidades de corrente apresentaram maior densidade de trincas. Porém, essa mesma análise foi inconclusiva para 70 °C, pois nos primeiros testes, o resultado obtido foi 585 trincas/ dm², enquanto que para o segundo foi 518 trincas/ dm², sendo que a variação entre os valores obtidos ficou dentro da faixa de tolerância da medição.

Figura 4.11 Densidade de trincas em relação a temperatura para uma composição de banho específica.



Fonte: A AUTORA, 2019.

5 CONCLUSÕES

- Conforme apresentado na teoria, os banhos com temperatura maiores apresentaram menor eficiência de deposição, fator que é verificado com a redução da dureza, redução da espessura de camada cromada e da densidade de trincas;
- Conforme apresentado na teoria, os resultados obtidos a partir da análise de microdureza e densidade de trincas tiveram comportamento similar;
- A temperatura, concentração de sulfato no banho de cromagem e concentração de catalisador no banho de cromagem afetam a microdureza da camada cromada;
- Com o aumento da concentração de sulfato no banho de cromagem, ocorre redução da dureza da camada cromada;
- Com o aumento da concentração de catalisador no banho de cromagem, ocorre um aumento da dureza da camada cromada;
- Considerando a mesma concentração química do banho de cromagem (sulfato e catalisador) e parâmetros, conforme eleva-se a temperatura do banho, ocorre uma redução da dureza;
- A temperatura, concentração de sulfato no banho de cromagem e concentração de catalisador no banho de cromagem afetam a espessura da camada cromada;
- Com o aumento da concentração de sulfato no banho de cromagem, ocorre redução da espessura da camada cromada;

- Com o aumento da concentração de catalisador no banho de cromagem, ocorre um aumento da espessura da camada cromada;
- Considerando a mesma concentração química do banho de cromagem (sulfato e catalisador) e parâmetros, conforme eleva-se a temperatura do banho, ocorre uma redução da espessura da camada cromada;
- A temperatura, concentração de sulfato no banho de cromagem afetam a densidade de trincas da camada cromada;
- Com o aumento da concentração de sulfato no banho de cromagem, ocorre redução da densidade de trincas por dm^2 ;
- O aumento da concentração de catalisador no banho de cromagem, não apresentou variação significativa na densidade de trincas, a partir dos testes realizados em uma faixa de concentração de catalisador entre 5,75 g/L e 13,28 g/L;
- Considerando a mesma concentração química do banho de cromagem (sulfato e catalisador) e parâmetros, conforme eleva-se a temperatura do banho, ocorre uma redução da densidade de trincas por dm^2 ;
- Dureza, espessura de camada apresentaram comportamento semelhante para todas as alterações testadas;
- Pequenas variações na densidade de corrente (como de 93 A/dm^2 para 95 A/dm^2) não apresentaram variações significativas em nenhuma das análises realizadas no presente estudo, sendo elas dureza, espessura de camada e densidade de trincas.
- Os testes A, B, C e I foram os que apresentaram os maiores valores de dureza da camada cromada, considerando a tolerância ao erro da medição de 35 HV.
- Os testes E, I foram os que apresentaram maiores valores de espessura de camada, considerando a tolerância ao erro da medição de 30 μm .
- Os testes C, F, I e G foram os que apresentaram maior densidade de trincas, considerando a tolerância ao erro da medição de 120 trincas/ dm^2 .

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Correlacionar o efeito da concentração de sulfato com contaminantes no banho de cromo, como por exemplo o cromo trivalente;
- Correlacionar o efeito da concentração de catalisador com contaminantes no banho de cromo, como por exemplo o cromo trivalente;
- Avaliar o efeito da concentração de sulfato e de catalisador sobre a resistência ao desgaste;
- Avaliar a curva teórica de eficiência do banho variando a concentração química de sulfato, quando fixado o ácido crômico;
- Correlacionar a composição química do banho de cromo com a resistência ao desgasta e à corrosão do revestimento de cromo duro.

7 REFERÊNCIAS

ALEXANDER, Charles K & SADIKU, Matthew N. O. **Fundamento de circuitos elétricos**. São Paulo, 2013.

ARANTES, Vera L. **Estrutura Cristalina, Introdução a engenharia e ciência dos materiais**, 2014. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/169458/mod_resource/content/1/aula%203%20Estrutura%20cristalina.pdf>. Acesso em: 05 de abril de 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE (ABTS). **Apostila do Curso de Galvanoplastia**. São Paulo, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE (ABTS). **Apostila do Curso de Galvanoplastia**. São Paulo, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE (ABTS). **Tratamento de superfície**. São Paulo, Maio de 2017.

BA mineração. **Cromita**. Bahia, 3 de abril de 2013. Disponível em: <<http://bamineracao.blogspot.com/2013/04/cromita.html>>. Acesso em: 23 de maio de 2019.

BERTORELLI, Eugenio. **Trattato de galvanostegia**. Itália, 1960.

CETESB (Companhia de tecnologia e de saneamento ambiental). **Tratamento de efluentes líquidos e de galvanoplastia**. São Paulo, 2012.

CHEIS, Daiana. **Os danos que o cromo hexavalente pode causar a saúde**. Revista TAE, 04 de dezembro de 2013. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/6928-noticias>>. Acesso em 09 abril de 2019.

CIENTISTAS buscam alternativa ao cromo VI, metal altamente tóxico. Ciências Ambientais- USP. São Paulo, 18 de abril de 2017. Disponível em: <<https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-ambientais/cientistas-buscam-alternativa-ao-cromo-vi-metal-altamente-toxico/>>. Acesso em: 10 abril de 2019.

COLPAERT, Hubertus. **Metalografia dos produtos siderurgicos comuns**. Edgard Blucher, 2008.

CONSEMA Nº 128: dispõe sobre fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em água superficial no estado do Rio Grande do Sul, 24 de novembro de 2006.

COSTA, Luiz Alberto P. **Eletroquímica**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, 2014. Disponível em: <<https://slideplayer.com.br/slide/337161/>>. Acesso em: 16 de abril de 2019.

COSTA, Victor. **Eletroquímica**. USP. São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.cmr.poli.usp.br/resumos/QFL2129%20-%20Eletroqu%C3%ADmica.pdf>>. Acesso em: 04 de abril de 2019.

D'AMARO, José Carlos. **Cromo duro: comparativo de processos**. Tratamento de superfície ABTS, São Paulo, 2004.

DIAS, D.T. **Associação de resistores e a lei de Ohm**. Universidade federal da Bahia. Bahia. Disponível em:<<http://www.fotoacustica.fis.ufba.br/daniele/FIS3/roteiro%20%20Associacao%20de%20resistores%20e%20Lei%20de%20Ohm.pdf>>. Acesso em 09 abril de 2019.

DUBPERNELL, George. **Electrodeposition of Chromium from Chromic Acid Solutions**. Pergamon Press, 1977.

DYSON, Jhon. **Diffuse matter from star forming regions to active galaxies**, Springer. Inglaterra, 2007.

FORTIS, Carlos. **Propriedades mecânicas de materiais metálicos**. Apostila de tratamentos térmicos I. 2014. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/aulaslamef/tratamentosI/Propriedades_mecanicas.pdf>. Acesso em: 06 de abril de 2019.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed. São Paulo: LTC, 1996.

HAMILTON, W. C. **Neutron diffraction investigation of the 119 K transition in magnetite**. Phys. Rev. G, 1958.

HORSTHEMKE, Helmut & Muhle, Andreas. **Cromo III e Cromo IV em equilíbrio**. Editora Munique, 2001.

KORZENOWSKI, Christa. **Estudo da recuperação de solução de cromo hexavalente contendo íons Al (III) e Fe (III) através da eletrodialise e efeito da incorporação dos íons na degradação de membranas catiônicas**. Tese de doutorado, Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e materiais-PPGEM, 2007.

LAUSMANN, Gunther. **Safe deposition of Chromium based on Hexavalent Solutions**. EUROMAT. Alemanha, 2007.

LOAR, Gary. Newby, Ken. Saas, Bill, **Hard Chrome**, MFS, 1974

LUCKMANN, Airton. **Cromação Técnica e Decorativa De Alumínio**. EBRATS. São Paulo, 2003.

MAUTONE, Adão. **Livro docente da UFRGS**, 1997.

MUNFORD, M. L. **Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino**. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

N.V. MANDICH & J.R. SELMAN. **Practical & Theoretical Aspects of Regeneration of Chromic Acid Plating Solutions via Electrolytic Purification**. Plating & Surface Finishing, 1997.

PERUZZO, Francisco Miragaia & CANTO, Eduardo Leite. **Química na abordagem do cotidiano**. São Paulo, 2003

SESI - Manual de Segurança e Saúde no Trabalho. **Gerência de segurança e saúde no trabalho**. São Paulo, 2007.

SOUZA, R. & NASCIMENTO, M, Voordwald, H., Pigatin, W.; **Carbeto de Tungstênio- Uma alternativa ao Cromo Duro Eletrodepositado**. Jornadas SAM 2000. Colóquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, 2000.

TRATAMENTO de superfície. Coatingtec. São Paulo. Disponível em: <<http://www.coatingtec.com.br/tratamento-superficie>>. Acesso em 14 de fevereiro de 2019.

VENZ, Rainer. **Revista de Tratamento de superfície**. Edição número 204, ABTS, 2017.

ZITKO, Larry. **Hard Chrome Plating Training Course**. ChromeTech, Inc., Janeiro. 2002.