

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

VINÍCIUS DIAS LAGO

**DESEMPENHO À CORROSÃO DE CORPOS DE PROVA DE AÇO CARBONO
REVESTIDOS COM CROMO TRIVALENTE E COM POSTERIOR APLICAÇÃO DE
UM FILME DE PASSIVAÇÃO DE CROMO TRIVALENTE ELETROLÍTICO**

**CAXIAS DO SUL
2021**

VINÍCIUS DIAS LAGO

**DESEMPENHO À CORROSÃO DE CORPOS DE PROVA DE AÇO CARBONO
REVESTIDOS COM CROMO TRIVALENTE E COM POSTERIOR APLICAÇÃO DE
UM FILME DE PASSIVAÇÃO DE CROMO TRIVALENTE ELETROLÍTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a aprovação da disciplina de Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Eliena Jonko e coordenação da Prof^a. Dr^a Jadna Catafesta.

CAXIAS DO SUL

2021

VINÍCIUS DIAS LAGO

**DESEMPENHO À CORROSÃO DE CORPOS DE PROVA DE AÇO CARBONO
REVESTIDOS COM CROMO TRIVALENTE E COM POSTERIOR APLICAÇÃO DE
UM FILME DE PASSIVAÇÃO DE CROMO TRIVALENTE ELETROLÍTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso II com requisito para a aprovação da disciplina de Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul.

Aprovado em 18 de Junho de 2021.

Banca Examinadora

Orientadora
Prof^a. Dr^a Eliena Jonko
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Dr^a Eng^a Lilian Rossa Beltrami
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Me. Roberto Itacyr Mandelli
Universidade de Caxias do Sul – UCS

AGRADECIMENTOS

À minha família, especialmente aos meus pais Adenir Lago e Rose Dias Lago, que sempre acreditaram em mim e me incentivaram a seguir meus sonhos e minhas vontades, além de me ensinarem a ser forte, perseverante, paciente e que tudo tem seu momento certo para acontecer. À minha irmã Camila Lago e meu sobrinho/afilhado João Vitor Lago por estarem sempre ao meu lado em todas as horas. Devo a eles tudo o que sou e pelo homem que me tornei.

Aos meus avôs Ivo e Miguel e minhas avós Helena e Mantina por sempre me cuidarem e me ensinarem o significado de amor incondicional. Sou muito grato por tudo que eles fizeram por mim.

Ao amor da minha vida, minha parceira de todos os momentos, meu porto seguro, minha paz, minha namorada Caroline Mendes Barboza, por todo o apoio e por me fazer acreditar em mim, mesmo quando nem eu mesmo acreditava. O seu amor e seu carinho foram os principais combustíveis para que eu conseguisse concluir mais uma etapa da minha vida, sua presença me trouxe a paz que eu precisava.

Aos meus sogros Antônio Henrique e Marivone Mendes, por me acolherem e por fazer com que eu me sentisse em casa. Vocês foram a minha segunda família.

Às minhas colegas de curso Juliana Mazarollo, Gabriela Lovatel e Caroline Dornelles por fazerem parte da minha graduação, por me ajudarem a ter paciência e pelos dias incansáveis de estudos na biblioteca.

Aos meus colegas de trabalho, em especial a minha colega Greicy Freitas pelo apoio e pela ajuda na realização do meu trabalho de conclusão de curso. Aos meus chefes Stela Mattana e Diego Boff, por acreditarem no meu potencial e por me derem a oportunidade de mostrar o meu potencial.

À professora Dr^a Eliena Jonko por todas as orientações e auxílios para a realização deste trabalho, à Engenheira Dr^a Lilian Beltrami pelas contribuições, ajudas e por aceitar o convite de ser minha banca examinadora. E Ao professor Me Roberto Mandelli pelas contribuições que foram valiosas e por aceitar ser minha banca examinadora.

E, por fim, mas não menos importante, a todos que de certa forma participaram da minha graduação.

RESUMO

A eletrodeposição metálica, atualmente, é uma das formas mais utilizadas para obtenção de barreiras protetivas contra meios corrosivos. Por muito tempo utilizou-se processos à base de cromo hexavalente como revestimento protetivo, porém por se tratar de um composto agressivo ao ser humano e meio ambiente, foi necessário o desenvolvimento de processos sustentáveis, como é o caso do cromo trivalente. Todavia, os revestimentos à base de cromo trivalente mostraram-se pouco eficientes quanto a proteção corrosiva, com isso necessitou-se realizar a aplicação de passivações químicas ou eletrolíticas para que houvesse um incremento no desempenho a resistência à corrosão. Dessa forma, o presente trabalho tem como principal objetivo a avaliação da melhor condição de tensão para aplicação de uma passivação trivalente eletrolítica sobre revestimento de cromo trivalente. Dentro deste contexto, decidiu-se testar, inicialmente, as condições de tensão 4, 6 e 8 volts, as quais foram baseadas na condição ideal de um processo trivalente eletrolítico já comercializado pelo fornecedor. Realizou-se um ensaio preliminar de névoa salina, selecionando as condições de tensão 4 e 6 V, as quais apresentaram melhor resultado. Realizou-se ensaios de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS), a fim de analisar a morfologia do filme passivante, bem como o produto de corrosão após ensaio de névoa salina. Observou-se por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) a formação de micro trincas nos corpos de provas (CP's) passivados, em menor intensidade na condição de tensão de 4 V, também, a formação de produtos de corrosão provenientes do material base, ferro. Do mesmo modo, realizou-se ensaios eletroquímicos e de corrosão, onde foi possível observar a tendência de formação de um filme passivante e uma leve melhora na resistência a corrosão em relação ao corpo de prova sem filme passivante. Com o intuito de avaliar as possíveis alterações nas propriedades mecânicas do CP's com filme passivante em relação ao sem camada passiva, efetuou-se ensaios de microdureza Vickers e dureza à lápis, onde não foi constatado nenhuma alteração. Contudo, no ensaio de aderência, observou-se um pequeno destacamento na condição de tensão de 4 V, porém não foi considerado significativo. As avaliações realizadas neste trabalho comprovam que a aplicação de um filme passivante pode ocasionar uma discreta melhora na resistência à corrosão. Ademais, através dos resultados obtidos pode-se concluir que mesmo obtendo uma melhora com a condição de tensão 4 V, as condições aplicadas não são as mais adequadas pois não obteve-se um filme livre de imperfeições.

Palavras chaves: passivação trivalente eletrolítica, cromo trivalente, corrosão, eletrodeposição.

ABSTRACT

Currently, metallic electrodeposition is one of the most used ways to obtain protective barriers against corrosion media. For a long time, processes based on hexavalent chromium were used as a protective coating, but because it is an aggressive compound to humans and the environment, it was necessary to develop sustainable processes, such as the case of trivalent chromium. However, coatings based on trivalent chromium proved to be inefficient in terms of corrosive protection, thus it was necessary to apply chemical or electrolytic passivation so that there was an increase in corrosion resistance performance. Thus, the main objective of the present work is to evaluate the best condition for the application of a trivalent electrolytic passivation on a trivalent chromium coating. Within this context, it was decided to initially test the voltage conditions 4, 6 and 8 volts, which were based on the ideal condition of an electrolytic trivalent process already marketed by the supplier. A preliminary salt spray test was carried out, selecting the voltage conditions 4 and 6 V, which presented the best results. Scanning electron microscopy tests with field emission (SEM/FEG) and energy dispersion spectroscopy (EDS) were carried out to evaluate the morphology of the passivating film as well as the corrosion product after salt spray test. It was observed by scanning electron microscopy (SEM/FEG) the formation of micro cracks in the passivated specimens (CP's), at a lower intensity under the 4 V voltage condition, as well as the formation of corrosion products from the base material, iron. Also, electrochemical and corrosion tests were carried out, where it was possible to observe the tendency of formation of a passivating film and a slight improvement in corrosion resistance compared to the specimen without a passivating film. To evaluate the possible changes in the mechanical properties of CP's with a passive film compared to those without a passive layer, Vickers microhardness and pencil hardness tests were performed, where no changes were found. However, in the adhesion test, a small detachment was observed in the 4 V voltage condition, but it was not considered significant. The evaluations carried out in this work prove that the application of a passive film can cause an improvement in the resistance to corrosion. Furthermore, through the obtained results, it can be concluded that even with an improvement with the 4 V voltage condition, the applied conditions are not the most adequate as a film free of imperfections was not obtained.

Keywords: trivalent electrolytic passivation, trivalent chromium, corrosion, electrodeposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de processos corrosivos.....	19
Figura 2 – Mecanismo do desengraxe anódico.....	24
Figura 3 – Mecanismo do desengraxe catódico.....	24
Figura 4 – Representação esquemática do processo de eletrodeposição.....	27
Figura 5 – Exemplos de corrente pulsante quadrada.....	31
Figura 6 – Estrutura do níquel brilhante eletrolítico.....	33
Figura 7 – Curvas clássicas de polarização anódica.....	36
Figura 8 – Condições teóricas de corrosão, passivação e imunidade para o cromo a . 25 °C	37
Figura 9 – Ilustração do corpo de prova em aço carbono	40
Figura 10 – Fluxograma do processamento.....	41
Figura 11 – Sistema a ser utilizado na eletrodeposição metálica.....	42
Figura 12 – Equipamento para teste de dureza a lápis	49
Figura 13 – Corpo de prova sem a presença de filme de passivação.....	52
Figura 14 – Corpo de prova de aplicação do filme de passivação na condição de tensão 4 volts	52
Figura 15 – Corpo de prova de aplicação do filme de passivação de condição na tensão 6 volts	53
Figura 16 – Micrografias da seção transversal dos corpos de prova	54
Figura 17 – Monitoramento de OCP para CP's em solução de NaCl 3,5% (m/v).....	55
Figura 18 – Curvas potenciodinâmicas para os corpos de prova em solução de cloreto de sódio 3,5% (m/v)	56
Figura 19 – Análise de EDS da superfície do corpo de prova sem passivação após ... ensaio de névoa salina.....	63
Figura 20 – Análise de EDS da superfície do corpo de prova com passivação(condição de tensão 4 V) após ensaio de névoa salina.....	63
Figura 21 – Análise de EDS da superfície do corpo de prova com passivação (condição de tensão 6 V) após ensaio de névoa salina.....	64
Figura 22 – Mecanismo de corrosão por íons cloreto	65
Figura 23 – Dureza dos revestimentos aplicados.....	69
Figura 24 – Imagem e EDS do corpo de prova de condição de tensão 4 V após ensaio de aderência.....	70

Figura 25 – Imagem e EDS do corpo de prova de condição de tensão 6 V após ensaio de aderência.....71

Figura 26 – Região de incisão após ensaio de aderência ampliada para os CP's72

LISTA DE QUADRO

Quadro 1 – Comparativo entre os processos de cromo decorativo hexavalente e trivalente.....	35
Quadro 2 – Ensaio preliminares de Salt Spray.....	50
Quadro 3 – Ensaio de névoa salina	58
Quadro 4 – Resultados para umidade saturada.....	65
Quadro 5 – Ensaio de umidade saturada.....	66
Quadro 6 – Síntese dos resultados e análises obtidos	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores usais de eficiência de corrente	29
Tabela 2 – Formulação básica de banho de níquel eletrolítico estático	33
Tabela 3 – Composição do aço carbono utilizado nos corpos de prova	40
Tabela 4 – Condições operacionais do DEXOCLEAN AZ 25.....	42
Tabela 5 – Condições operacionais da ativação ácida	43
Tabela 6 – Condições operacionais para o ASTRA 1000	43
Tabela 7 – Condições operacionais do processo TRISTAR 300.....	44
Tabela 8 – Condições operacionais do processo TRISTAR SHIELD.....	45
Tabela 9 – Potencial de corrosão para CP's avaliados	57
Tabela 10 – Resultados obtidos no ensaio de dureza lápis e risco.....	68
Tabela 11 – Microdureza característica de alguns revestimentos.....	69

LISTA DE SIGLAS, TERMOS E ABREVIações

HCl	Ácido clorídrico
H ₃ BO ₃	Ácido bórico
H ₂ CrO ₄	Ácido crômico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₂ O	Água
Al	Alumínio
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Cd	Cádmio
C	Carbono
Pb	Chumbo
Cl ⁻	Íon cloro
NaCl	Cloreto de sódio
NiCl ₂	Cloreto de níquel
FeCl ₂	Cloreto Ferroso
ca	Corrente alternada
cc	Corrente contínua
CP	Corpo de prova
Cr	Cromo
Cr ³⁺	Cromo trivalente
Cr ⁶⁺	Cromo hexavalente
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potássio
Na ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de sódio
S	Enxofre
EDS	Espectroscopia por dispersão em energia
Fe	Ferro
P	Fósforo
H ₂	Gás hidrogênio
O ₂	Gás oxigênio
Cr(OH) ₃	Hidróxido de cromo
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>

Mg	Magnésio
Mn	Manganês
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Ni	Níquel
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo
OCP	Potencial de Circuito Aberto
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals</i>
RoHS	<i>Restriction of Certain Hazardous Substances</i>
Si	Silício
NiSO ₄	Sulfato de níquel

LISTAS DE SÍMBOLOS

A	Ampères
cm ²	Centímetro quadrado
dm ²	Decímetro quadrado
g	Gramma
°C	Graus Celsius
µm	Micrometro
L	Litro
mL	Mililitro
%	Porcentagem
kgf	Quilograma-força
HV	Vickers Hardness
V	Volt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO GERAL.....	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	CORROSÃO.....	18
2.1.1	Processos corrosivos	19
2.1.2	Mecanismo de corrosão do aço carbono	19
2.1.3	Mecanismo de corrosão do cromo decorativo	21
2.1.4	Formas de proteção superficial	21
2.2	PRÉ-TRATAMENTO SUPERFICIAL	22
2.2.1	Desengraxe	22
2.2.1.1	Desengraxe químico.....	22
2.2.1.2	Desengraxe eletrolítico	23
2.2.2	Decapagem	25
2.3	TRATAMENTO POR MEIO DE REVESTIMENTO METÁLICOS	25
2.3.1	Eletrodeposição	26
2.3.1.1	Processos de anodo solúvel.....	27
2.3.1.2	Processos com anodo insolúvel	27
2.3.1.3	Densidade eficiência de corrente.....	28
2.3.1.4	Poder de penetração do revestimento metálico	30
2.3.1.5	Aderência da superfície metálica.....	30
2.3.1.6	Fontes de energia para eletrodeposição	31
2.3.2	Deposição de cromo decorativo	32
2.3.2.1	Deposição eletrolítica de níquel brilhante	32
2.3.2.2	Deposição eletrolítica de cromo decorativo	34
2.4	PÓS-TRATAMENTO	35
2.4.1	Filmes passivantes	35
2.4.1.1	Passivações à base de cromo hexavalente.....	38
2.4.1.2	Passivações à base de cromo trivalente	38
2.5	TENDÊNCIA AMBIENTAL NOS REVESTIMENTOS METÁLICOS.....	39

3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	MATERIAIS	40
3.2	MÉTODOS	41
3.2.1	Processamento dos CP's	41
3.2.1.1	Desengraxe alcalino eletrolítico (a).....	42
3.2.1.2	Enxague em água corrente (b)	42
3.2.1.3	Ativação (c).....	43
3.2.1.4	Processo de níquel brilhante estático (d).....	43
3.2.1.5	Processo de cromo trivalente decorativo (e)	44
3.2.1.6	Processo de passivação trivalente eletrolítica (f).....	45
3.2.1.7	Secagem (g)	45
3.3	CARACTERIZAÇÕES	45
3.3.1	Ensaio morfológico	45
3.3.1.1	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS)	46
3.3.2	Ensaio de corrosão	46
3.3.2.1	Névoa salina	46
3.3.2.2	Câmara úmida	47
3.3.3	Ensaio eletroquímico	47
3.3.3.1	Potencial de Circuito Aberto (OCP)	47
3.3.3.2	Curvas potenciodinâmicas.....	47
3.3.4	Ensaio mecânico	48
3.3.4.1	Aderência	48
3.3.4.2	Dureza ao risco de lápis	48
3.3.4.3	Microdureza de Vickers	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS CORPOS DE PROVA.....	50
4.2	AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV/FEG).....	51
4.2.1	Análise morfológica dos corpos de provas	51
4.3	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO	55
4.3.1	Ensaio de potencial de circuito aberto (OCP)	55
4.3.2	Ensaio de curvas potenciodinâmicas	56

4.4	AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO	57
4.4.1	Ensaio de névoa salina (<i>salt spray</i>) nos corpos de prova selecionados no ensaio preliminar.....	58
4.4.2	Ensaio de câmara úmida nos corpos de prova selecionados no ensaio preliminar	65
4.5	AVALIAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS.....	67
4.5.1	Ensaio de dureza a lápis e dureza ao risco.....	68
4.5.2	Ensaio de microdureza	68
4.5.2	Ensaio de aderência.....	70
4.6	SINTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS DURANTE O CAPÍTULO	72
5	CONCLUSÃO.....	75
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

Atualmente um dos processos mais utilizados, dentre inúmeros, para proteção de metais contra a corrosão é a eletrodeposição de revestimentos. Estes podem ser classificados como metálicos ou orgânicos. Os revestimentos metálicos são eletrodepositados através da redução do metal que se quer aplicar sobre um determinado substrato a ser protegido. Para a escolha do melhor filme protetivo deve-se levar em consideração diversos fatores, a saber: potencial de redução/oxidação do revestimento, porosidade, se a proteção será anódica ou catódica, dentre outros.

Por muito tempo, os processos à base de cromo hexavalente (Cr^{6+}) foram utilizados como revestimentos protetores tanto de peças decorativas quanto de protetivas. Por se tratar de um depósito pouco poroso e muito homogêneo, suas características protetivas são consideradas expressivas. Contudo, trata-se de um composto cancerígeno, perigoso e muito agressivo ao meio ambiente. Com o passar dos tempos seu uso foi sendo proibido em diversos países da Europa, onde surgiram algumas diretrizes controladoras de seu uso; é o caso da REACH (*Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals*) e RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*). Essas diretrizes começaram a questionar a utilização dos processos de cromo hexavalente, fazendo com que o mercado da galvanoplastia se adequasse a essa nova demanda. Neste contexto, surgiram os processos à base de cromo trivalente (Cr^{3+}) com o intuito de substituição dos processos de cromo hexavalente existentes, porém, estudos realizados comprovaram que estes revestimentos têm um desempenho inferior quanto a resistência à corrosão, por se tratar de uma camada muito porosa e pouco homogênea.

Para amenizar essa deficiência dos revestimentos a partir de cromo trivalente, foram desenvolvidos filmes de passivação, onde os mesmos podem ser aplicados de forma eletrolítica ou química. Estes revestimentos têm como principal característica criar um filme passivante sobre a superfície da peça previamente revestida. Porém, da mesma forma que o processo de cromo trivalente tem suas limitações, os filmes de passivação à base de Cr^{3+} também apresentam suas deficiências referentes a camada e resistência a corrosão.

A corrosão está mais presente em nosso cotidiano do que imaginamos, ela pode ser evidenciada em postes, cercas e nas mais diversas peças metálicas. O processo corrosivo é oriundo de uma degradação o qual o material metálico passa,

podendo gerar impactos severos aos equipamentos e ao meio ambiente. Além do impacto econômico, que não é baixo, muitos equipamentos industriais são sensíveis a esse processo.

Considerado um dos recursos mais utilizados para frear o processo de corrosão, os revestimentos metálicos ainda demandam estudos, pois em sua grande maioria são utilizados compostos pouco amigáveis ao meio ambiente e a saúde de seus operadores e consumidores. Neste contexto, o presente trabalho tem como intuito avaliar o desempenho de um filme passivante trivalente eletrolítico aplicado sobre um processo metálico em substituição a utilização de revestimentos à base de cromo hexavalente.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho eletroquímico e de resistência à corrosão de corpos de prova após a aplicação de um filme passivante trivalente eletrolítico, investigando a sua condição de tensão ideal de deposição.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral deste trabalho seja alcançado, projeta-se a realização dos seguintes ensaios, que serão realizados em corpos de provas com a presença e ausência do filme de passivação eletrolítico trivalente aplicado em diferentes condições de tensão:

- a. investigar a melhor condição de tensão para a aplicação do filme de passivação eletrolítico trivalente;
- b. analisar através da microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) as principais modificações da morfologia da superfície dos corpos de prova;
- c. avaliar por meio de ensaios físico-químicos e eletroquímicos a eficiência do filme de passivação eletrolítico trivalente quanto a resistência à corrosão;
- d. investigar as principais modificações das propriedades mecânicas do filme passivante por meio de ensaios de aderência e dureza.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CORROSÃO

Por definição, corrosão é a deterioração de um certo material exposto a um determinado meio corrosivo. Este ataque destrutivo do material, comumente em metais, pode ser proveniente de uma ação eletroquímica ou química. Sendo um fenômeno considerado de interface, a corrosão apresenta modificações prejudiciais e irreversíveis, como desgaste, variações químicas e até modificações estruturais. Embora a corrosão esteja sempre associada a materiais metálicos, ela também pode ocorrer em materiais poliméricos, não-metálicos, orgânicos e cerâmicos (GENTIL, 2011; ROBERGE, 2000; REVIE, 2011).

As consequências provenientes da corrosão são de importância mundial, pois apesar de ser um fenômeno comum em nosso dia a dia, seu impacto é imensurável, gerando desperdícios de recursos econômicos, reduções de eficiência e até perdas de equipamentos. Estima-se que um quarto da produção de aço é consumida pelo processo de corrosão (LANDOLT, 2007; ROBERGE, 2000; REVIE, 2011).

Como já mencionado, os mecanismos de corrosão podem ser classificados em dois tipos: químico e eletroquímico. A corrosão química é definida por reações químicas diretas entre o substrato e o meio corrosivo. Neste processo, não há produção de corrente elétrica, ou seja, não há deslocamento de elétrons. Por vezes, o óxido formado durante o processo corrosivo pode servir de camada protetora do substrato, fazendo com que as etapas corrosivas subsequentes sejam evitadas, como é o caso do alumínio (Al) e do aço inoxidável (GENTIL, 2011).

A corrosão eletroquímica, por sua vez, ocorre quando o substrato está em contato com um determinado eletrólito, podendo o mesmo estar solubilizado em água ou não. Neste mecanismo, elétrons são cedidos e recebidos em diversas regiões da superfície. Este processo pode ser descrito por três etapas distintas, a saber: processo anódico, deslocamento de íons e elétrons e, por fim, processo catódico. De forma generalizada, o processo de oxirredução pode ser descrito pelas Equações (1) e (2) (GENTIL, 2011):



Onde:

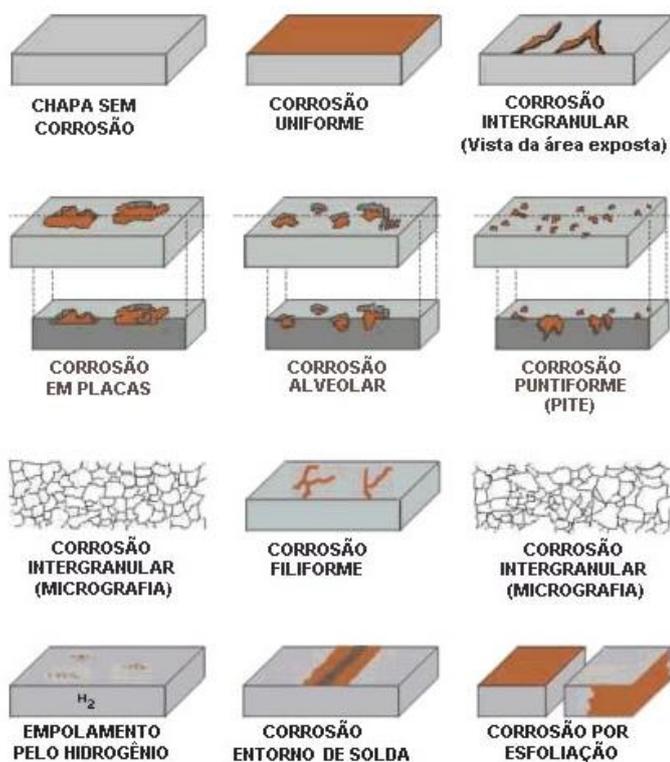
M: é um metal qualquer;

ne: é o número de elétrons cedidos para que ocorra a redução do íon.

2.1.1 Processos corrosivos

Os processos corrosivos são influenciados por diversos fatores, podendo ser externos ou internos, a saber: composição química do substrato e dos revestimentos, composição química do ambiente corrosivo, parâmetros físicos, como a temperatura e pressão, e forças mecânicas. Dentre os inúmeros tipos de corrosão, as mais comuns são, a corrosão puntiforme, galvânica, uniforme, por placas e alveolar conforme exemplificado na Figura 1 (PANOSSIAN, 1993).

Figura 1 – Tipos de processos corrosivos.



Fonte: ICZ (20--).

2.1.2 Mecanismo de corrosão do aço carbono

O aço comum, mais conhecido como aço carbono, é constituído basicamente por ferro (Fe) e carbono (C) com pequenas porções de elementos como magnésio (Mg) e silício (Si), os quais têm caráter de melhorar algumas propriedades mecânicas do aço. Este material é amplamente utilizado na indústria, pois fornece boa resistência mecânica e, principalmente, baixo custo de aquisição e fabricação. O aço carbono é um material termodinamicamente instável, ou seja, quando exposto em qualquer ambiente tende a se oxidar e formar um óxido conhecido como ferrugem (ROBERGE, 2000; FAZENDA, 2005).

O mecanismo de corrosão do aço carbono é descrito pelas Equações (3), (4) e (5) quando o mesmo entra em contato com a água (H₂O) e oxigênio (O₂). Esta reação de oxirredução, em geral, resulta na formação de hidróxidos (PANOSSIAN, 1993; GENTIL, 2011).



O meio em que o ferro está inserido possui moléculas de água, geralmente provenientes da umidade do ar, e moléculas de oxigênio como já mencionado. Dessa forma, o hidróxido ferroso já formado, posteriormente irá reagir com essas moléculas e formar o hidróxido férrico, conforme a Equação (6) descrita a seguir (PANOSSIAN, 1993).



O hidróxido férrico formado na superfície do substrato de aço carbono é totalmente o oposto dos filmes superprotetores, vide o caso dos aços-inoxidáveis e do alumínio, os quais produzem um óxido insolúvel nas condições de exposição natural. O óxido formado, conhecido como ferrugem, é descontínuo, permeável e com crescimento desordenado que ocorre até consumir totalmente o substrato. Com isto, é necessário realizar a aplicação de um revestimento que proteja o aço carbono contra o ambiente corrosivo (GENTIL, 2011; PANOSSIAN, 1993).

2.1.3 Mecanismo de corrosão do cromo decorativo

Nos processos de cromo decorativo são comumente aplicadas camadas múltiplas, podendo ser estas duplas ou triplas. Estes revestimentos resultam em uma maior resistência à corrosão, uma vez que o filme de cromo decorativo é considerado nobre, ou seja, um revestimento catódico (PANOSSIAN, 1993; REVIE *et.al*, 2008).

Estas camadas, por serem mais nobres que o substrato, atuam como uma barreira contra o ataque do meio corrosivo. Para que a proteção ocorra de maneira eficiente, deve-se minimizar a presença de descontinuidades no depósito. A fim de diminuir a presença de porosidade na superfície dos revestimentos múltiplos, pode-se citar as seguintes medidas (PANOSSIAN, 1993; DENNIS;SUCH,1993; REVIE *et.al*, 2008).

a) aumento da espessura dos revestimentos.

b) polimentos após a aplicação das camadas, proporcionando nivelamento e fechamento dos poros.

c) utilização de camadas múltiplas, diminuindo assim a probabilidade de poros nas camadas distintas coincidirem.

2.1.4 Formas de proteção superficial

Os processos de corrosão de um metal geralmente não são eliminados, porém através de algumas técnicas protetivas consegue-se retardar a sua cinética. Atualmente, são empregadas diversas técnicas para que isso aconteça, a saber: modificação do processo, modificações no meio corrosivo, alteração na estrutura do substrato e aplicação de revestimentos. Este último, pode ser empregado através de revestimentos metálicos, orgânicos, inorgânicos ou até mesmo por óxidos protetores provenientes do material base (GENTIL, 2011; PAGOTTO, 2013).

Os revestimentos metálicos são largamente utilizados na indústria, pois através de uma fina camada de depósito são capazes de revestir materiais de preços acessíveis, os quais são amplamente empregados. Geralmente, o uso deste tipo de proteção propicia diversos benefícios ao substrato a ser revestido, a saber: proteção contra a corrosão, melhora nas propriedades físicas e mecânicas do material, proporciona aspecto decorativo ou funcional e recupera peças que sofreram possíveis desgastes (PANOSSIAN, 1993; REVIE *et.al*, 2008).

Contudo, para apresentar uma boa resistência à corrosão, não basta somente garantir uma perfeita eletrodeposição, deve-se priorizar todas as etapas, indo do pré aos pós-tratamentos. Os processos de pré-tratamento estão, intimamente, ligados a aderência dos depósitos, decapagens e desengraxes são primordiais para que o revestimento tenha uma boa aderência ao substrato. A etapa de pós-tratamento irá conferir ao substrato uma maior resistência à corrosão, através da aplicação de selantes ou filmes passivantes que, por consequência, irão “selar” os poros existentes na superfície do revestimento metálico (COVENTYA QUÍMICA, 2020).

2.2 PRÉ-TRATAMENTO SUPERFICIAL

A correta limpeza e preparação superficial do substrato são etapas chaves para que os revestimentos seguintes possam desempenhar sua função. Neste momento, visa-se a remoção de impurezas, como, óleos, graxas e diversos outros contaminantes que possam interferir na aderência dos depósitos subsequentes (GENTIL, 2011; GNECCO *et. al.*, 2003).

2.2.1 Desengraxe

No processo de desengraxe ocorre a remoção de óleos, graxas solúveis, lubrificantes ou outras impurezas que tenham ficado sobre a superfície do aço carbono. Comumente, são utilizados banhos alcalinos os quais são selecionados conforme o substrato do material a ser desengraxado. Dependendo da sujidade da superfície, pode-se fazer necessário a utilização de duas etapas de desengraxe, uma química e outra eletrolítica (GENTIL, 2011; GNECCO *et. al.*, 2003).

2.2.1.1 Desengraxe químico

Esta etapa do processo tem por objetivo a remoção de impurezas que não tenham reagido com a superfície do substrato. Comumente, se faz o uso de soluções extremamente alcalinas, com pH entre 12 e 14. O processo ocorre com a imersão a quente ou spray, e com a interação de detergentes e tensoativos (GENTIL, 2011; MARTINS, 2009).

Para que ocorra uma boa limpeza do substrato, deve-se levar em consideração quatro importantes variáveis, são elas: tempo, concentração, temperatura e ação mecânica. Como na indústria há grande necessidade de aumentar a produtividade das linhas, geralmente, tende-se a diminuir o tempo de imersão das peças e, com isso, para compensar essa defasagem é necessário compensar as outras três variáveis (MARTINS, 2009; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, 1995).

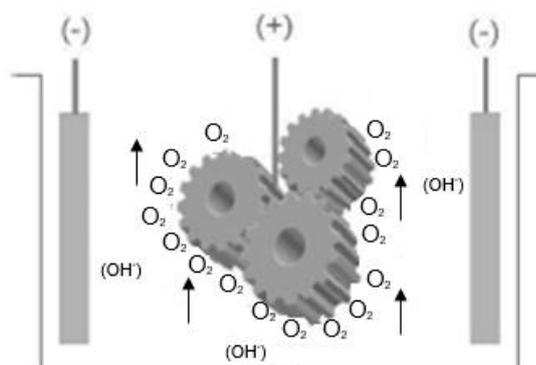
2.2.1.2 Desengraxe eletrolítico

Normalmente, dependendo da sujidade da superfície, apenas a utilização de um desengraxe alcalino químico não é suficiente para a remoção das impurezas presentes no substrato, sendo necessário fazer-se o uso do desengraxe alcalino eletrolítico. Este tipo de limpeza se torna mais eficiente, devido a mesma promover formação de gases O_2 e H_2 no entorno da peça. Estes gases atuam como escovas, realizando assim uma limpeza mecânica. As peças ao serem inseridas no sistema eletrolítico, podem exercer função de anodo ou catodo (MARTINS, 2009; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, 1995).

Quando nos refere-se a um desengraxe eletrolítico anódico, a peça é conectada como anodo no sistema (polo +). Este tipo de desengraxe é amplamente utilizado para metais ferrosos. A Figura 2 demonstra o funcionamento dessa limpeza; a reação que ocorre no processo libera O_2 na peça e este gás cria uma ação mecânica na mesma, removendo toda a sujidade na superfície. O processo anódico, além de criar uma condição oxidante na superfície da peça, evitando a deposição de íons metálicos indesejáveis, também diminui a possibilidade de ocorrer fragilização por hidrogênio. A Equação (7) mostra as reações deste processo (MARTINS, 2009).



Figura 2 – Mecanismo do desengraxe anódico.

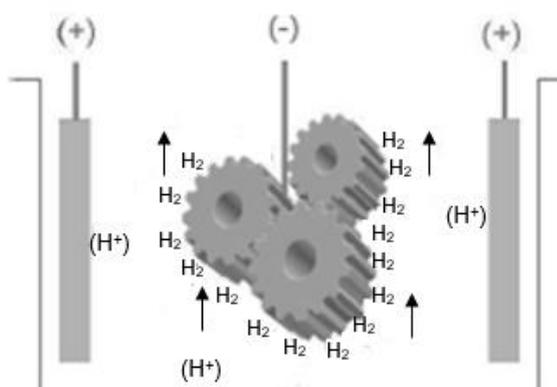


Fonte: Adaptado de Martins (2009).

No processo catódico utiliza-se o inverso do anódico, isto é, a peça em questão é conectada com catodo no sistema (polo -). A limpeza das peças neste tipo de desengraxe é melhor, pois para uma mesma corrente elétrica fornecida irá gerar o dobro de H₂ em relação ao O₂ liberado no desengraxe anódico. Por outro lado, há grandes desvantagens na aplicação desta técnica, pois pode ocorrer a deposição de íons metálicos que estão na solução, podendo assim, influenciar no aspecto e na aderência dos processos aplicados posteriormente. Além de aumentar a possibilidade de ocorrência de fragilização por hidrogênio, uma vez que há formação do hidrogênio atômico antes do hidrogênio molecular, aumentando a difusão na estrutura da peça. A Equação (8) e a Figura 3 mostram, respectivamente, o mecanismo do desengraxe anódico e a reação ocorrida na superfície do substrato (MARINTS, 2009; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, 1995).



Figura 3 – Mecanismo do desengraxe catódico.



Fonte: Martins, 2009.

2.2.2 Decapagem

A etapa de decapagem pode ser ácida ou alcalina, e tem como finalidade auxiliar na preparação da superfície do substrato para posteriormente receber os devidos revestimentos. Os decapantes utilizados no processo de preparação do aço carbono são ácidos, e atuam na remoção de óxido e carepas que não são removidos nas etapas de desengraxe (GENTIL, 2011; GNECCO *et. al.*, 2003; MARTINS, 2009).

O ácido clorídrico (HCl), denominado comercialmente como muriático, e o sulfúrico (H₂SO₄) são os mais utilizados industrialmente, pois não precisam ser aquecidos dependendo do processo em que são aplicados, ao contrário do ácido fosfórico (H₂PO₄) que também pode ser utilizado, porém necessita-se de aquecimento prévio. Além de promover um ataque para a remoção de óxidos, a decapagem também forma rugosidades na superfície auxiliando assim na aderência (GENTIL, 2011; GNECCO *et. al.*, 2003; MARTINS, 2009).

O HCl, mais comumente, utilizado na eletrodeposição metálica, atua na dissolução dos óxidos, porém gera vapores nocivos aos operadores e pode gerar fragilização por hidrogênio. A principal reação nesta etapa é descrita pela Equação (9) (GENTIL, 2011; GNECCO *et. al.*, 2003; MARTINS, 2009).



2.3 TRATAMENTO POR MEIO DE REVESTIMENTO METÁLICOS

Revestimentos metálicos, por definição, são aplicações de metais sobre um determinado substrato. Este tipo de revestimento produz uma barreira protetora entre o metal e o meio corrosivo, podendo ser ela anódica ou catódica (PANOSSIAN, 2006; RAMANATHAN, 1988).

Os revestimentos anódicos promovem uma proteção sacrificial ao substrato e são amplamente utilizados quando se há somente a necessidade de proteção contra corrosão, além do meio corrosivo apresentar baixa taxa de corrosão. As camadas depositadas são menos nobres que o substrato, ou seja, mesmo que o revestimento apresente poros ou imperfeições, quem oxidará primeiro será o metal eletrodepositado. São exemplos de revestimentos anódicos, depósitos de zinco ou cádmio sobre o aço (PANOSSIAN, 2006; RAMANATHAN, 1988).

No caso dos depósitos catódicos, o filme eletrodepositado será protegido enquanto o substrato for atacado. Este mecanismo ocorre devido a camada protetora ser mais nobre que o substrato, por exemplo, níquel e cromo depositados sobre o aço. Neste tipo de revestimento, as camadas devem ser livres de poros, trincas ou falhas, pois caso contrário, o substrato irá oxidar-se facilmente (PANOSSIAN, 2006; RAMANATHAN, 1988).

2.3.1 Eletrodeposição

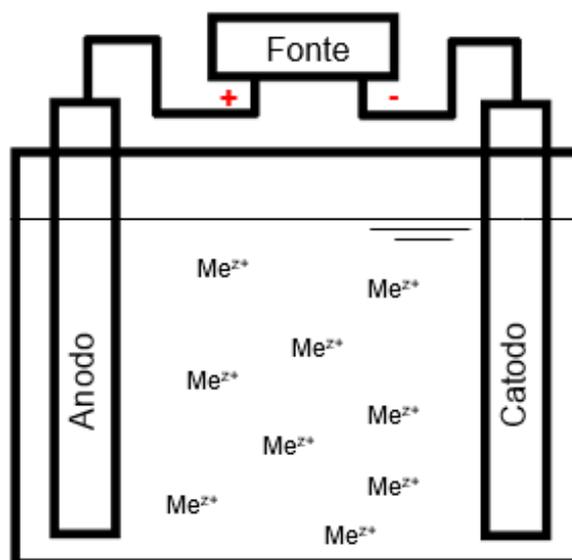
O processo de eletrodeposição consiste na redução dos íons em solução do metal a ser depositado na superfície do substrato, podendo este ser condutor ou não. No caso de a superfície em questão não ser condutora, deve-se realizar procedimentos anteriores a eletrodeposição, como a aplicação de revestimentos por deposição química. Este processo, do ponto de vista econômico, é muito vantajoso pois produz um revestimento fino e relativamente pouco poroso com uma boa resistência à corrosão (PANOSSIAN, 1993; GENTIL, 2011; REVIE *et.al*, 2008).

O eletrólito, comumente conhecido como banho, é uma solução eletrolítica aquosa composta principalmente pelos íons do metal que se deseja eletrodepositar. A reação que ocorre no catodo pode ser visualizada na Equação 10 (PANOSSIAN, 1993; GENTIL, 2011).



No processo de eletrodeposição o metal a ser protegido é ligado ao catodo do sistema, conforme apresentado na Figura 4. Podem ser utilizados dois tipos de anodos, a saber: anodo solúvel e anodo insolúvel (PANOSSIAN, 1993; GENTIL, 2011; RAMANATHAN, 1988).

Figura 4 – Representação esquemática do processo de eletrodeposição.



Fonte: O autor (2020).

2.3.1.1 Processos de anodo solúvel

Nos processos com anodo solúvel, mais utilizado nos processos galvânicos, o anodo instalado no banho é do mesmo material do metal a ser depositado. Enquanto no catodo ocorre a reação de deposição metálica, representado na Equação (11), no anodo irá ocorrer a dissolução deste, conforme a Equação (12). A reação ocorrente no anodo contribuirá com a reposição desses íons no banho; por outro lado, como a eficiência catódica e anódica são diferentes, será necessário ou não, realizar correções periódicas com o sal do metal (PANOSSIAN, 1993).



2.3.1.2 Processos com anodo insolúvel

Neste processo, o anodo empregado é incapaz de sofrer dissolução durante a eletrodeposição; geralmente isso ocorre devido à sua passivação. A reação sucedida no anodo liberará oxigênio devido a oxidação da água, e não mais haverá a dissolução do metal. A Equação (13) demonstra esta reação (PANOSSIAN, 1993; RAMANATHAN, 1988).



Do ponto de vista econômico, este processo é pouco vantajoso devido a frequência e quantidade de correções do íon metálico a serem realizadas em comparação aos processos de anodo solúvel. Com tudo, há processos em que o anodo solúvel não pode ser empregado, como é o caso dos banhos de cromo, onde a sua eficiência catódica é, geralmente, de 10% e a anódica de aproximadamente 100%. Esta considerável diferença fará com que o processo tenha mais íons metálicos disponíveis do que o necessário, tornando a eletrodeposição impraticável (PANOSSIAN, 1993).

2.3.1.3 Densidade eficiência de corrente

A densidade de corrente pode ser definida como a razão entre a corrente elétrica fornecida no processo de eletrodeposição e a área (catódica ou anódica) do eletrodo. As densidades de correntes anódicas e catódicas são obtidas através das Equações (14) e (15), respectivamente (PANOSSIAN, 1993; SILVA *et.al*, 2016).

$$i_a = I / A_a \quad (14)$$

$$i_c = I / A_c \quad (15)$$

Onde:

I: é a corrente externa fornecida;

i_a : densidade de corrente anódica;

A_a : área do anodo;

i_c : densidade de corrente catódica;

A_c : área do catodo.

Cada processo galvânico terá valores fixos para densidades de correntes anódicas quanto catódicas. Suas faixas devem ser respeitadas, uma vez que valores superiores ou inferiores sejam aplicados, pode-se comprometer a qualidade do processo, gerando depósitos rugosos, escuros, pulverulentos e frágeis (PANOSSIAN, 1993).

Já a eficiência de corrente, por definição, é a razão entre a corrente efetivamente utilizada para realizar a eletrodeposição e a corrente real empregada no sistema. No caso da redução metálica no substrato, essa eficiência é conhecida como catódica; na oxidação que ocorre no anodo, é denominada de anódica. Para calcular essas eficiências, respectivamente, utilizam-se as Equações (16) e (17) (PANOSSIAN, 1993; GARCÍA *et.al*, 2006).

$$e_c = I_{ce} / I \quad (16)$$

$$e_a = I_{ae} / I \quad (17)$$

onde:

e_c : eficiência de corrente catódica;

e_a : eficiência de corrente anódica;

I : corrente total fornecida para eletrodeposição;

I_{ce} : corrente efetiva para redução metálica;

I_{ae} : corrente efetiva para oxidação anódica.

Diversos fatores podem influenciar na eficiência de corrente de um banho galvânico, são elas: composição do banho, temperatura de aplicação e a densidade de corrente empregada. A Tabela 1 apresenta as eficiências de correntes usais para os processos eletrolíticos mais empregados (PANOSSIAN, 1993)

Tabela 1 – Valores usais de eficiência de corrente

Banho galvânico	Eficiência de corrente catódica (%)
Cobre ácido	95 – 100
Cobre alcalino	30 – 100
Níquel	70 – 100
Cromo	10 – 25
Estanho ácido	100
Estanho alcalino	30 – 100
Cádmio	85 – 98
Zinco ácido	100
Zinco alcalino	30 – 100

Fonte: Adaptado de Panossian (1993).

2.3.1.4 Poder de penetração do revestimento metálico

Como nos processos de eletrodeposição metálica faz-se uso de corrente elétrica, a uniformidade do depósito é controlada pela distribuição do campo elétrico no catodo. A espessura do revestimento em regiões como picos, saliências e próximas aos anodos são denominadas de alta densidade de corrente e a camada tende a ser maior nelas. Contudo, nas regiões de baixa densidade de corrente, ou seja, peças com geometrias complexas e áreas mais distantes do anodo, terão uma espessura inferior (PANOSSIAN, 1993; RAMANATHAN, 1988; GARCÍA *et.al*, 2006).

Para que um revestimento seja considerado uniforme, a diferença entre as regiões de baixa e alta densidade de corrente deve ser a menor possível. Normalmente, em banhos ácidos de sais simples o poder de penetração é muito baixo quando comparado com banhos alcalinos de sais complexos, os quais apresentam um bom poder de cobertura (PANOSSIAN, 1993; SILVA *et.al*, 2016).

Este parâmetro é considerado uma das grandes desvantagens dos processos de eletrodeposição. Por exemplo, quando se quer revestir uma peça tubular a região externa terá uma camada significativa, enquanto a superfície interna quase não apresentará revestimento. Banhos a base de cianeto são comumente utilizados nesse tipo de situação, por possuírem alto poder de penetração (PANOSSIAN, 1993).

2.3.1.5 Aderência da superfície metálica

A aderência de um revestimento metálico está relacionado, quimicamente e fisicamente, às ligações entre dois materiais adjacentes. A adesão é considerada uma propriedade macroscópica que depende de três fatores: 1) ligação através da região interfacial, 2) tipo de região interfacial e 3) mecanismo de fratura que resulta em uma falha. Fatores químicos, mecânicos e metalúrgicos influenciam na aderência do revestimento metálico. Uma boa aderência do revestimento depende de diversas propriedades da região de interface, a saber: estrutura da ligação atômica, seus módulos de elasticidade e estado de tensão, sua espessura, pureza e resistência à fratura (DINI, 1993; GARCÍA *et.al*, 2006).

Os depósitos obtidos através da eletrodeposição são bastante aderentes a superfície do substrato; a aderência, em geral, está interligada ao pré-tratamento. Os

processos de desengraxe e decapagem são fundamentais para obtenção de revestimentos metálicos aderentes (PANOSSIAN, 1993).

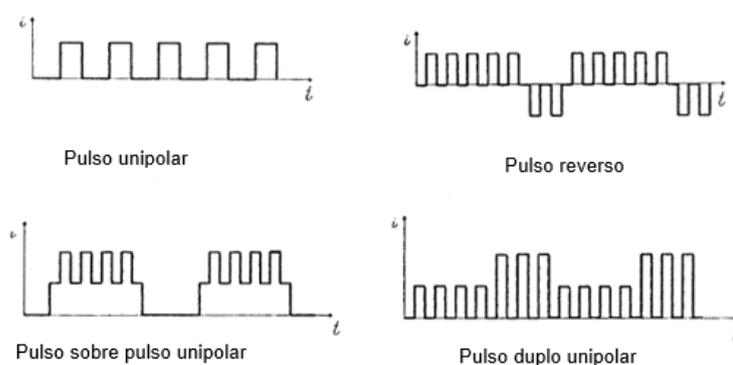
2.4.1.6 Fontes de energia para eletrodeposição

A fonte mais comumente empregada nos sistemas de eletrodeposição para fornecimento de corrente é o retificador. Este equipamento tem o intuito de transformar a corrente alternada (ca) fornecida pela rede elétrica em corrente contínua (cc). Diferente do que é fornecido por uma bateria elétrica, onde temos uma corrente totalmente contínua, os retificadores ao realizarem a conversão fornecem a corrente com algumas ondulações, as quais são denominadas de *ripple*. Fornecedores de produtos químicos recomendam equipamentos que produzam no máximo 5% de *ripple* (WOLFFENBUTTEL, 1992; MENTONE, 2005).

A fim de obter uma corrente contínua com um ripple reduzido, as indústrias galvânicas fazem uso de um retificador trifásico. Este tipo de retificação é conhecida como uma retificação trifásica e é mais eficaz que as obtidas com retificadores monofásicos e bifásicos (WOLFFENBUTTEL, 1992).

Além da corrente contínua, também são empregadas correntes pulsantes nos processos de eletrodeposição. Neste tipo de método de deposição metálica, a corrente é interrompida em um determinado intervalo de tempo. Estes intervalos ou pulsos são da ordem de 500 a 10000 vezes por segundo. A corrente pulsante quadrada é a mais empregadas dentre as existentes, fornecendo características especiais ao depósito metálico, além de proporcionar inúmeras combinações, como exposto na Figura 5. (WOLFFENBUTTEL, 1992; OSERO, 1986; HOYOS *et.al*, 2006).

Figura 5 – Exemplos de corrente pulsante quadrada



Fonte: Adaptado de Osero (1986).

Com uma das principais características que são influenciadas pela corrente disponibilizada no sistema são: tamanho de grão e o efeito dos aditivos orgânicos. No caso do tamanho do grão, quanto mais alta a densidade de corrente, mais fino será o grão do depósito. Em comparação com um retificador de corrente contínua, o retificador pulsante apresentará maior densidade de corrente durante o processo. A quantidade de aditivo incorporado no revestimento, também, está ligada proporcionalmente a intensidade de densidade de corrente no sistema (MENTONE, 2005; HOYOS *et.al*, 2006).

2.3.2 Deposição de cromo decorativo

Como já mencionado, os depósitos de cromo decorativo podem ser empregados através múltiplas camadas. Neste contexto, usualmente utilizasse revestimentos duplos, ou seja, uma camada de níquel e outra de cromo decorativo. Este tipo de aplicação é utilizada para melhorar a aparência do material base e protegê-lo contra corrosão de ambientes moderados (PANOSSIAN, 1993; GARCÍA *et. al.*,2006).

2.3.2.1 Deposição eletrolítica de níquel brilhante

A eletrodeposição de níquel foi descrita pela primeira vez em 1837 por G. Bird, onde o mesmo utilizou uma solução de cloreto e sulfato de níquel e eletrolisou-as por algumas horas, obtendo uma crosta de níquel metálico depositado em um eletrodo de platina. Em meados de 1840, lançou-se a primeira patente de revestimento de níquel, criada por J. Shore na Inglaterra. Logo após, diversos pesquisadores divulgaram suas pesquisas, porém *Bottger*, na Alemanha, foi pioneiro em utilizar uma solução contendo sulfato de níquel amoniacal. (DENNIS; SUCH,1993; REVIE *et.al*, 2008).

O processo de níquel, na maioria das suas aplicações, comporta-se como um revestimento nobre, sendo assim, utilizados para proteção contra corrosão quando há necessidade de um aspecto decorativo. Existem diversos tipos de banhos de níquel, a saber: níquel fosco, brilhante e semi-brilhante, níquel microporoso, níquel preto e níquel químico (PANOSSIAN, 1993; DENNIS; SUCH,1993; REVIE *et.al*, 2008).

O revestimento de níquel apresenta aspecto prateado-claro, boa resistência a abrasão e a erosão. Os banhos eletrolíticos de níquel são constituídos, basicamente,

por: sulfato de níquel (NiSO_4), cloreto de níquel (NiCl_2), ácido bórico (H_3BO_3), niveladores orgânicos para alta e baixa densidade de corrente, abrillantadores e tensoativos. A Tabela 2, apresenta um exemplo de formulação para um banho galvânico de níquel eletrolítico estático (PANOSSIAN, 1993; DENNIS; SUCH,1993; REVIE *et.al*, 2008).

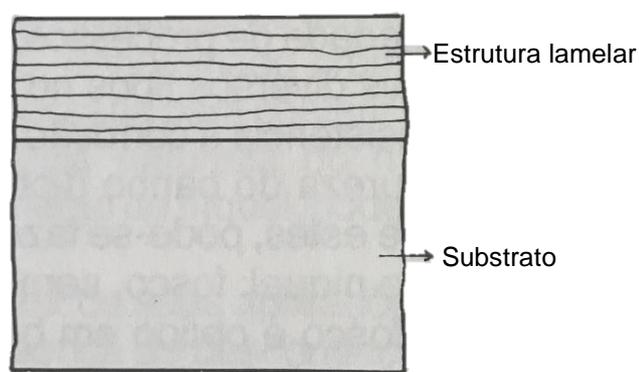
Tabela 2 – Formulação básica de banho de níquel eletrolítico estático

Composto	Faixa operacional
Cloreto de níquel	55 – 65 g/L
Sulfato de níquel	230 – 280 g/L
Ácido bórico	40 – 50 g/L

Fonte: Boff (2012).

Os processos de níquel brilhante, em questão, são obtidos a partir da adição de aditivos à base de enxofre (S). Estes aditivos abrillantadores conferem ao depósito estrutura lamelar, conforme demonstrado na Figura 6 (PANOSSIAN, 1993).

Figura 6 – Estrutura do níquel brilhante eletrolítico



Fonte: Adaptado de Panossian (1993).

O revestimento de níquel apresentam diversos defeitos, como porosidades e fissuras, além de se tratar de um depósito nobre. Dessa forma, para que seja viável sua utilização na indústria deve-se utilizá-lo em conjunto com outros depósitos. Sendo assim, os revestimentos de níquel são aplicados juntamente com os de cromo, esta sequência é conhecida como cromo (Cr) decorativo (PANOSSIAN, 1993;).

2.3.2.2 Deposição eletrolítica de cromo decorativo

Os depósitos de Cr são amplamente utilizados com propósito decorativo, abrasivo e para proteção contra corrosão. O Cr, conforme seu potencial de oxidação, deveria ser considerado um metal não-nobre como o ferro. No entanto, quando sua superfície é exposta a atmosfera, ela tende a formar um fino filme de óxido de cromo (Cr_2O_3). Este filme, por sua vez, tem excelente poder protetor contra a corrosão e não afeta o aspecto visual do depósito (PANOSSIAN, 1993; RAMANATHAN, 1988).

Os revestimentos à base de cromo hexavalente (Cr^{6+}) são utilizados na indústria decorativa e funcional por apresentarem excelentes características protetivas, alta dureza do depósito e baixo desgaste por atrito. Além disso, são, basicamente, constituídos por ácido crômico, sulfato e por um catalisador. Todavia, por se tratar de uma substância altamente tóxica e cancerígena, seu uso está sendo questionado mundialmente, surgindo então a necessidade de desenvolvimento de revestimentos isentos deste composto. Atualmente, dentre as alternativas possíveis para substituição, estão os revestimentos à base de cromo trivalente (Cr^{3+}) e algumas ligas metálicas (LIMA-NETO, *et. al.*, 2006).

Os processos de Cr^{3+} são constituídos, principalmente, por um sal de Cr^{3+} , um agente complexante, sal condutor, uma solução tampão de pH, umectantes e aditivos abrilhantadores. Os depósitos obtidos com os banhos de cromo trivalente são poucos espessos, sendo que sua espessura máxima não ultrapassa 10 μm . A eletrodeposição do Cr^{3+} sobre o substrato ocorre em duas etapas de redução conforme descritos nas Equações (18) e (19) (SONG, *et. al.*, 2002).



Os processos de Cr^{6+} e Cr^{3+} apresentam diferenças consideráveis quando comparados. O Quadro 1 compara as principais características de ambos os revestimentos.

Quadro 1 – Comparativo entre os processos de cromo decorativo hexavalente e trivalente

Parâmetros	Cromo trivalente	Cromo hexavalente
Poder de penetração	Insuficiente	Suficiente
Estrutura do depósito	Microporoso ou microfissurado	Requer um tratamento especial
Problema de queima	Pouco ocorrente	Muito ocorrente
Pós-tratamento com passivação das partes não revestidas	Necessidade de passivação após deposição	Não há necessidade pois o próprio cromo realiza a passivação.
Cor do depósito	Mais escura que a cor do depósito de cromo hexavalente	Branco azulado
Odor	Quase inexistente	Forte e prejudicial

Fonte: Adaptado de Craig *et. al* (1995).

2.4 PÓS-TRATAMENTO

O pós-tratamento é utilizado para melhorar algumas propriedades dos revestimentos já eletrodepositados. O principal objetivo é elevar a resistência à corrosão do depósito, ou seja, diminuir a porosidade presente. Como meio para isto, emprega-se filmes passivantes, vernizes ou selantes (METAL FINISHING, 1992).

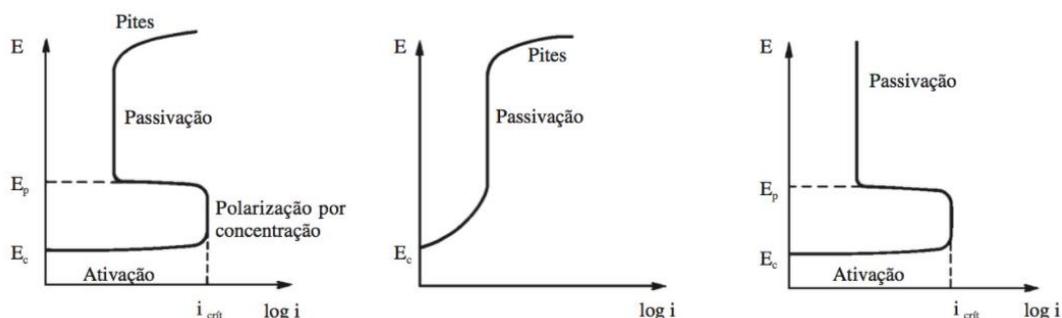
2.4.1 Filmes passivantes

Os filmes passivantes podem ser obtidos naturalmente ou artificialmente. Metais como Cr e Al são exemplos de substratos que seus óxidos são considerados protetores e estáveis, sendo gerados facilmente quando expostos a atmosfera natural. Os revestimentos de conversão obtidos artificialmente, também conhecidos como cromatização, são amplamente utilizados como um pós-tratamento para aumentar a resistência à corrosão (PANOSSIAN, 1993).

Sendo a passivação um fenômeno, ela pode ser caracterizada através das curvas de polarização eletroquímica. Nos metais considerados ativos a densidade de corrente aumenta constantemente com o potencial, enquanto nos metais passivos o

comportamento do potencial é mais nobre. As curvas anódicas obtidas são essenciais para o estudo e identificação de sistemas metal/meio passiváveis e podem ser visualizadas na Figura 7 (GEMELLI, 2001; GENTIL, 2011).

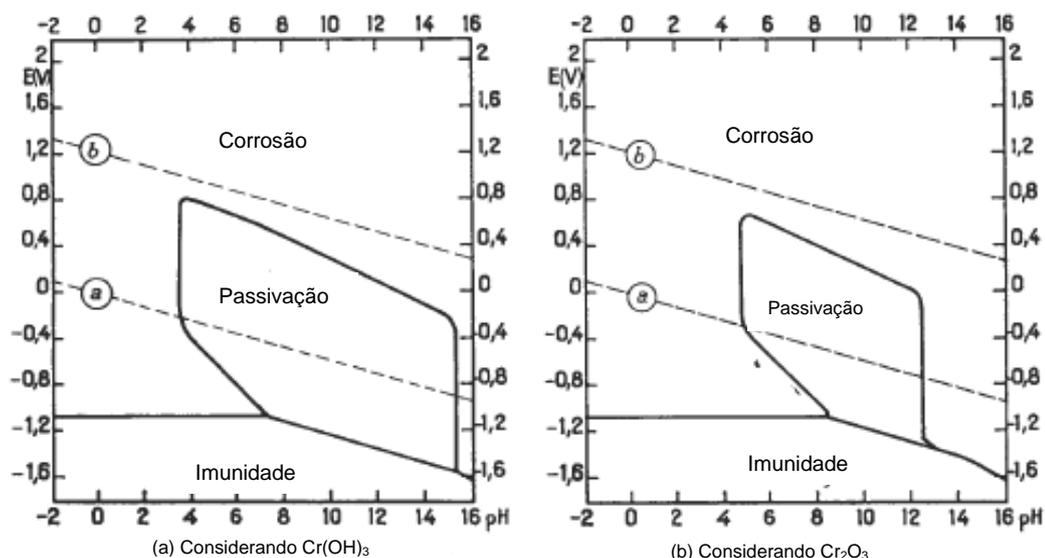
Figura 7 – Curvas clássicas de polarização anódica



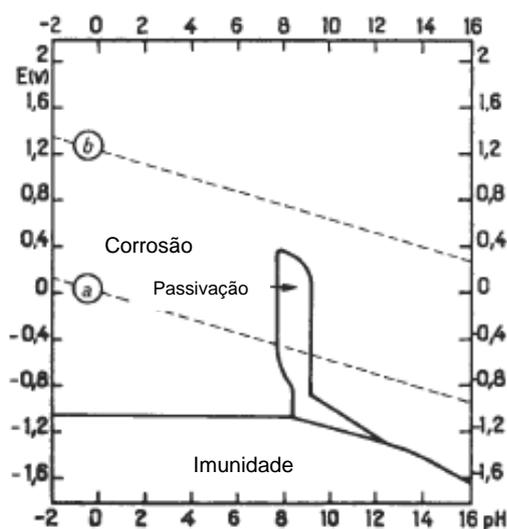
Fonte: Gentil (2011).

A passivação de um determinado metal só irá ocorrer quando seu potencial ultrapassar o potencial de passivação ($E > E_p$). Há diversas formas de se passivar um substrato, a saber: impor um potencial anódico, expor o metal a ser passivado a um meio oxidante ou aplicar uma passivação química/eletrolítica (GEMELLI, 2001). A Figura 8 apresenta as condições teóricas de corrosão, passivação e imunidade para o Cr a 25 °C.

Figura 8 – Condições teóricas de corrosão, passivação e imunidade para o cromo a 25 °C



Em soluções isentas de cloreto



Em soluções contendo cloreto

Fonte: Adaptado de Poubaix (1974).

A Figura 8 (c), representa aproximadamente, assumindo um filme de hidróxido de cromo (Cr(OH)_3), as condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação do cromo na presença de soluções contendo cloretos. Da mesma forma que nas Figuras 8 (a) e (b) representam essas condições em filmes de Cr(OH)_3 e Cr_2O_3 em soluções isentas de cloretos.

O emprego da passivação, como já mencionado, pode ocorrer de forma induzida, ou seja, através da aplicação de uma solução contendo íons de cromato. Os

filmes passivos podem ser depositados de forma química ou eletrolítica (ZEMPULSKI; ZEMPULSKI, 2007; PANOSSIAN 1993).

Em geral, os banhos de passivação eletrolítica trabalham em uma faixa de pH mais alto, geralmente entre 2,5 a 6,0 e as camadas obtidas apresentam elevada resistência a corrosão em comparação a passivações químicas. Não há um consenso quanto a faixa exata da espessura de camada do filme passivante, onde a mesma é muito fina e pode estar na ordem de 1 μm (PANOSSIAN, 1993).

2.4.1.1 Passivações à base de cromo hexavalente

As cromatizações à base de cromo hexavalente são aplicadas por meio de uma solução aquosa que pode ser constituída por ácido crômico (H_2CrO_4), dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ou dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e por ácidos orgânicos e inorgânicos. Também podem estar presentes íons de Cr^{3+} e ativadores que atuam na redução do tempo de cromatização (PANOSSIAN, 1993; METAL FINISING, 1992).

Esta aplicação, como já foi mencionado, pode se dar quimicamente ou com auxílio de uma corrente elétrica. Durante o processo de passivação o Cr^{6+} se reduz a íons Cr^{3+} insolúveis ou, possivelmente, a Cr^0 (SANDENBERGH *et al.*, 2006).

2.4.1.2 Passivações à base de cromo trivalente

Atualmente, um dos mais promissores substitutos para os processos de passivação à base de Cr^{6+} são os à base de Cr^{3+} . Estes compostos, além de fornecerem boa resistência a corrosão, também auxiliam na aderência de revestimentos orgânicos (NICKERSON, LIPNICKAS, 2003).

Os banhos à base de Cr^{3+} são constituídos, basicamente, por ácido nítrico (HNO_3) ou sulfúrico e peróxido, além de conter alguns ativadores como fluoretos. Este revestimento de conversão promove uma fina camada sobre o substrato a ser protegido e seu desempenho protetor contra a corrosão é limitado (TOMACHUK; FREIRE, 2002).

Apesar da camada de passivação ou conversão, como também é conhecido, não apresentar cromatos, este tipo de revestimento também é denominado de cromatização. Uma das suas principais vantagens é o tratamento de efluente, uma

vez que não há necessidade de prévia redução do Cr^{+6} a Cr^{3+} (TOMACHUK; FREIRE, 2002).

2.5 TENDÊNCIA AMBIENTAL NOS REVESTIMENTOS METÁLICOS

A crescente preocupação mundial com assuntos relacionados a saúde ocupacional e ao meio ambiente fez com que a utilização de certos metais na indústria fossem revistas. Um dos pioneiros a reavaliar o uso destes compostos considerados pesados empregados na luta contra a corrosão foi a União Europeia, através da criação de algumas diretivas, como a RoHS e do regulamento REACH (TOMACHUK; FREIRE, 2002).

A REACH tem como preocupação melhorar a qualidade de vida das pessoas e do meio ambiente em detrimento da utilização de produtos químicos. Em princípio, este regulamento não atua somente a produtos utilizados na indústria, mas sim em todos utilizados no nosso cotidiano. O impacto dessa norma reguladora nas empresas vai muito mais além do que se imagina, pois ela abrange fornecedores, importadores e utilizadores a jusantes (EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, 20--).

A diretiva RoHS, por sua vez, é mais específica e voltada para o segmento de equipamentos eletrônicos. Como principal função, ela limita a utilização de metais pesados, como chumbo (Pb), Cr^{6+} e cádmio (Cd), e retardantes/plastificantes, a limites entre 0,1 a 0,01% em massa. Esta diretiva sempre está passando por revisões, e em 2015, teve-se a inclusão de mais algumas substâncias restritivas, aplicadas a partir de 2019 (MINISTÉRO DO MEIO AMBIENTE, 20--; MONEZI. et al., 2007).

Com a crescente preocupação, não somente no âmbito nacional, mas mundial, com questões sobre meio ambiente e saúde ocupacional, tornou-se imprescindível o desenvolvimento de processos químicos ecologicamente corretos. Processos à base de metais pesados ou compostos tóxicos estão sendo cada vez mais questionados, e perdendo espaço para processos alternativos com custos atrativos. Sendo assim, as linhas de pesquisas envolvendo alternativas sustentáveis tem ganhado mais espaço nas indústrias de fornecimento de produtos químicos para eletrodeposição.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a realização dos testes foi utilizado como corpo de prova (CP) aço carbono SAE 1020, marca Ossian e modelo J00, cuja composição é apresentada na Tabela 3. Os CP's foram fornecidos previamente cortados, polidos e oleados e tiveram as seguintes dimensões: 100 mm de comprimento, 75 mm de largura e 0,25 mm de espessura, conforme ilustrado na Figura 9.

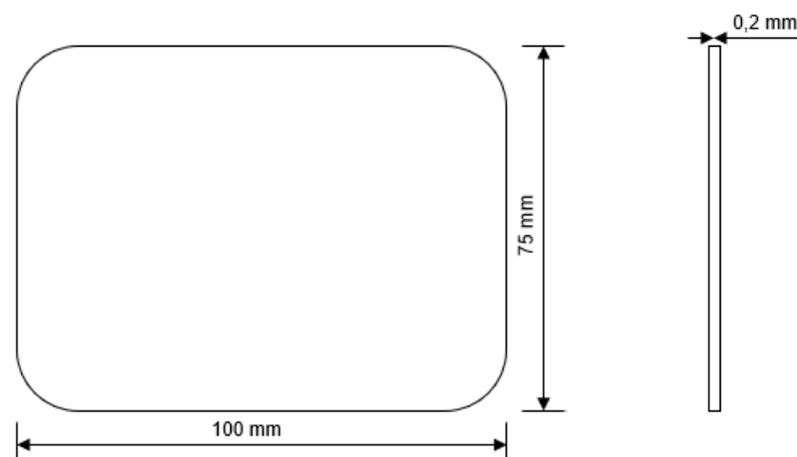
A partir desses corpos de prova foram realizados os ensaios eletroquímicos, corrosivos e mecânicos. Para os ensaios morfológicos, análises de MEV/FEG, os corpos de prova foram cortados em dimensões de 20 mm de comprimento e 20 mm de largura.

Tabela 3 – Composição do aço carbono utilizado nos corpos de prova

AÇO CARBONO SAE 1020	
Componente	Composição (%)
Carbono (C)	0,18 – 0,23
Manganês (Mn)	0,30 – 0,60
Fósforo (F)	máx. 0,040
Enxofre (S)	máx. 0,050
Ferro (Fe)	restante

Fonte: Adaptado NBR NM 87:2000 (2000)

Figura 9 – Ilustração do corpo de prova em aço carbono



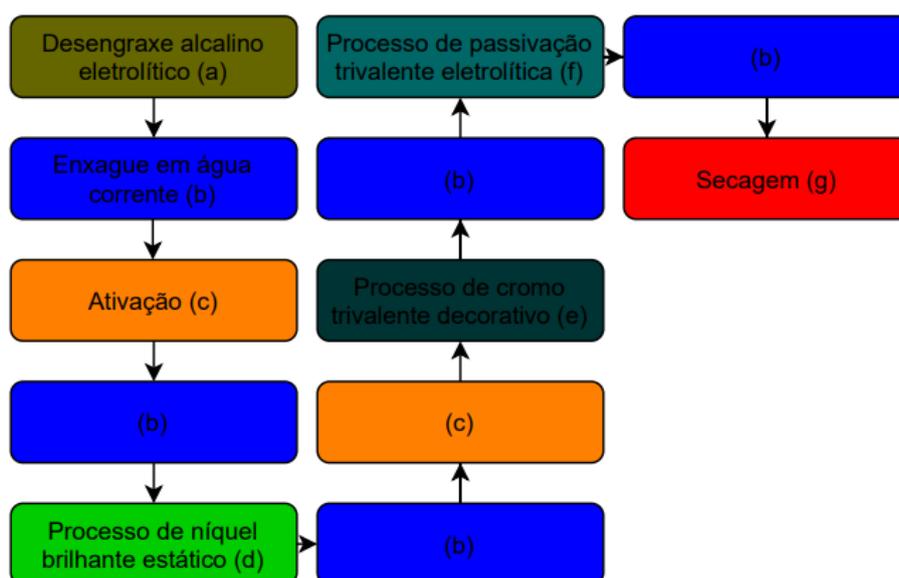
Fonte: O Autor (2020).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Processamento dos CP's

Os processos de pré-tratamento, eletrodeposição e pós-tratamento dos CP's foram realizados no laboratório da empresa Coventya Química Ltda. Os corpos de prova tiveram o mesmo processamento, desde o pré-tratamento até a eletrodeposição do Cr^{3+} decorativo. O filme passivante trivalente eletrolítico foi depositado, primeiramente, em três diferentes condições de tensão (4, 6 e 8 volts), as quais foram definidas baseando-se em um processo semelhante fornecido pela empresa. A fonte utilizada foi um retificador da marca Circuit Specialists Europe e modelo CSI5003XE. A Figura 10 apresenta o processamento dos corpos de prova na forma de fluxograma.

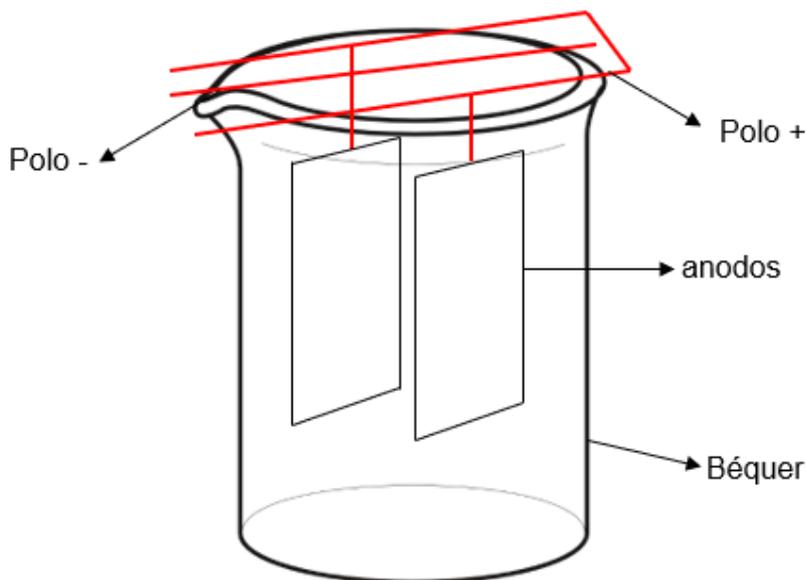
Figura 10 – Fluxograma do processamento



Fonte: O Autor (2020).

Todos os processos foram aplicados em escala laboratorial com auxílio de béqueres de diferentes volumes, barra magnética, quando houver necessidade de agitação, e anodos adequados para cada processo eletrolítico. A Figura 11 apresenta o sistema a ser utilizado.

Figura 11 – Sistema a ser utilizado na eletrodeposição metálica



Fonte: O Autor (2020).

3.2.1.1 Desengraxe alcalino eletrolítico (a)

Com o intuito de auxiliar na limpeza dos copos de provas, os mesmos foram submetidos a um desengraxante alcalino eletrolítico. O processo empregado foi o DEXOCLEAN AZ 25 desenvolvido pela empresa Coventya Química Ltda. As condições operacionais do processo estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições operacionais do DEXOCLEAN AZ 25

Parâmetros	Condições operacionais
Concentração DEXOCLEAN AZ 25	100 g/L
Temperatura	30 °C
Tempo	2 minutos
Densidade de corrente catódica (d.d.c)	4 A/dm ²
Anodo	Aço carbono

Fonte: Boff (2017).

3.2.1.2 Enxague em água corrente (b)

Os corpos de prova foram enxaguados em água corrente deionizada, proveniente do equipamento da marca Coventya, o qual fornece água para toda empresa. Os enxagues tiveram o intuito de eliminar o excesso de produto químico da

etapa anterior fazendo com que não ocorresse contaminação dos processos posteriores. Foram utilizados ao todo cinco enxagues durante o processo de eletrodeposição.

3.2.1.3 Ativação (c)

Com o objetivo de aumentar a aderência do depósito ao substrato e remover impurezas restantes, os corpos de prova foram submersos em uma solução ácida contendo ácido clorídrico (HCl) e água deionizada. A Tabela 5 descreve as condições em que a ativação será empregada no processamento dos CP's.

Tabela 5 – Condições operacionais da ativação ácida

Parâmetros	Condição operacional
Concentração de HCl	70 mL/L
Tempo de imersão	20 segundos
Temperatura	25 °C

Fonte: O Autor (2020).

3.2.1.4 Processo de níquel brilhante estático (d)

Para realizar a eletrodeposição de níquel foi utilizado uma solução de níquel brilhante estático, cujo processo comercial é o ASTRA 1000, formulado pela empresa Coventya Química Ltda. Este processo estático é composto por sais de níquel, ácido bórico, aditivos abrillantadores, niveladores e surfactantes. As condições de montagem e operacionais estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições operacionais para o ASTRA 1000

(continua)

Parâmetros	Condições operacionais
Sulfato de níquel	280 g/L
Cloreto de níquel	60 g/L
Ácido bórico	45 g/L
Astra 1000 brightener	0,6 mL/L
Crystal Carrier 55	20 mL/L

(conclusão)

Parâmetros	Condições operacionais
Crystal Carrier 44F	8 mL/L
Crystal Surfact 46 M	5 mL/L
Temperatura	60 °C
Tempo	12 minutos
pH	4,2
d.d.c catódica	5 A/dm ²
Anodo	Anodo de níquel ensacado

Fonte: Boff (2012).

3.2.1.5 Processo de cromo trivalente decorativo (e)

Para efetuar a deposição do revestimento de cromo trivalente nas peças após a passagem pelos processos de pré-tratamento e níquel brilhante, os corpos de prova foram submetidos a um banho eletrolítico desenvolvido pela empresa Coventya Química Ltda. O processo aplicado foi o TRISTAR 300 com anodos de grafite. As condições operacionais estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 7 – Condições operacionais do processo TRISTAR 300

Parâmetros	Condições operacionais
Concentração de Cr³	20 g/L
Tristar 300 Complex	60 g/L
Tristar 300 Conduct	250 g/L
Tristar 300 Stabilizer	30 g/L
Tristar 300 Surfact	1 g/L
Temperatura	32 °C
Tempo de aplicação	5 minutos
Ph	2,4
d.d.c	8 A/dm ²
Anodo	Grafite

Fonte: Boff (2016).

3.2.1.6 Processo de passivação trivalente eletrolítica (f)

Com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão dos corpos de provas, os mesmos foram submetidos a uma passivação trivalente eletrolítica. A solução comercial a ser utilizada nesta etapa do processo será o processo TRISTAR SHIELD, formulado pela Coventya Química Ltda. As condições operacionais deste processo estão descritas na Tabela 10. Foi nesta etapa onde foram testadas três diferentes condições de tensão (4, 6 e 8 V), a fim de identificar a influência destas nas propriedades do filme formado.

Tabela 8 – Condições operacionais do processo TRISTAR SHIELD

Parâmetros	Condições operacionais
Tristar Shield Additive	25 mL/L
Tristar Shield Salt	15 g/L
Tristar Shield Stab	0,5 mL/L
pH	9,5
Temperatura	25 °C
Tempo de aplicação	150 segundos
Anodo	Aço inoxidável 316L

Fonte: Dal Zilio (2018).

3.1.2.7 Secagem (g)

A última etapa do processamento dos corpos de provas é a secagem por ar comprimido. O ar comprimido utilizado, foi produzido por um compressor da marca Schulz e modelo MSW 60 instalado nas dependências da empresa Coventya Química Ltda. Essa etapa do processo tem por objetivo remover toda água da superfície dos corpos de prova proveniente do último enxague.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 Ensaio morfológico

3.3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) e espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

A morfologia da superfície dos corpos de prova foi avaliada através do método de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG). O ensaio foi realizado no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC), da Universidade de Caxias do Sul, por meio do equipamento da marca Tescan Mira 3. Foram submetidos a essa análise corpos de prova com e sem filme passivante trivalente com dimensões de 20 x 20 mm. Este ensaio teve como finalidade analisar a estrutura dos depósitos dos CP's. Para realizar a avaliação da espessura do filme de passivação trivalente e do depósito de cromo trivalente, analisou-se a seção transversal dos CP's embutidos.

Para a avaliação dos produtos de corrosão utilizou-se a técnica de espectroscopia por dispersão em energia (EDS). Este ensaio também foi realizado no LCMIC, por meio do equipamento de marca Tescan Mira 3 e com detector da marca Oxford Instruments.

3.3.2 Ensaio de corrosão

3.3.2.1 Névoa salina

Para a determinação da resistência à corrosão, os corpos de prova foram submetidas ao ensaio de névoa salina, também conhecido como *salt spray*. O teste propicia um ambiente corrosivo e controlado. Primeiramente, foi realizado um ensaio preliminar com três condições de voltagem definidas, com o intuito de selecionar as melhores condições. O ensaio foi realizado nas dependências da empresa Coventya Química Ltda, em uma câmara de névoa salina da marca Equilam, modelo EQSS600P, e seguindo a norma ASTM B117-19.

A fim de corroborar os resultados obtidos no ensaio preliminar, os corpos de provas com melhor desempenho, foram ensaiados no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O ensaio foi conduzido em uma câmara de névoa salina da marca Bass, modelo USX-6000/2009 e seguindo a norma ASTM B117-19.

Em ambos os ensaios, os corpos de prova foram expostos a uma atmosfera contendo cloreto de sódio (NaCl) a uma concentração de 5% em peso, pH entre 6,5 e

7,2, pressão do ar entre 0,7 e 1,7 kgf/cm² e temperatura de aproximadamente 35 °C. O material com revestimento metálico ficou sob ensaio até que apresentasse corrosão vermelha em boa parte de sua superfície.

3.3.2.2 Câmara úmida

Com o intuito de avaliar a resistência à corrosão dos corpos de provas com passivação e sem passivação, foi realizado ensaio de umidade saturada. Este ensaio propicia um ambiente corrosivo e controlado menos agressivo do que o ensaio de névoa salina.

Os corpos de provas foram ensaiados no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O presente ensaio de foi conduzido em uma câmara fechada da marca Bass, modelo UK-MPi-01/2009, segundo o procedimento LCOR – PE 003 e conforme a norma ASTM D2247-15.

Os CP's foram expostos a uma atmosfera com umidade relativa de 100%, temperatura interior de 38 ± 2 °C, condutividade da água igual ou inferior a 5 μ S/cm e apoiadas em um ângulo de aproximadamente 15°. Os corpos de provas ficaram sob ensaio de umidade saturada por 144 horas.

3.3.3 Ensaio eletroquímicos

3.3.3.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O presente ensaio, foi realizado no Laboratório de Assistência Técnica, da empresa Coventya Química, com o intuito de monitorar a variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão em uma solução de NaCl 3,5% (m/v). Esta análise foi conduzida utilizando um alicate amperímetro digital da marca Minipa, modelo ET-3960. Além do equipamento mencionado, foi utilizado dois eletrodos, a saber: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), da marca Analyser e modelo 3A41, e eletrodo de trabalho, sendo este último o corpo de prova. Foram avaliados os CP's com e sem a presença de filme passivante.

3.3.3.2 Curvas potenciodinâmicas

A fim de analisar o comportamento anódico e catódico dos corpos de provas com e sem filme passivante, foram realizadas curvas potenciodinâmicas. O referido ensaio foi conduzido no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da Universidade de Caxias do Sul. No presente ensaio, foi necessário montar uma célula eletroquímica com solução de NaCl 3,5% (m/v). Esta análise foi realizada utilizando um potenciostato da marca Ivium Technologies, modelo COMPACTSATH e *software* Ivium Soft. Além dos equipamentos mencionados, foi utilizado três eletrodos, a saber: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), da marca Analyser e modelo 3A41, contra eletrodo de platina e eletrodo de trabalho, sendo este último o corpo de prova. Para o ensaio utilizou-se uma corrente de 1 mA, uma velocidade de varredura de 25 mV/s e área de aproximadamente 1 cm².

3.3.4 Ensaio mecânicos

3.3.4.1 Aderência

O ensaio de aderência foi realizado com o intuito de avaliar o grau de adesão do filme passivante sobre o revestimento de cromo trivalente decorativo. O presente teste foi efetuado no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR).

A caracterização por aderência foi efetuada seguindo a norma NBR 11003, a qual é utilizada como padrão para aderência de vernizes e tintas. Para realização do teste foi necessário o uso de um estilete bisturi e uma fita adesiva filamentosa da marca 3M. Após realizar os cortes em forma de grade com auxílio do estilete bisturi e respeitando o espaçamento de 1 mm, foi aplicada a fita filamentosa sobre a área cortada, fixando-a firmemente de modo que garanta contato suficiente com a superfície do corpo de prova. Com o decorrer de um intervalo de 90 segundos, a fita foi removida puxando-a rapidamente. Como o resultado não é visível com uma lupa comum devido a espessura do filme de passivação, o grau de aderência foi avaliado com auxílio do MEV/FEG.

3.3.4.2 Dureza ao risco de lápis

A fim de avaliar e comparar a resistência ao risco do filme passivante trivalente e do revestimento de cromo trivalente, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio

de dureza ao risco. O presente ensaio foi realizado no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR), da Universidade de Caxias do Sul e seguiu a norma ASTM D3363-20. Para o presente ensaio, foi utilizado o equipamento apresentado na Figura 12, da marca BYK e um conjunto de lápis de madeira da marca DERWENT.GRAPHIC.

Figura 12 – Equipamento para teste de dureza a lápis



Fonte: O Autor (2020).

3.3.4.3 Microdureza de Vickers

O ensaio de microdureza, baseado na norma NBR NM ISO 6507-1:2008/Er:2010, foi realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LAMEC) da Universidade de Caxias do Sul nos corpos de provas com e sem aplicação do filme passivante trivalente, com intuito de analisar a dureza proporcionada pela passivação. Utilizou-se um micro durômetro de marca Shimadzu, modelo HMV-2 e uma carga de 0,025 kg. Devido a espessura dos CP's, foi necessário o embutimento dos mesmos. Dessa maneira, analisou-se a influência da passivação eletrolítica trivalente na dureza da superfície dos corpos de provas em relação ao CP's sem aplicação do filme passivante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

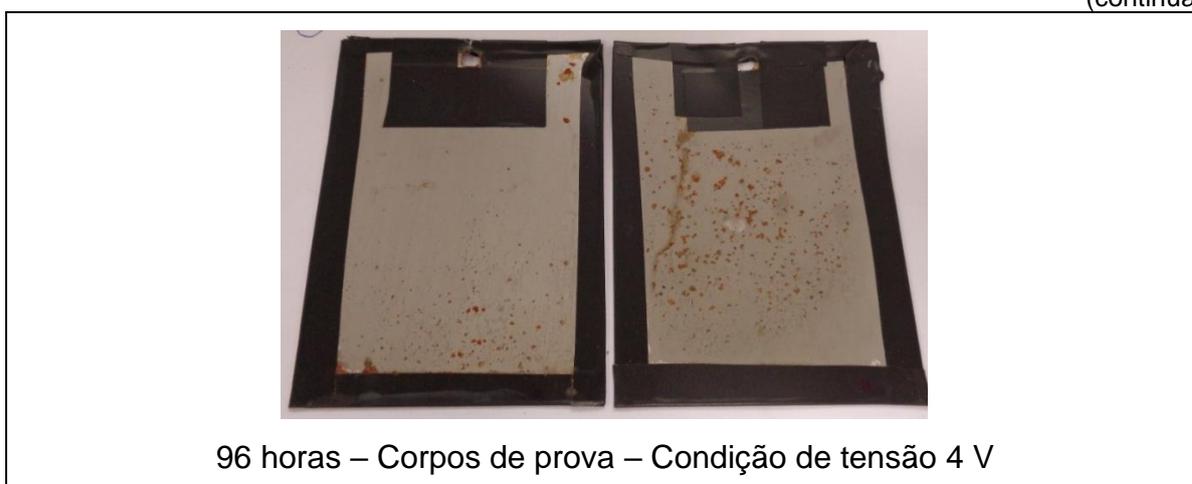
Conforme abordado nas seções anteriores deste trabalho, os revestimentos de conversão são importantes para o aumento da resistência à corrosão dos revestimentos metálicos aplicados; aliados, também, a produtos passivantes ecologicamente corretos. Com isto, optou-se por avaliar a melhor condição de aplicação de uma passivação eletrolítica trivalente sobre revestimentos de cromo trivalente. Dessa maneira, os resultados e a discussão dos ensaios realizados para esta avaliação serão apresentados neste capítulo, abordando temas como resistência à corrosão, estrutura do depósito de conversão, influência nas características mecânicas do revestimento e sua aderência ao depósito anteriormente aplicado.

4.1 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS CORPOS DE PROVA

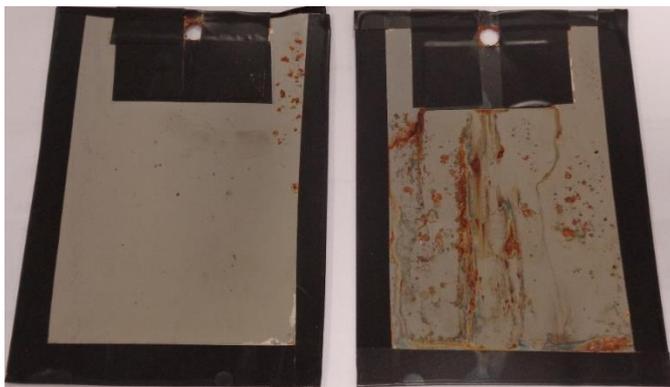
Os corpos de prova passivados com três diferentes condições de tensão, 4,6 e 8 volts, foram submetidos ao ensaio preliminar de névoa salina que durou 96 horas, a fim de verificar quais CP's apresentarão melhor desempenho a resistência à corrosão para, posteriormente, seguir com os demais testes. O Quadro 2 ilustra o comportamento dos corpos de prova após o ensaio.

Quadro 2 – Ensaios preliminares de Salt Spray

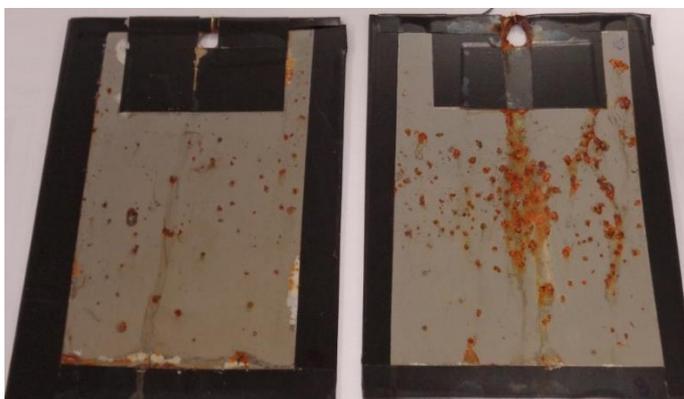
(continua)



(conclusão)



96 horas – Corpos de prova – Condição de tensão 6 V



96 horas – Corpos de prova – Condição de tensão 8 V

Fonte: O autor (2021).

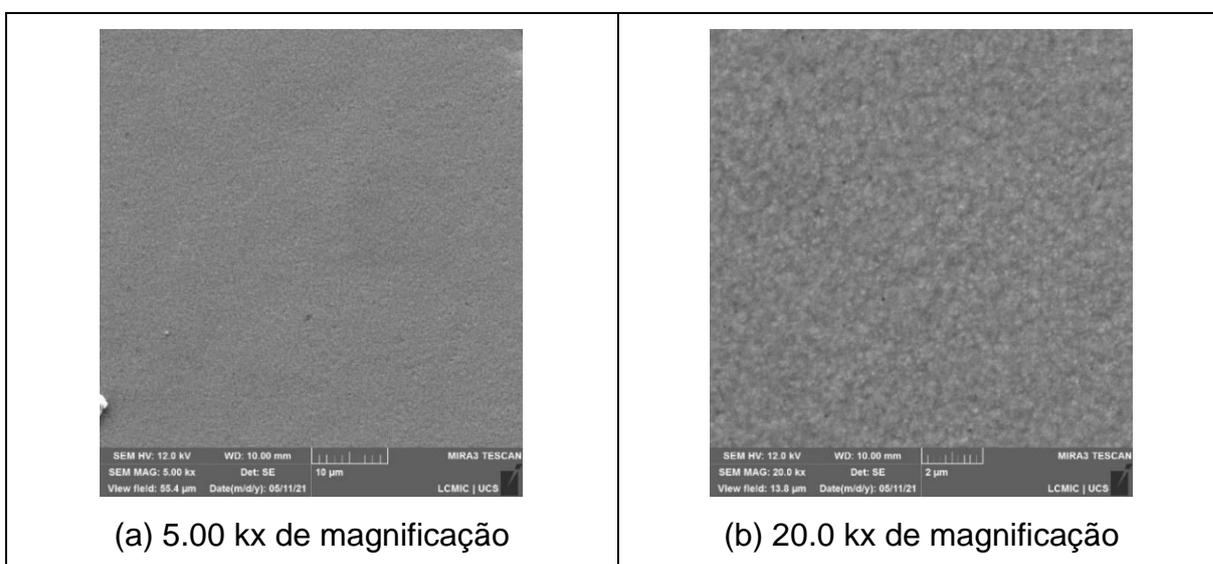
Após as 96 horas de ensaio pode-se verificar o aparecimento de pontos de corrosão vermelha em todos os corpos de provas submetidos ao ensaio. Contudo, os CP's aplicados com as condições de 4 e 6 volts apresentaram menor intensidade de corrosão. Por se tratar de um ensaio agressivo, devido ao emprego de cloreto de sódio, os CP's que apresentaram melhor desempenho foram submetidos ao ensaio de câmara úmida e novamente ao ensaio de névoa salina (*salt spray*) para comprovação dos resultados.

4.2 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (MEV/FEG)

4.2.1 Análise morfológica dos corpos de provas

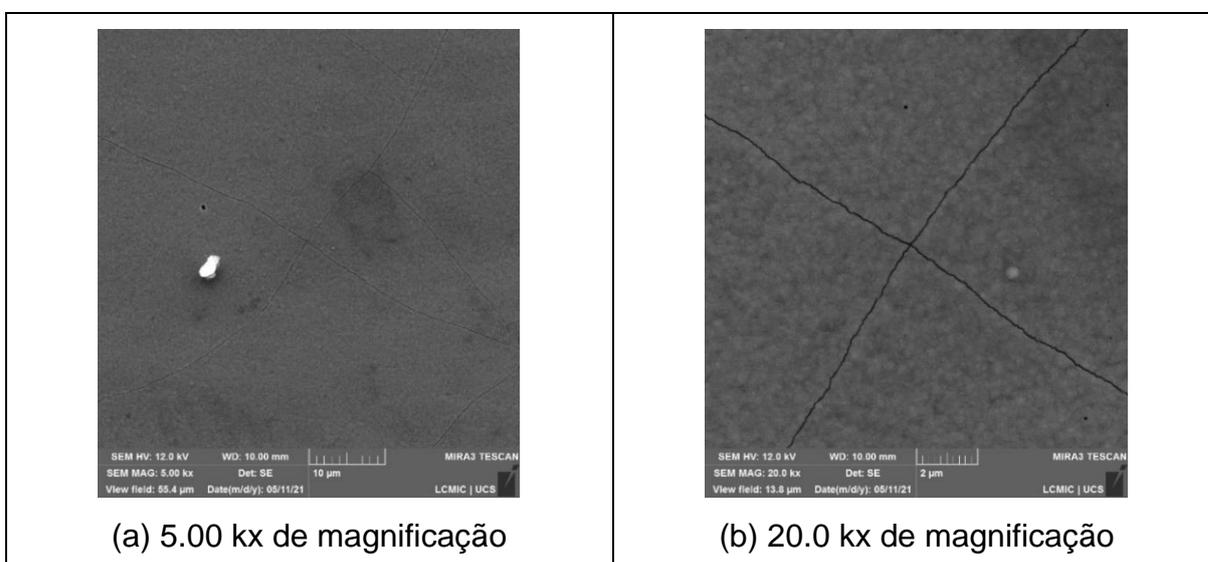
Nas Figuras 13, 14 e 15 observam-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) das superfícies dos corpos de prova sem a presença do filme de passivação, e nas condições de 4 e 6 volts, respectivamente. A área analisada se encontra no centro dos CP's, evitando assim as zonas de alta densidade de corrente (bordas). As zonas de alta densidade de corrente são regiões onde pode acontecer queimas ou grandes espessura de camada, visto que a uma liberação maior de corrente.

Figura 13 – Corpo de prova sem a presença de filme de passivação



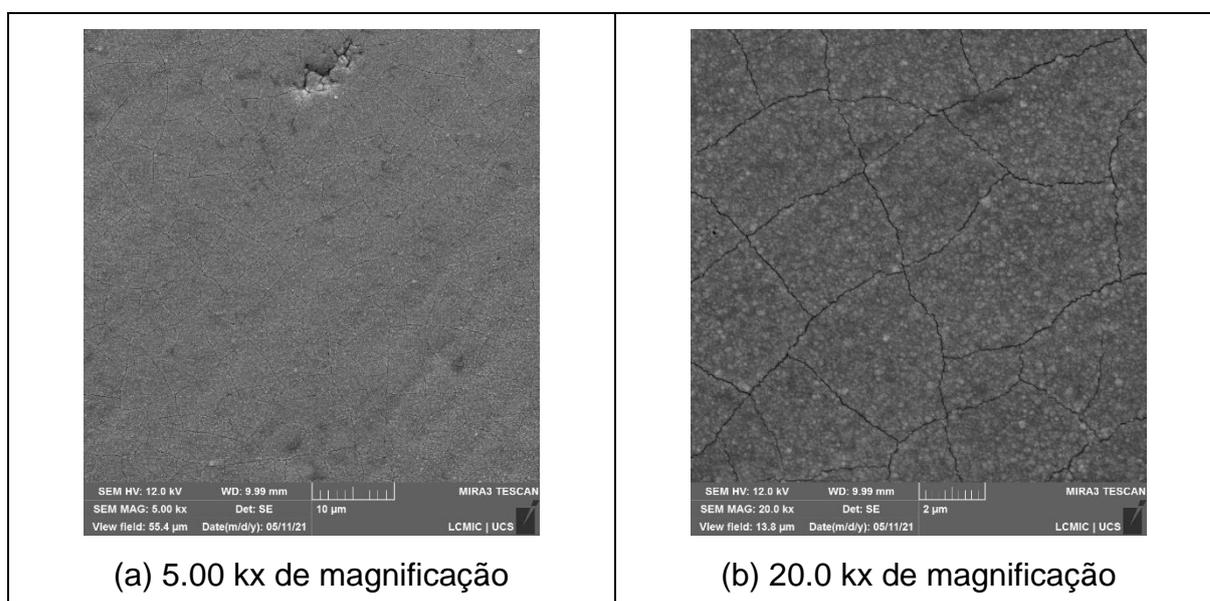
Fonte: O autor (2021).

Figura 14 – Corpo de prova de aplicação do filme de passivação na condição de tensão 4 volts



Fonte: O Autor (2021).

Figura 15 – Corpo de prova de aplicação do filme de passivação de condição na tensão 6 volts



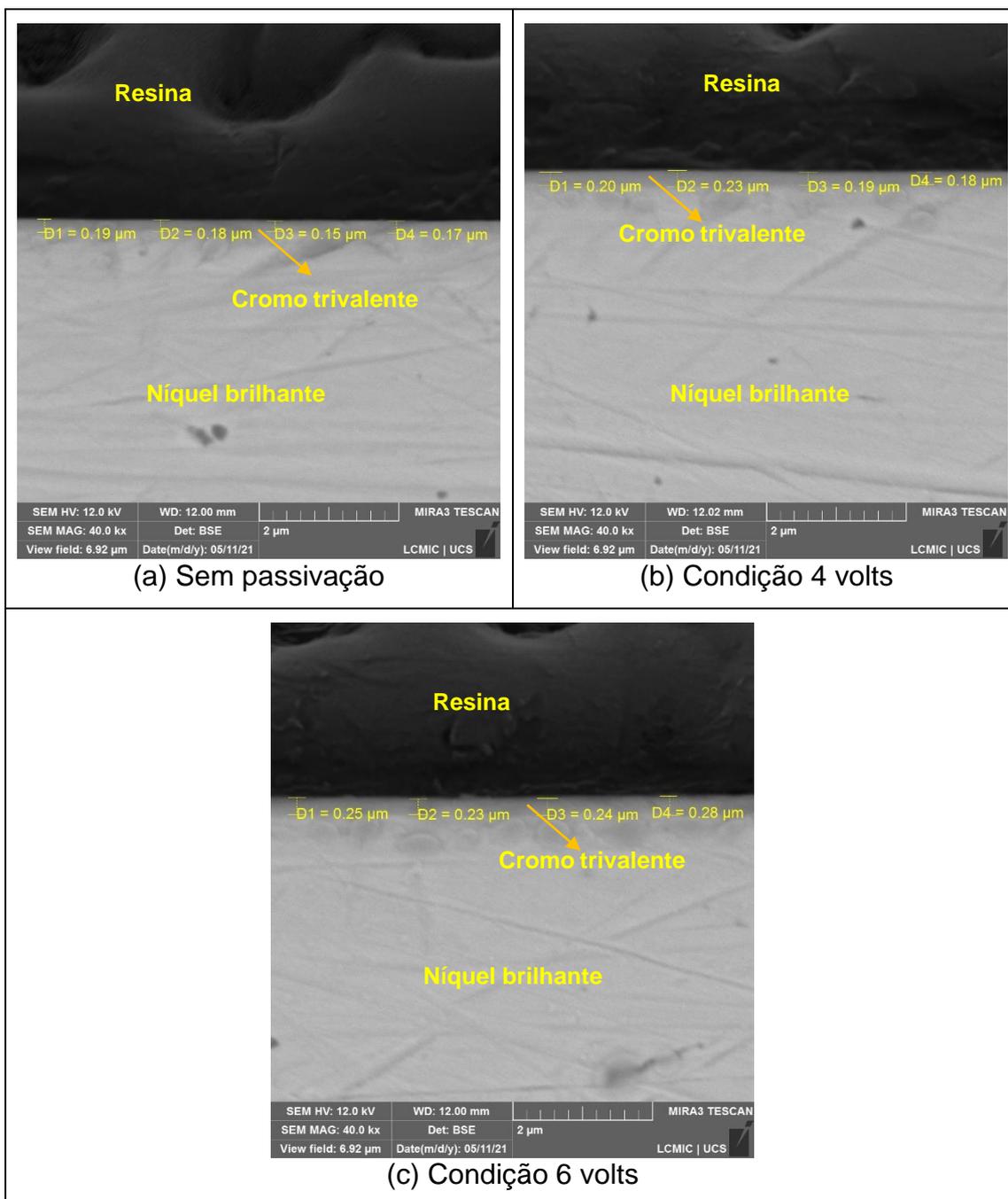
Fonte: O Autor (2021).

Por meio das análises de MEV/FEG pode-se observar uma diferença significativa em relação aos corpos de prova com aplicação do filme de passivação em e os sem passivação. Nos CP's passivados, tanto na condição de tensão 4 V quanto na condição de tensão 6 V, observou-se micro trincas, fato que não foi observado no CP sem passivação. Acredita-se que essas trincas estão relacionadas a condição de passivação trivalente aplicada, ou seja, a condição de tensão a qual foi aplicada não é a adequada para o processo. Supõe-se, também, que a condição de tensão aplicada pode ter tensionado o revestimento e gerado as micro trincas observadas. Lausmann (2007) explica que as micro trincas estão relacionadas com a formação de tensões de coesão, onde as mesmas são baixas no início da eletrodeposição.

A Figura 16 apresenta as micrografias da seção transversal dos corpos de prova estudados a fim de determinar a camada de cromo trivalente e de passivação. A espessura média obtida para a camada do revestimento de cromo trivalente para ambos os CP's foi de 0,2 µm. Essa espessura de revestimento reafirma que as micro trincas observadas nos corpos de prova com filme passivante são resultantes do processo de passivação. Conforme descrito por Boff (2016), espessuras abaixo de 0,3 µm, caracteriza um revestimento microporoso e não microfissurado.

Por outro lado, não foi possível medir a camada de passivação, visto que se trata de uma espessura muito baixa, menor que $0,1 \mu\text{m}$. Carra (2015) também não conseguiu visualizar e medir a camada de passivação crômica nos seus estudos. A autora associou esse comportamento, também, à baixa espessura do revestimento de conversão.

Figura 16 – Micrografias da seção transversal dos corpos de prova



Fonte: O Autor (2021).

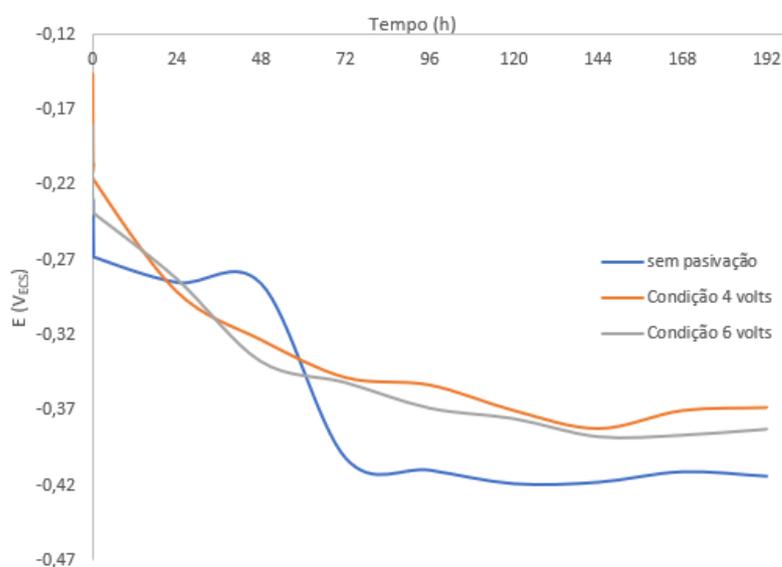
4.3 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

4.3.1 Ensaio de potencial de circuito aberto (OCP)

Segundo Wolynec (2003) o potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto é assumido por um metal quando o mesmo sofre corrosão em um meio de baixa resistência elétrica, onde é determinado pela interseção das curvas de polarização anódica e catódica. Sua determinação pode ser feita diretamente ou monitorada através de um determinado período. Quando sua obtenção é feita com auxílio de um eletrodo de referência, o nome dado para este tipo de caracterização é de potencial de circuito aberto.

Na Figura 17 é apresentado as medidas realizadas para os três sistemas estudados. Foi monitorada a variação do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo de imersão, durante o período de 192 horas, em uma solução de cloreto de sódio 3,5% (m/v), com o intuito de avaliar se o filme passivante trivalente aplicado terá efeito protetivo, em relação ao corpo de prova com somente o revestimento de cromo trivalente.

Figura 17 – Monitoramento de OCP para CP's em solução de NaCl 3,5% (m/v)



Fonte: O Autor (2021).

Avaliando os resultados de OCP obtidos, observa-se que os CP's passivados apresentaram um potencial de corrosão inicial menos ativo do que ao CP's sem

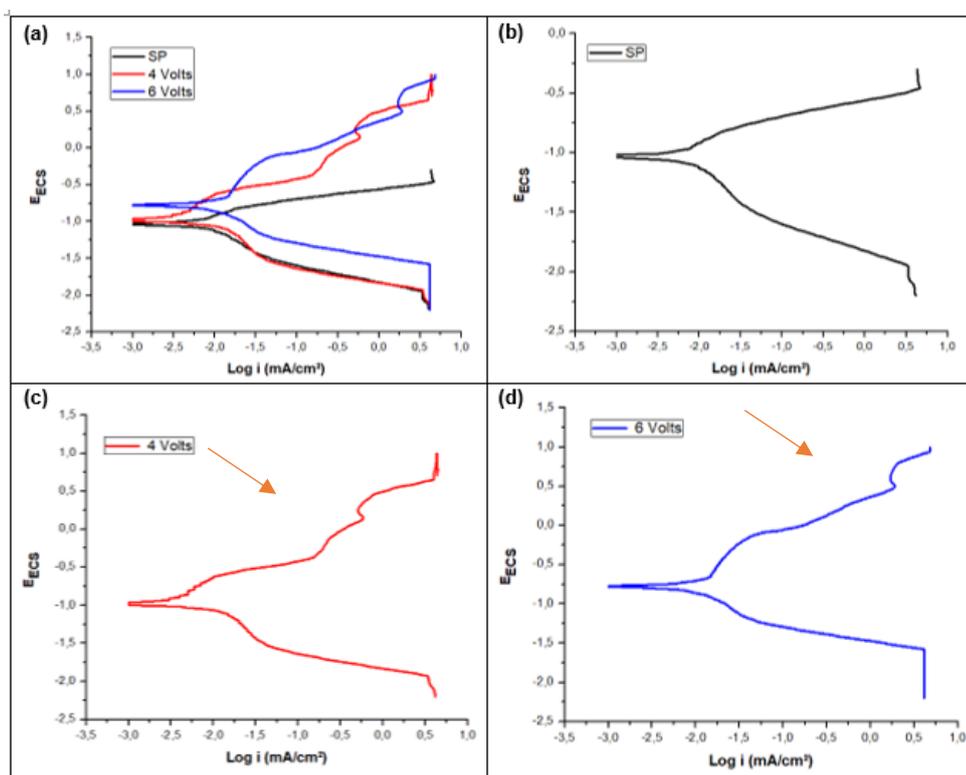
passivação. O corpo de prova sem passivação ao final das 192 horas apresentou um potencial de corrosão de $-0,412$ V_{ECS}, enquanto os corpos de provas com passivação, nas condições de tensão 4 e 6 volts, apresentaram um potencial de corrosão final mais elevado, em torno de $-0,368$ V_{ECS} e $-0,382$ V_{ECS}, respectivamente. Este resultado demonstra que a passivação pode estar atuando como uma barreira no meio corrosivo.

Observa-se que com o passar do tempo houve uma diminuição do potencial de corrosão de todos os CP's, em relação ao início do ensaio. Este comportamento pode ser explicado devido a permeação do revestimento aplicado.

4.3.2 Ensaio de curvas potenciodinâmicas

O comportamento anódico e catódico dos corpos de prova foram estudados utilizando uma solução de cloreto de sódio 3,5% (m/v). A Figura 18 apresenta as curvas potenciodinâmicas para os CP's passivados e não passivado e a Tabela 9 os seus potenciais de corrosão.

Figura 18 – Curvas potenciodinâmicas para os corpos de prova em solução de cloreto de sódio 3,5% (m/v)



Fonte: O Autor (2021).

Tabela 9 – Potencial de corrosão para CP's avaliados

Corpos de prova	Potencial (V_{ECS})
Sem presença de filme de passivação	- 1,03
Filme de passivação – condição de tensão 4 V	- 0,98
Filme de passivação – condição de tensão 6 V	- 0,80

Fonte: O Autor (2021).

Através das curvas polarização (Figura 18-a) é possível verificar que há uma pequena presença de um filme de passivação nos corpos de prova, devido a um acréscimo no potencial de corrosão em ambas as condições de aplicação. Esse pequeno acréscimo pode ser justificado pelas micro trincas, onde de certa forma as mesmas ainda deixam o revestimento de cromo exposto e facilitando, desta forma, o processo corrosivo. Em outros revestimentos o surgimento de micro trincas é benéfico, onde há o equilíbrio das regiões anódicas e catódicas, sendo o caso de revestimentos de cromo duro.

Pode-se, também, observar que nas Figuras 18-c e 18-d houve uma leve tendência de formação do filme de passivação, esta zona está sendo indicada na ilustração. A diferença entre os potenciais de corrosão entre os CP's passivados, pode ser explicada pela região do corpo de prova em que o ensaio foi realizado, onde se houver uma quantidade significativa de fissuras o potencial tenderá a ser menor e protegerá menos o revestimento. Contudo, os resultados indicam que os filmes de passivação tendem a proteger o substrato.

Realizando um comparativo com os gráficos apresentados por Gentil (2011) e expostos no item 2.4.1, percebe-se que o filme de passivação trivalente obtido não apresentou uma efetiva redução de corrente no decorrer do ensaio de curva potênciodinâmica. Este fato demonstra que o filme passivo obtido através de um retificador de corrente contínua, o qual é amplamente utilizado na indústria galvânica, não se mostrou satisfatório nesta aplicação. Ademais, pode-se inferir que este tipo passivação trivalente eletrolítica será mais eficiente através de uma condição especial de aplicação. Esta condição especial pode estar relacionada a utilização de outros tipos de ondas, como é o caso da onda quadrada pulsante.

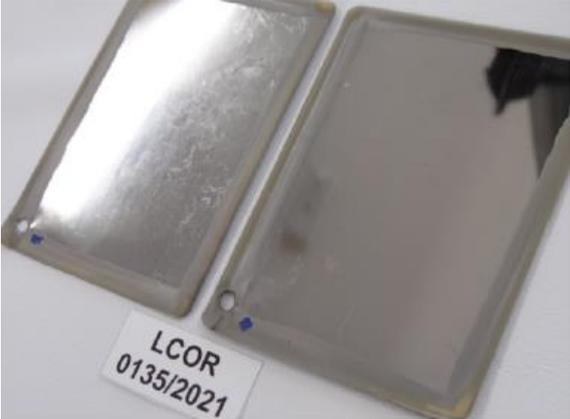
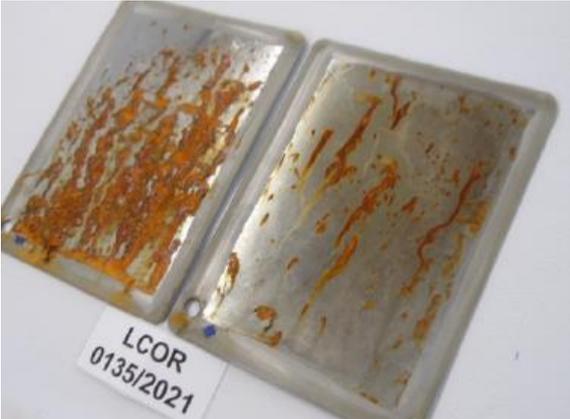
4.4 AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

4.4.1 Ensaio de névoa salina (*salt spray*) nos corpos de prova seleccionados no ensaio preliminar

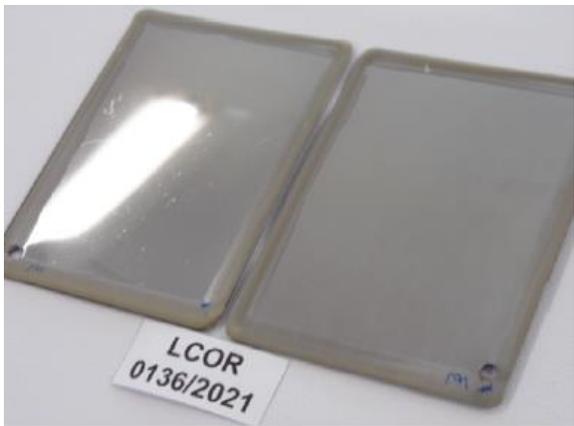
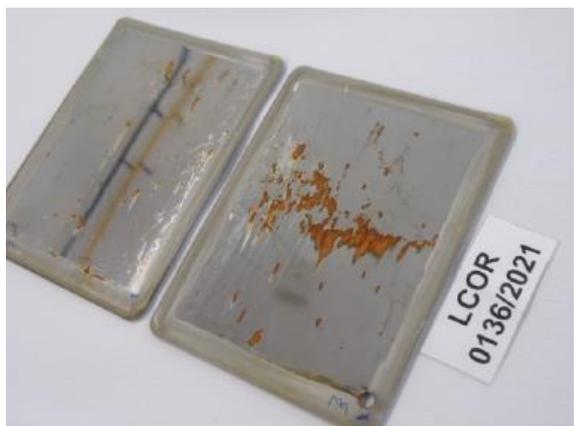
Corpos de prova sem a presença de filme de passivação e os seleccionados no item 4.1 foram submetidos, novamente, ao ensaio de névoa salina para corroborar dos resultados obtidos na seção 4.1. Os CP's foram expostos ao ensaio de névoa salina pelo período de 72 horas. O Quadro 3 ilustra o comportamento dos revestimentos ao longo da duração do ensaio de *salt spray*.

Quadro 3 – Ensaio de névoa salina

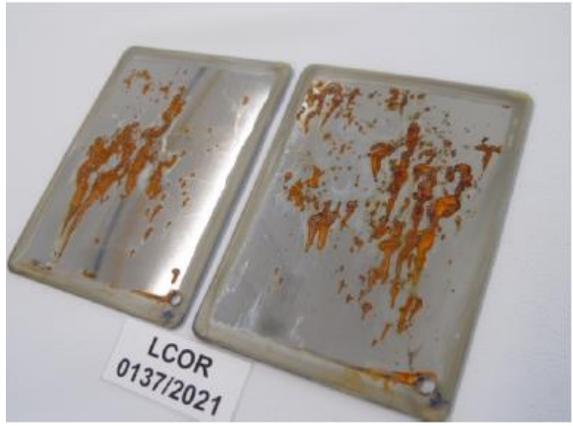
(continua)

CP	Tempo (h)	Aparência
Sem passivação	Condição inicial	
	24	

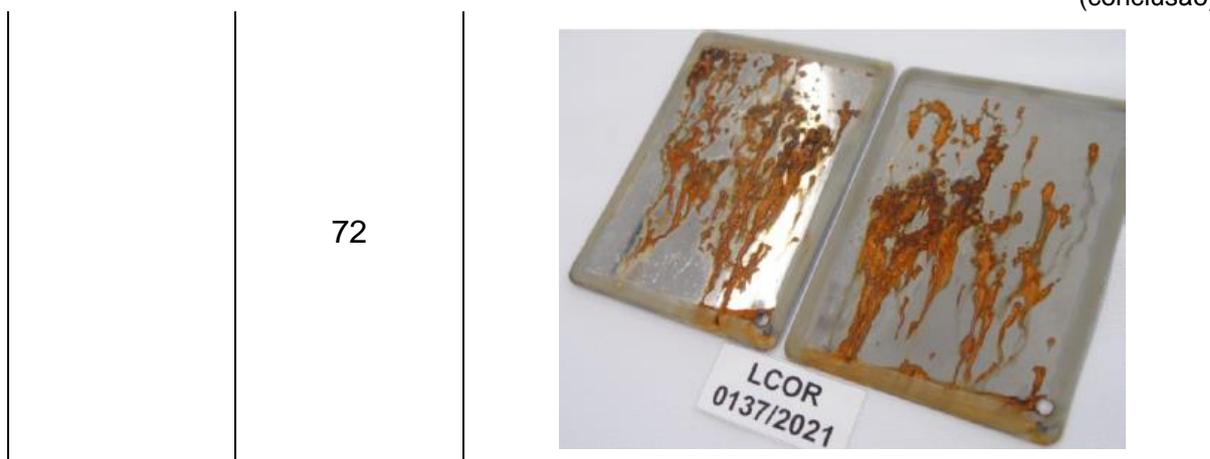
(continua)

	72	
Condição de tensão 4 V	Condição inicial	
	24	

(continua)

	72	
Condição de tensão 6 V	Condição inicial	
	24	

(conclusão)



Fonte: O autor (2021).

Conforme já esperado devido aos ensaios preliminares já realizados, após 24 horas de exposição ao ensaio, todos os corpos de provas apresentaram produtos de corrosão vermelha em sua superfície. Pode-se verificar que os CP's onde não foram realizados a aplicação de passivação o processo corrosivo foi mais intenso que nos demais. Comparando os corpos de prova passivados, percebe-se que a condição de tensão de 4 V mostrou-se superior na proteção corrosiva em relação a condição de tensão de 6 V.

Percebe-se, também, uma leve diferença entre os CP's de mesma condição, isto pode estar relacionado a diferença de camada de cromo trivalente e do filme de passivação depositado. Visto que os corpos de provas foram produzidos separadamente, ou seja, uma de cada vez, podendo ocorrer pequenas falhas ou diferenças na eletrodeposição. Após 72 horas de ensaio, consegue-se perceber que a melhor condição de aplicação de tensão foi a de 4 V, visto que há menos produtos de corrosão em sua superfície.

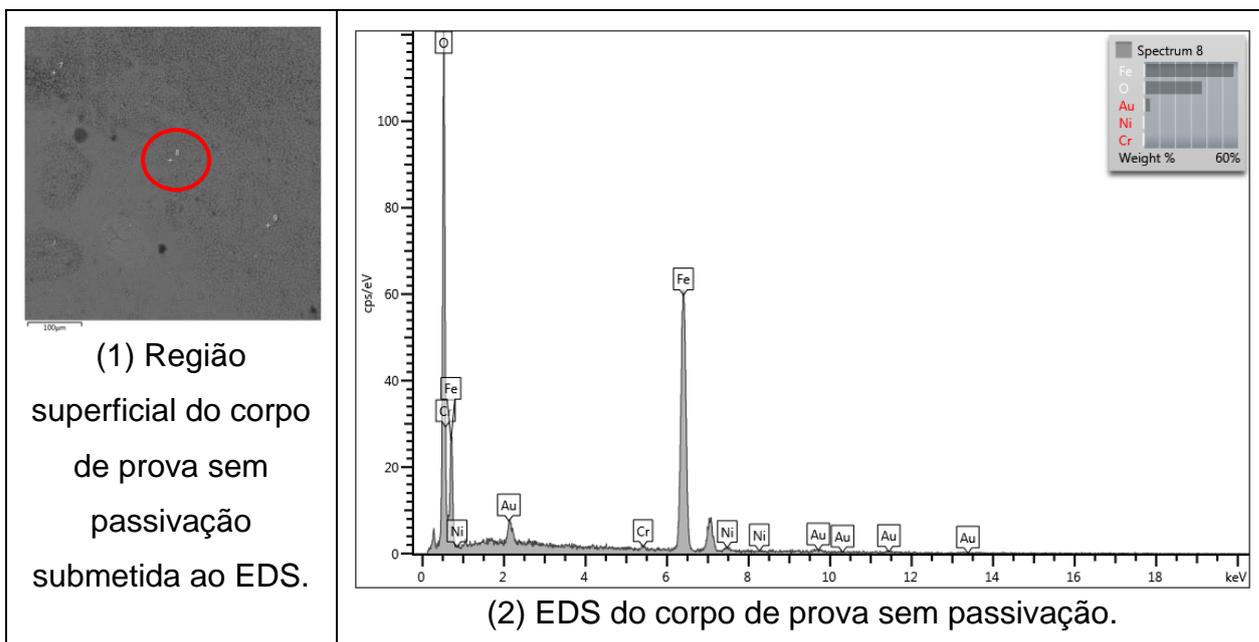
Conforme estudo realizado por Boff (2009) comprova a baixa resistência à corrosão de revestimentos à base cromo trivalente, em ensaios os corpos de prova que apresentaram pontos de corrosão vermelha a partir de 5 horas de névoa salina. Um dos fatores que pode contribuir com a redução do desempenho a resistência à corrosão é fato de ocorrer a co-deposição de ferro no revestimento de cromo trivalente e, por isto, observa-se a formação de produtos de corrosão vermelha oriundos dos óxidos de ferro. Contudo, o ferro é um composto indispensável nos eletrólitos de cromo trivalente, visto que atua como catalisador na deposição, segundo relatos de Barnstead e Bieler (2009).

Fatores que podem estabelecer uma relação entre os resultados obtidos são os valores de potências de corrosão avaliados no ensaio de polarização, onde se detecta um aumento dos mesmos. E, também, as análises superficiais de MEV/FEG do revestimento, onde é possível observar que o revestimento de passivação mesmo que presente, apresenta micro trincas, ou seja, deixando o revestimento de cromo trivalente exposto. A condição de aplicação de tensão de 4 V através da análise de MEV/FEG foi a que menos apresentou trincas, explicando assim sua possível melhora no desempenho no ensaio de névoa salina. Porém vale ressaltar, que há casos em que o surgimento de micro trincas pode melhorar o desempenho a corrosão de certos revestimentos, contudo avaliando a passivação estudada esse comportamento não ocorre.

Adicionalmente, foram realizadas análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), apresentadas nas Figuras 19, 20 e 21, onde se pode observar que houve a permeação da névoa salina através dos revestimentos aplicados em todos os corpos de provas avaliados, atingindo assim o substrato de ferro, e resultando no aparecimento de corrosão. Os gráficos de MEV/EDS confirmam de forma qualitativa o surgimento de óxido de ferro nos corpos de provas que foram submetidos aos ensaios de névoa salina e câmara úmida.

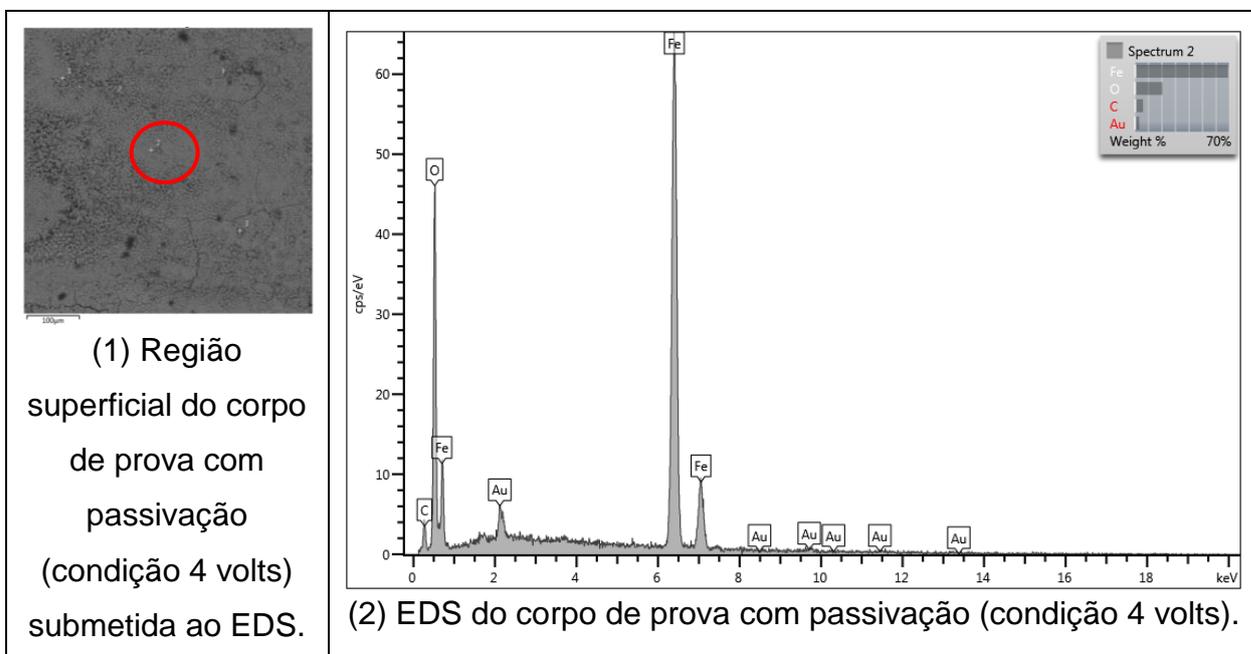
Conforme observado por Vasques (2016) a análise de EDS depende da densidade do material estudado e da tensão do feixe de elétrons (elétrons secundários). Desta forma, a baixa densidade dos picos de níquel (Ni) e cromo (Cr) e a alta densidade de ferro (Fe) e oxigênio (O) observados no CP sem a presença de filme de passivação, pode ser explicada devido à baixa espessura camada de Ni e Cr que restou após o fim do ensaio de névoa salina ou pela formação de seus respectivos óxidos.

Figura 19 – Análise de EDS da superfície do corpo de prova sem passivação após ensaio de névoa salina



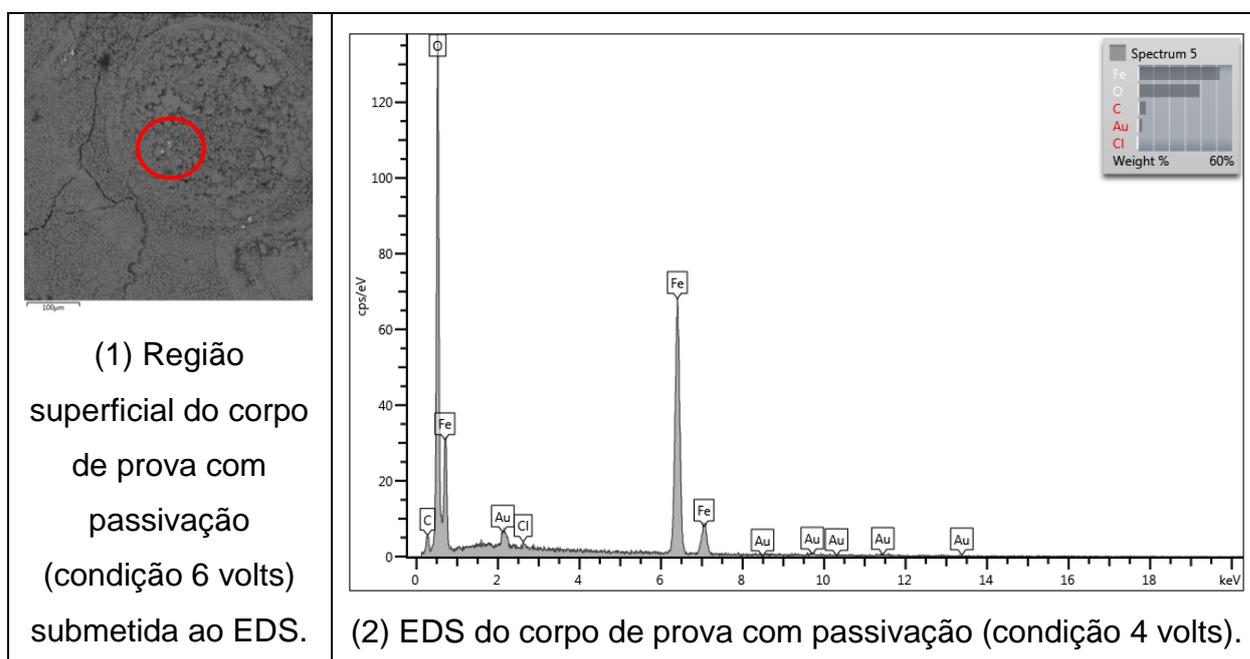
Fonte: O Autor (2021).

Figura 20 – Análise de EDS da superfície do corpo de prova com passivação (condição de tensão 4 V) após ensaio de névoa salina



Fonte: O Autor (2021).

Figura 21 – Análise de EDS da superfície do corpo de prova com passivação (condição de tensão 6 V) após ensaio de névoa salina



Fonte: O Autor (2021).

Ramírez (2011) menciona que o mecanismo de formação da corrosão através de íons agressivos, neste caso o cloro (Cl^-), passa por três etapas, a saber: mecanismo de adsorção, o mecanismo de penetração e o mecanismo de quebra do filme de passivação. A primeira etapa ocorre através da adsorção dos íons de Cl^- pelo filme passivo, ocorrendo a dissolução da camada passiva, por conseguinte, os ânions cloretos permeiam pelo filme de óxido, chegando assim ao metal base. Por fim, devido a mudanças repentinas no potencial do eletrodo há a formação de trincas, facilitando assim a dissolução do metal base (MARCUS, 2011).

Conforme já mencionado, o filme de passivação obtido apresentou diversas micro trincas, facilitando o aparecimento de pontos corrosão. O cloreto ferroso (FeCl_2) formado é um complexo muito solúvel, ou seja, em contato com meio que o circunda se dissolverá e liberará mais íons Cl^- , ocasionando mais decomposição do ferro. As equações (20), (21) e (22) e a Figura 22 apresenta o mecanismo de corrosão por íons cloreto.

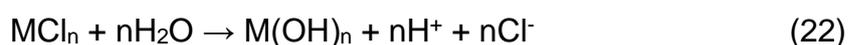
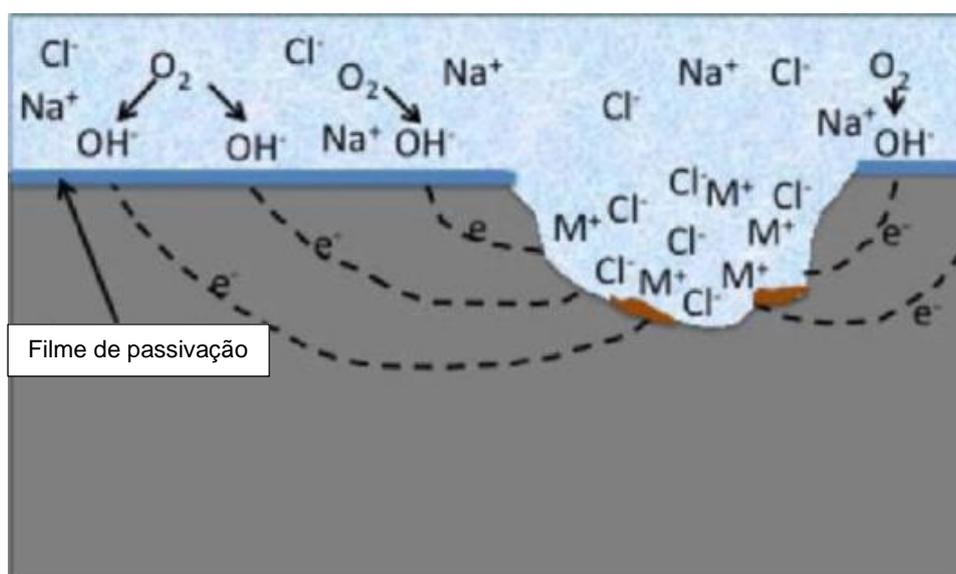


Figura 22 – Mecanismo de corrosão por íons cloreto



Fonte: Hansson (2011).

4.4.2 Ensaio de câmara úmida nos corpos de prova selecionados no ensaio preliminar

Por se tratar de um ensaio menos agressivo, os CP's selecionados no item 4.1 foram submetidos ao ensaio de câmara úmida. Juntamente com os corpos de prova com filme de passivação foram submetidos, também, ao ensaio CP's sem a presença de filme de passivação. Os resultados obtidos durante as 144 horas de exposição são apresentados no Quadro 4 e suas respectivas imagens para a condição inicial e 144 horas são representadas no Quadro 5.

Quadro 4 - Resultados para umidade saturada

(continua)

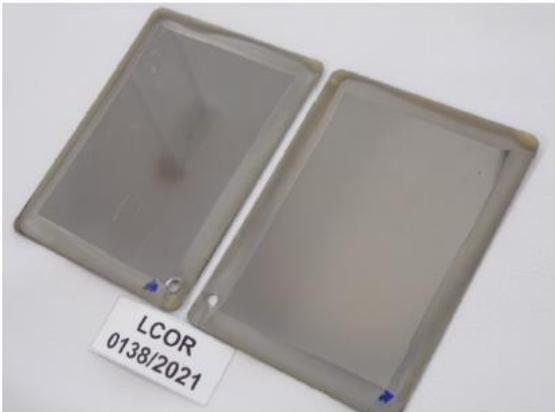
CP	Sem filme presença de passivação	Condição de tensão de 4 volts	Condição de tensão de 6 volts
Tempo (h)			
24	Diversos pontos de corrosão vermelha.	Alguns pontos de corrosão vermelha.	Pontos de corrosão vermelha.
48	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
72	Inúmeros pontos de corrosão vermelha e manchas escuras.	Manchas escuras e alguns pontos de corrosão vermelha.	Manchas escuras e mais pontos de corrosão vermelha.

144	Sem alteração	Manchas escuras e alguns pontos de corrosão vermelha.	(conclusão)
			Manchas escuras e mais pontos de corrosão vermelha.

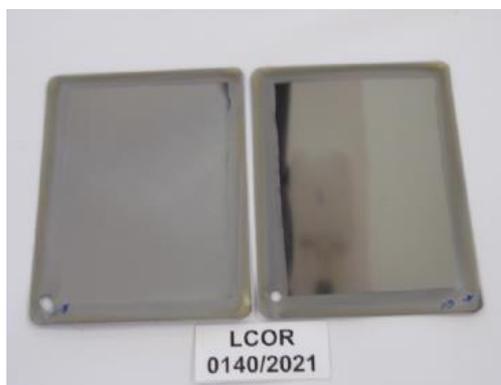
Fonte: O Autor (2021).

Quadro 5 - Ensaio de umidade saturada

(continua)

Corpos de prova – sem passivação	
 <p>LCOR 0138/2021</p> <p>Condição inicial</p>	 <p>LCOR 0138/2021</p> <p>Condição após 144 horas</p>
Corpos de prova – condição tensão 4 volts	
 <p>LCOR 0139/2021</p> <p>Condição inicial</p>	 <p>LCOR 0139/2021</p> <p>Condição após 144 horas</p>

(conclusão)

Corpos de prova – condição de tensão 6 volts

Condição inicial



Condição após 144 horas

Fonte: O autor (2021).

Como pode ser observado a intensidade de produto de corrosão nos corpos de prova é, significativamente, menor do que as observadas no ensaio de névoa salina, isto ocorre devido à ausência do cloreto de sódio. Como já constatado no ensaio de *salt spray* e comparando os resultados obtidos, a condição de tensão 4 V, também, teve melhor desempenho em relação a resistência à corrosão.

Como verificado por Grave (2014) a ocorrência de pontos de corrosão vermelhas localizados pode ser explicado pelo fato de os revestimentos terem descontinuidades por sua extensão. Estas descontinuidades deixam o substrato, que neste caso é o aço carbono, mais susceptível a corrosão e a exposição a intempérie nociva do ensaio.

Avaliando as condições de tensão de 4 e 6 V, pode-se inferir que a primeira condição obteve uma leve superioridade no desempenho a resistência à corrosão, isto pode ser corroborado pelo ensaio de OCP onde o CP de tensão de 4 V teve um potencial de corrosão minimamente superior a condição de tensão de 6 V. Pode-se observar, também, que a condição de aplicação de tensão 4 V apresentou uma tendência de formação do filme de passivação, resultando em um satisfatório desempenho no ensaio de câmara úmida.

4.5 AVALIAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS

4.5.1 Ensaio de dureza a lápis e dureza ao risco

Com este ensaio foi possível avaliar a dureza a lápis, bem como a dureza ao risco do depósito de cromo trivalente e da passivação aplicada. Os resultados obtidos para ambos os ensaios são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados obtidos no ensaio de dureza lápis e risco

Corpo de prova	Sem passivação	Condição 4 volts	Condição 6 volts
Dureza lápis	6H	6H	6H
Dureza risco	4H/3H	4H/3H	4H/3H

Fonte: O autor (2021).

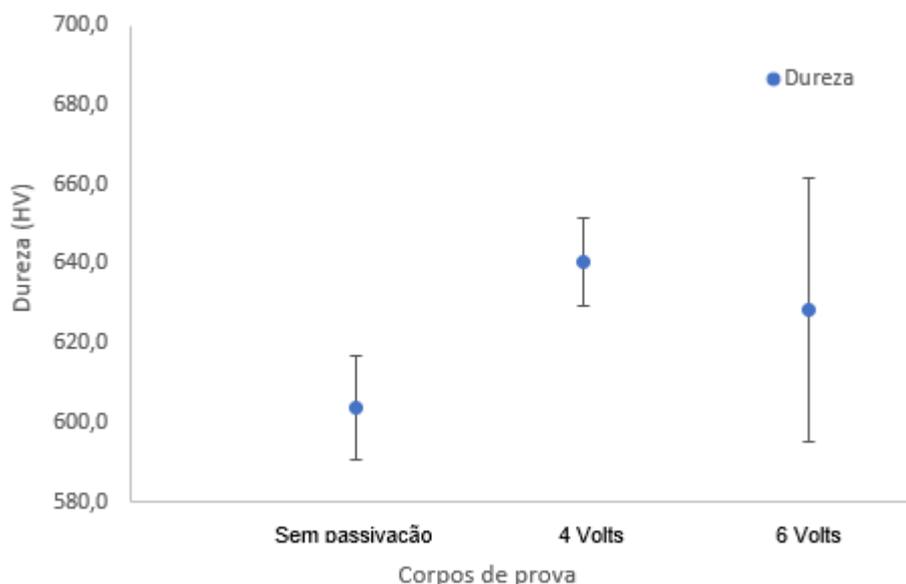
Comparando os resultados obtidos nos ensaios, pode-se verificar que o filme de passivação não influencia no depósito de cromo trivalente. Este comportamento pode ser explicado devido ao fato de a espessura deste tipo de camada ser muito fina, chegando ao ponto de não poder ser quantificada, ou seja, exercendo pouca ou nenhuma influência na dureza do revestimento.

A dureza obtida neste ensaio se assemelha a dureza lápis de revestimentos à base de resinas poliuretana e epóxis as quais dependendo da formulação podem chegar a uma dureza entre 5 e 6H. Já realizando um comparativo com esmaltes alquídicos e acrílicos secos ar, onde suas durezas são respectivamente HB e F/H, o revestimento objeto de estudo se mostra superior (JOSEPH, 2002).

4.5.2 Ensaio de microdureza

A dureza de um material consiste na sua resistência quanto a uma deformação plástica localizada. O método de microdureza Vickers, faz uso de um penetrador, a qual suas impressões provocadas independem da carga aplicada (Barbosa, 2011). Como pode ser visto na Figura 23, os resultados obtidos mostram que a passivação eletrolítica aplicada não interferiu na dureza do revestimento. Um fator que pode afetar a dureza do depósito e justificar as diferenças encontradas, é sua espessura, Pinto *et.al.* (2012), realizaram estudos sobre a influência da camada na dureza do cromo duro e obtiveram valores maiores de dureza quanto maior era a espessura da camada.

Figura 23 - Dureza dos revestimentos aplicados



Fonte: O Autor (2021).

Por se tratar de um revestimento decorativo, a espessura aplicada de cromo trivalente é muito baixa, em torno de $0,2 \mu\text{m}$, reduzindo assim a dureza do depósito. Em camadas mais espessas a dureza pode chegar a 1000 HV. Segundo estudo de Anton *et.al.* (2003), a microdureza obtida para revestimentos de $0,38 \mu\text{m}$ foi de 1070 ± 70 HV. Já para depósitos de cromo hexavalente com espessura de $0,25 \mu\text{m}$ a microdureza obtida foi de 1170 ± 100 HV.

Realizando um comparativo com a dureza característica do aço SAE 1020 utilizado nos ensaios, a qual é de aproximadamente 126 HV, pode-se observar um incremento de 5 vezes na dureza ao aplicar o revestimento de cromo trivalente mais o passivador. A Tabela 11 apresenta valores característicos para alguns revestimentos galvânicos, onde pode-se observar que o valor obtido nos ensaios está em um intermediário na escala de dureza em relação a outras camadas.

Tabela 11 – Microdureza característica de alguns revestimentos

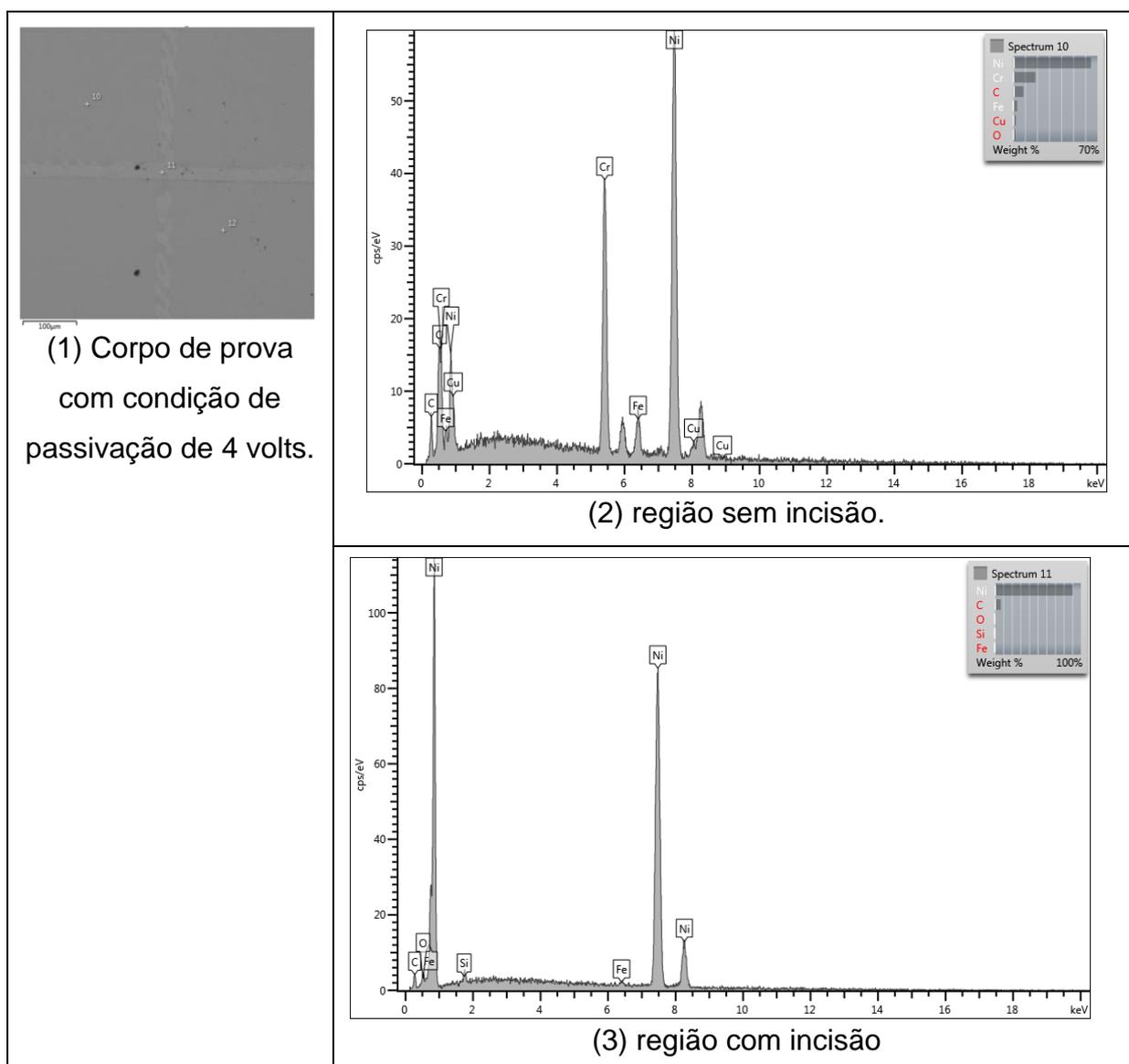
Revestimento	Dureza (HV)
Cobre alcalino cianídrico	550 – 577
Cobre alcalino isento de cianeto	601 – 640
Cromo duro	780 – 940
Níquel químico	450 – 1000

Fonte: O Autor (2021).

4.5.2 Ensaio de aderência

Como já mencionado, a aderência dos revestimentos metálicos está interligada ao pré-tratamento utilizado, bem como as interações químicas entre a superfície substrato/revestimento. As Figura 24 e 25 apresentam os corpos de prova com aplicação de filme de passivação após o ensaio de aderência, bem como a análise de EDS. Pode-se verificar que o revestimento final foi removido apenas nas regiões onde ocorreram a incisões. Isto é verificado através da análise de EDS nas regiões onde o ensaio foi aplicado.

Figura 24 – Imagem e EDS do corpo de prova de condição de tensão 4 V após ensaio de aderência



Fonte: O Autor (2021)

Figura 25 – Imagem e EDS do corpo de prova de condição de tensão 6 V após ensaio de aderência

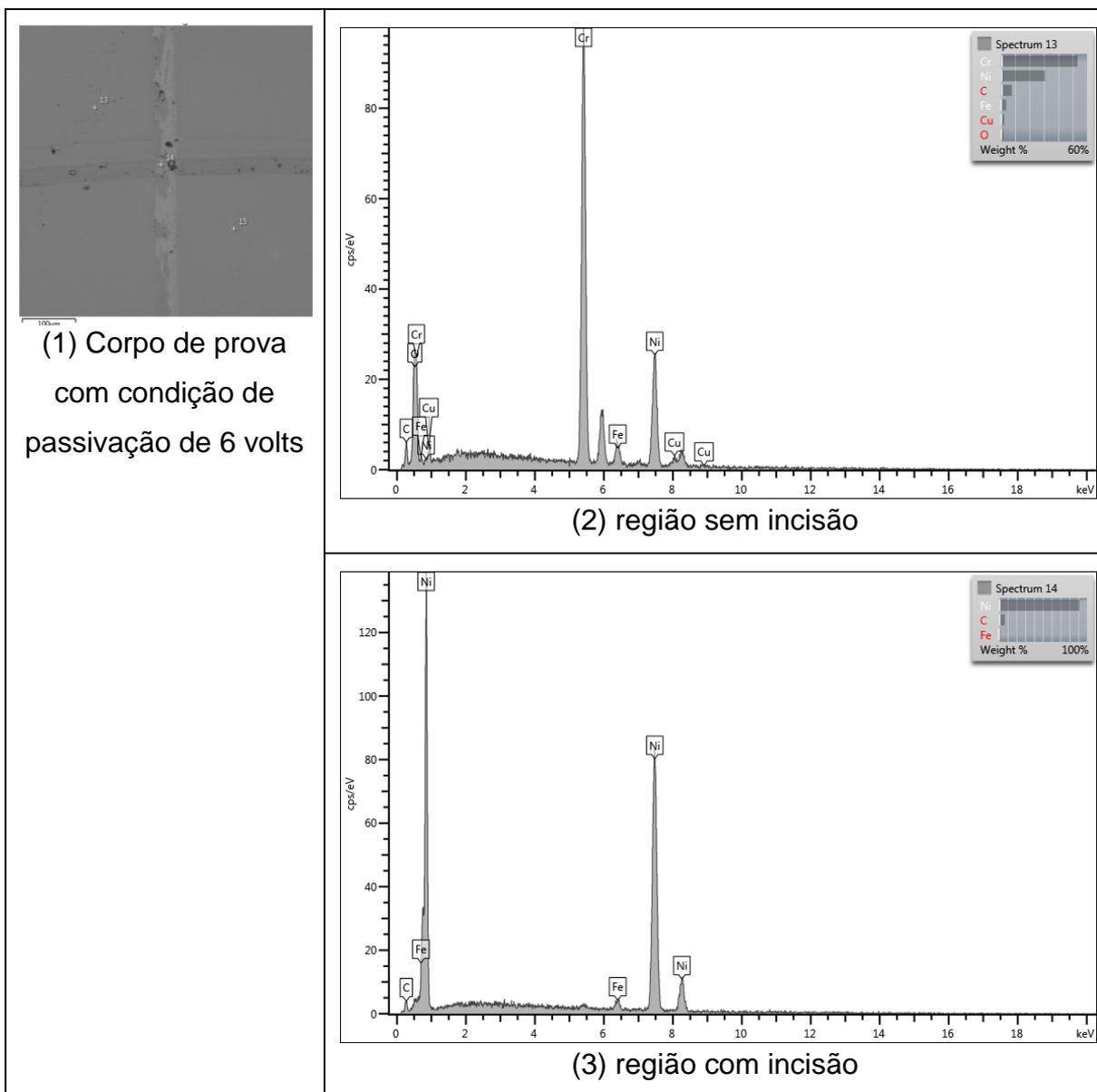
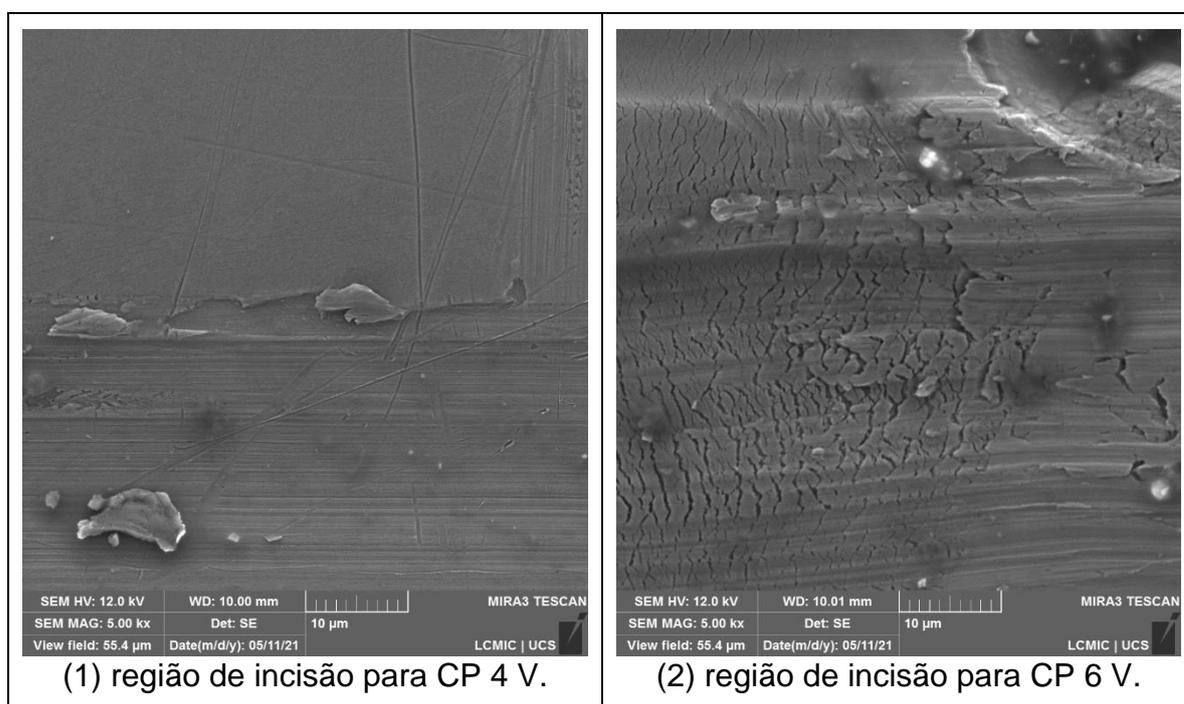


Figura 26 – Região de incisão após ensaio de aderência ampliada para os CP's estudados



Fonte: O Autor (2021).

4.6 SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS DURANTE O CAPÍTULO

Para melhor entendimento dos resultados obtidos com os ensaios e das análises realizadas, o Quadro 6 apresenta, de forma sintetizada, as principais conclusões obtidas durante este capítulo.

Quadro 6 - Síntese dos resultados e análises obtidos

(continua)

Ensaio	Resultados
Névoa salina preliminar	<p>Exposição de névoa salina por 96 horas.</p> <p>Formação de produto de corrosão, já nas primeiras 24 horas.</p> <p>Condição de tensão de 4 e 6 V se mostraram superior a condição de 8 volts.</p>

(continua)

MEV/FEG	<p>Formação de micro trincas na superfície dos corpos de provas com passivação trivalente eletrolíticas e micro poros na superfície do CP sem passivação.</p> <p>Espessura média do revestimento de cromo trivalente de 0,2 μm.</p> <p>Não foi possível verificar a espessura da passivação.</p>
Potencial de circuito aberto (OCP)	<p>Imersão dos corpos de prova em solução de NaCl 3,5% (m/v) por 192 horas.</p> <p>Potencial de corrosão dos corpos passivados superior ao não passivado.</p>
Curvas potenciodinâmicas	<p>Aumento do potencial de corrosão nos corpos de prova passivadas em relação a não passivada.</p> <p>Leve formação de zona passiva nos CP's passivados.</p>
Névoa salina	<p>Exposição de névoa salina por 72 horas.</p> <p>Aparecimento de produto de corrosão nas primeiras 24 horas, corroborado pela análise de EDS.</p> <p>Validação dos resultados de névoa salina preliminares. Melhor condição de tensão de 4 V.</p>
Câmara Úmida	<p>Exposição a atmosfera saturada por 144 horas.</p> <p>Aparecimento de produto de corrosão em menor intensidade nos corpos de prova, devido a atmosfera não conter NaCl.</p> <p>Corroboração dos resultados obtidos nos ensaios de OCP, curvas potenciodinâmicas e névoa salina.</p>
Dureza a lápis	<p>Não foi observado nenhuma alteração nesta propriedade devido à baixa espessura de passivação.</p>

Microdureza	<p style="text-align: right;">(conclusão)</p> <p>De acordo com os corpos de prova analisados, não se observou nenhuma diferença, significativa, entre os valores de dureza obtidos.</p> <p>A dureza obtida ficou abaixo dos dados relatados na literatura, este fato pode estar relacionado a espessura de cromo trivalente.</p>
Aderência	<p>Como não foi possível visualizar a espessura de passivação, foi avaliado somente a aderência do revestimento de cromo.</p> <p>Na condição de tensão de 4 V, houve um pequeno destacamento na região de borda. Este fato pode estar relacionado a ativação do revestimento anterior a cromação.</p> <p>Na condição de tensão de 6 V não se observou nenhuma alteração na aderência.</p> <p>No geral, ambas as condições obtiveram satisfatória aderência de depósito.</p>

Fonte: O Autor (2021).

5 CONCLUSÃO

As considerações feitas nesse trabalho comprovam que a utilização de um filme passivante pode auxiliar no aumento da resistência à corrosão de revestimentos metálicos. A partir dos dados obtidos e dos estudos realizados, podem ser apresentadas as conclusões a seguir.

Pode-se observar pela análise de MEV/FEG a existência de micro trincas nos CP's com a presença de filme de passivação trivalente, aspecto que não ocorre nos corpos de prova sem a presença de filme passivante. Este último, devido a camada obtida do revestimento de cromo trivalente, apresentou morfologia microporosa. A condição de aplicação de tensão de 4 V apresentou menor intensidade de micro trincas em relação a condição de tensão de 6 V. Contudo, não foi possível medir a espessura de passivação.

Nos ensaios eletroquímicos de OCP e de curvas potenciodinâmicas pode-se constatar uma leve tendência de formação de filme de passivação nos CP's onde se aplicou a passivação trivalente eletrolítica. E um aumento no potencial de corrosão nos corpos de prova com a aplicação de um filme de passivação trivalente eletrolítica.

Não houve, por parte do filme passivante trivalente, alteração nas características de dureza dos CP's estudados. Ademais, os corpos de prova que foram submetidos ao ensaio de aderência não sofreram destacamento significativo.

Percebeu-se que já nas 24 horas de ensaio de névoa salina e de câmara de úmida houve a formação de produtos de corrosão nas regiões de centro dos corpos de prova. O ensaio de névoa salina foi finalizado com 72 horas e o de câmara úmida com 144 horas, ambos os ensaios apresentaram menor produto de corrosão nos CP's com filme passivante trivalente. Realizando um comparativo entre as condições de aplicação, a condição de tensão de 4 V se destaca em relação a resistência à corrosão.

Contudo, pode-se comprovar que os CP's passivados apresentaram resultados melhores em relação à resistência a corrosão comparadas ao corpo de prova sem a presença de um filme de passivação. Entretanto, mesmo a condição de tensão de 4 V apresentando melhores resultados, ambas condições de tensão utilizadas não foram as mais adequadas, pois em ambas as situações não ocorreu a formação de um filme de passivação trivalente homogêneo e isento de micro trincas e irregularidades.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros relacionados a passivação trivalente eletrolítica mencionada, pode-se sugerir os seguintes tópicos:

- I. Avaliar a utilização de outras condições de tensão e tempo de aplicação;
- II. Realizar a deposição do filme de passivação com o auxílio de um retificador de onda pulsante;
- III. Realizar análise de espectroscopia de impedância eletroquímica;
- IV. Comparar o desempenho quanto à proteção anticorrosiva, entre corpos de prova com passivação trivalente química e passivação hexavalente;
- V. Avaliar a morfologia dos diferentes tipos de passivação: eletrolítica e química.

REFERÊNCIAS

ANTON, B. R.; SHAHIN, G. E.; MISHRA, B. A comparison of hexavalent & trivalent chromium for use as a base material for decorative PVD coatings. In: CONFERENCE FOR ENVIRONMENTAL & PROCESS EXCELLENCE, 1., 2003, Daytona Beach. **Conferência**. Daytona Beach: Aesf, 2003. p. 273-280.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B117 – 19**: Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. West Conshohocken, PA, 2019. 11 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3363-20**: Standard test method for film hardness by pencil test. West Conshohocken, PA, 2020. 3 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2247-15**: Standard practice for testing water resistance of coatings in 100 % relative humidity. West Conshohocken, PA, 2020. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8094**: Material metálico revestido e não revestido – corrosão por exposição à névoa salina. Rio de Janeiro, 1983. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11003**: Tintas – determinação da aderência. Rio de Janeiro, 2009. 09 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 87:2000**: Aço Carbono e ligados para construção mecânica – designação e composição química. Rio de Janeiro, 2000. 19 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM ISO 6507-1**: Materiais metálicos - ensaio de dureza Vickers. parte 1: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2008. 30 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES. **Curso de galvanoplastia**. 9. ed. São Paulo, 1995.

BARBOSA, F. **Apostila do curso de laboratório de resistência dos materiais da faculdade de engenharia da UFJF**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

BARNSTEAD, M; BIELER, C. Trivalent chromium for a new generation. **Metalfinishin**, New York, v. 27, p. 27-33, jan. 2009.

BELTRAMI, L. V. R. **Liga magnetoelástica METLGAS 2826MB3 revestida por processo sol-gel utilizada como plataforma para sensores de bactérias em leite**. Orientador: Profª Drª Célia de Fraga Malfatti. 2017. 123 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.

BOFF, D. R. **Avaliação do revestimento e do processo de eletrodeposição de cromo decorativo trivalente**. 2009. 86 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2009.

BOFF, D. R. **ASTRA 1000**: processo de níquel brilhante estático. Caxias do Sul: Coventya Química Ltda, 2012. Boletim técnico.

BOFF, D. R. **TRISTAR 300**: cromo decorativo trivalente. Caxias do Sul: Coventya Química Ltda, 2016. Boletim técnico.

BOFF, D. R. **PRESOL 7067**: desengraxante eletrolítico para aço. Caxias do Sul: Coventya Química Ltda, 2017. Boletim técnico.

BOFF, D. R. **PRESOL Q 198**: desengraxante químico alcalino para materiais ferrosos. Caxias do Sul: Coventya Química Ltda, 2018. Boletim técnico.

COVENTYA QUÍMICA. **Cr(VI) free POP Technology for the Automotive Industry - The COVENTYA approach**. Agliana: Coventya, 2020. Color.

CARRA, L. **Avaliação do desempenho da passivação de Cr+3 em substituição à passivação de Cr+6 na resistência à corrosão em um processo de galvanoplastia**. 2015. 79 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

CRAIG, B. D; ANDERSON, D. B. **Handbook of the Corrosion Data**. 2. ed. Denver: Asm, 1995. OOK of the Corrosion Data. 2. ed. Denver: ASM, 1995.

DAL ZILIO, D. **TRISTAR SHIELD**: electrolytic passivation for trivalent chromium deposits. Agliana: Coventya S.p.A, 2018. Boletim técnico.

DENNIS, J. K.; SUCH, T. E. **Nickel and chromium plating**. 3. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 1993.

DINI, J. W. **Electrodeposition**: the materials science of coatings and substrates. Westwood: Noyes Publications, 1993.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. **Compreender o regulamento REACH**. 20--. Disponível em: <https://echa.europa.eu/pt/regulations/reach/understanding-reach>. Acesso em: 01 out. 2020.

GARCÍA, S.; JAVIER, O. Obtención de un recubrimiento de cromo decorativo a partir de soluciones de cromo trivalente. **Revista Ingeniería e Investigación**, Bogotá, v. 26, n. 2, p. 75-83, ago. 2006.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. **Tratamento de superfície e pintura**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Siderurgia, 2003. 94 p. (Manual de construção do aço).

GRAVE, M. D. **Avaliação comparativa de revestimento de conversão à base de cério e cromo hexavalente para folhas de flandres empregadas na indústria de alimentos**. 2014. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

HANSSON, C. M. The Impact of Corrosion on Society. **Metallurgical And Materials Transactions A**, [S.L.], v. 42, n. 10, p. 2952-2962, 29 abr. 2011. Springer Science and Business Media LLC.

HOYOS, B. A.; OSSA, L. A.; RENDÓN, M. C. Efecto de la onda de corriente rectangular sobre la dureza de recubrimientos de níquel. **Revista Ingeniería e Investigación**, Bogotá, v. 26, n. 3, p. 35-41, dez. 2006.

ICZ. **Corrosão**. [20--]. Disponível em: <http://www.icz.org.br/corrosao.php>. Acesso em: 26 set. 2020.

JOSEPH, R. VOC-Exempt compounds, conversion coatings, and pencil hardness. **Metal Finishing**, S.I, v. , p. 110-111, fev. 2002.

LANDOLT, D. **Corrosion and surface chemistry of metals**. 1.ed. Lausanne: EPFL Press, 2007.

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

LIMA-NETO, Pedro de; CORREIA, Adriana N.; SILVA, Gecílio P. da. Structural and morphological investigations of the electrodeposited Cr and Ni-Cr-P coatings and their electrochemical behaviors in chloride aqueous medium. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**. São Paulo, p. 1419-1427. dez. 2006.

MARCUS, P. **Corrosion mechanisms in theory and practice**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 941 p.

MARTINS, D. F. **Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos**. 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **RoHS brasileira**. 20---. Disponível em: [https://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/gestao-das-substancias-quimicas/rohs-brasileira.html#:~:text=IV.,difenil%2Dpolibromados%20\(PBDEs\)](https://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/gestao-das-substancias-quimicas/rohs-brasileira.html#:~:text=IV.,difenil%2Dpolibromados%20(PBDEs)). Acesso em: 01 out. 2020.

MENTONE, P. F. Pulse vs. DC plating. **Metal Finishing**, [S.L.], v. 103, n. 6, p. 14-18, jun. 2005.

METAL FINISHING (Hackensack). **Guidebook and Directory Issue**. Nova Iorque: Elsevier Science Publishing Co., 1992. 90 v.

MONEZI, A. C.; VITORIANO, R. S.; STIPKOVIC, M. A. Soldagem branda por indução com adição de liga de estanho isenta de chumbo. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 8., 2007, Cusco. **Anais [...]**. Cusco: Pucp, 2007. p. 24-44. Disponível em: <http://congreso.pucp.edu.pe/cibim8/pdf/24/24-44.pdf>. Acesso em: 10 out. 2020.

NICKERSON, B.C., LIPNICKAS, E. Characterization of A Viable Non-Chromated Conversion Coating for Aluminum and its Alloys by Electrochemical and other Methods. **TriService Corrosion Conference Proceedings**, 2003.

OSERO, N. M. An overview of pulse plating. **Plating and Surface**, [S. L.], v. 73, n. 3, p. 20-22, mar. 1986.

PAGOTTO, Josias Falararo. **Métodos de proteção a corrosão de ligas metálicas**. 2013. 158 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2013.

PANOSSIAN, Z. **Manual corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. 2 v.

PANOSSIAN Z. Revestimentos metálicos para proteção contra corrosão. *In*: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CORROSÃO, 2006, Fortaleza. **Anais [...]**. São Paulo: ABRACO, 2006.

PINTO, D. L. M., DE FIGUEIREDO, I. S., BUENO, A. H. S. Avaliação da incidência de trincas e sua influência na resistência a corrosão de aços revestidos com diferentes espessuras de cromo. *In*: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 157, 2012, Salvador. **Anais [...]**. São Paulo: ABRACO, 2012.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2. ed. Houston: National Association Of Corrosion Engineers, 1974. Tradução de: James A. Franklin.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1988.

RAMÍREZ, A. H. **Influência dos íons brometo e cloreto sobre a resistência à corrosão por pite de diferentes aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos**. 2011. 149 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering**. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

REVIE, R. W. **Uhlig's corrosion handbook**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. Nova Iorque: McGraw-Hill Companies, Inc., 2000.

SANDENBERGH, R., BIERMANN, M., MOLTKE, T. V. Surface Analytical Characterization of Chromium Passivation on Tinplate. **Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers**, p. 143-148, 2006.

SILVA, D. de L.; CRUZ, P.; CHAVES, T. L. D.; VIANA, L. G.; VIEIRA, F. F. Processo de eletrólise em banhos galvânicos. In: CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA E ENSINO EM CIÊNCIAS, [S.I.], 2016, Campina Grande. **Anais [...]**. [S.L.]: Realize Editora, 2016.

SONG, Y. B.; CHIN, D. -T.; Current efficiency and polatization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. **Electrochimica Acta**. v. 48, p. 349-356, outubro, 2002.

TOMACHUK, C. R.; FREIRE, C. M. A. Alternativas ao cromo hexavalente, de baixo impacto ambiental, para eletrozincados e chapas de alumínio – Parte 1. **Tratamento de Superfície**, v. 23, n. 111, p. 38-43, jan/fev, 2002.

VASQUES, R.B. **Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono com revestimento nanocerâmico à base de zircônio**. Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo. 2016. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2016.

WOLFFENBUTTEL, Adriana Nunes. **Estudo da falta de adesão de eletrodepósitos de cromo sobre níquel**. 1992. 201 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1992.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

ZEMPULSKI, L. N; ZEMPULSKI, M. F. s. **Dossiê técnico: oxidação negra**. Curitiba: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2008.