

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

GREICY FREITAS BORGES

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE APLICAÇÃO DE UM REVESTIMENTO DE
CROMO DURO COM CATALISADOR ISENTO DE FLUORETOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO EM PEÇAS DE AÇO CARBONO**

CAXIAS DO SUL

2023

GREICY FREITAS BORGES

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE APLICAÇÃO DE UM REVESTIMENTO DE
CROMO DURO COM CATALISADOR ISENTO DE FLUORETOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO EM PEÇAS DE AÇO CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso II
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 do Prof. Dr. Marcelo Giovanela.

CAXIAS DO SUL

2023

GREICY FREITAS BORGES

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE APLICAÇÃO DE UM REVESTIMENTO DE
CROMO DURO COM CATALISADOR ISENTO DE FLUORETOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO EM PEÇAS DE AÇO CARBONO**

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

Aprovado em 5 de Dezembro de 2023.

Banca Examinadora

Orientador
Prof. Dr. Marcelo Giovanela
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Dr. Lílian Vanessa Rossa Beltrami
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Me. Luís Rafael Bonetto
Universidade de Caxias do Sul – UCS

AGRADECIMENTOS

À Deus que é meu guia e me conduz todos os dias com sua luz e graça.

À minha família, em especial aos meus pais Mara Rosane Borges e Valério Borges, minha irmã Bruna Borges e meu cunhado Luciano Rech por sempre acreditarem em mim e me incentivarem a buscar meus sonhos, me proporcionando todo o suporte e amor.

À minha sobrinha Sofia Rech, que trouxe a alegria necessária em todos os momentos.

A meu namorado Grégory Sebben, por me acompanhar nesta trajetória de forma tão especial, sendo meu companheiro em todos os momentos.

A meu amigo Vinícius Lago por compartilhar conhecimento e por toda ajuda na realização deste trabalho.

A meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Giovanela, por sua orientação sábia, expertise, paciência e apoio incansável.

À empresa Coventya Química por me fornecer a infraestrutura necessária para execução deste trabalho.

E por fim, a todos que participaram e contribuíram de alguma forma na minha graduação.

RESUMO

A eletrodeposição metálica, notadamente a de cromo duro, é uma técnica amplamente empregada e que tem por objetivo principal melhorar a resistência à corrosão de diversos materiais. Embora o banho de cromo duro contenha substâncias tóxicas e cancerígenas em sua composição, é crucial compreender esse processo dada à sua importância, especialmente em nível nacional. Dentro desse contexto, esse trabalho teve por objetivo avaliar um processo de eletrodeposição de cromo duro com a adição de um catalisador isento de fluoretos, que atualmente é o mais utilizado para obtenção de uma maior eficiência de corrente, sem ataque ao substrato. Para tanto, o processo foi realizado em peças de aço carbono SAE 1045, sem adição (condição 0) e com três concentrações diferentes de um catalisador isento de fluoretos (30, 50 e 80 mL/L, representando as condições 1, 2 e 3). Análises de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) foram realizadas para avaliar a morfologia dos revestimentos e dos produtos de corrosão formados após o ensaio de névoa salina. De modo geral, os resultados revelaram que as peças revestidas com cromo duro nas condições 1, 2 e 3 apresentaram depósitos microfissurados, enquanto aquelas da condição 0 apresentaram apenas algumas falhas localizadas. No que se refere às análises de EDX, os mapas de composição evidenciaram uma maior exposição do material base nas condições com catalisador, possivelmente devido a microfissuras mais profundas. Além disso, as imagens obtidas por microscopia ótica mostraram que as microfissuras se encontram preenchidas por produtos de corrosão, sugerindo que as mesmas possam ter atuado como canais para a corrosão. Em relação aos ensaios de névoa salina e em câmara úmida, a adição de catalisador não proporcionou ganhos significativos em termos de revestimento, e conseqüentemente de proteção, uma vez que as peças apresentaram uma menor resistência à corrosão. Essa constatação foi igualmente evidenciada por meio dos dados obtidos a partir das curvas de polarização, que mostraram que o catalisador não proporcionou melhorias nessa propriedade. Com base nos parâmetros operacionais aplicados neste estudo, a adição do catalisador isento de fluoretos não apresentou resultados satisfatórios, indicando uma menor resistência à corrosão do revestimento, quando comparado à condição sem catalisador. Nesse sentido, torna-se imprescindível conduzir investigações mais abrangentes, não apenas para validar essas constatações, mas também para aprimorar as condições empregadas na implementação deste trabalho.

Palavras-chave: corrosão, revestimentos metálicos, microfissuras, cromo duro, catalisador isento de fluoretos.

ABSTRACT

Metallic electrodeposition, particularly in the case of hard chrome, is a widely employed technique with the primary objective of enhancing the corrosion resistance of various materials. Despite the presence of toxic and carcinogenic substances in the hard chrome bath composition, understanding this process is crucial due to its significance, especially at the national level. Within this context, this study aimed to evaluate a hard chrome electrodeposition process with the addition of a fluoride-free catalyst, which is currently the most used for achieving higher current efficiency without substrate attack. For this purpose, the process was conducted on SAE 1045 carbon steel parts, without addition (condition 0) and with three different concentrations of a fluoride-free catalyst (30, 50, and 80 mL/L, representing conditions 1, 2, and 3). Field emission gun scanning electron microscopy with (SEM/FE) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses were performed to assess the morphology of the coatings and corrosion products formed after the salt spray test. Overall, the results revealed that parts coated with hard chrome under conditions 1, 2, and 3 exhibited microcracked deposits, while those in condition 0 showed only localized faults. Regarding the EDX analyses, the composition maps highlighted a greater exposure of the base material in the catalyst conditions, possibly due to deeper microcracks. Furthermore, optical microscopy images showed that the microcracks were filled with corrosion products, suggesting that they may have acted as channels for corrosion. In terms of salt spray and wet chamber tests, the addition of the catalyst did not provide significant gains in coating and, consequently, protection, as the parts exhibited lower corrosion resistance. This finding was equally evidenced through the data obtained from polarization curves, which showed that the catalyst did not improve this property. Based on the operational parameters applied in this study, the addition of the fluoride-free catalyst did not yield satisfactory results, indicating lower corrosion resistance of the coating compared to the condition without the catalyst. In this regard, it is essential to conduct more comprehensive investigations not only to validate these findings but also to refine the conditions employed in the implementation of this study.

Keywords: corrosion, metallic coatings, microcracks, hard chrome, fluoride-free catalyst.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1– Mecanismo de corrosão eletroquímica | 17 |
| Figura 2 – Representação esquemática da corrosão uniforme e não uniforme | 19 |
| Figura 3 – Representação esquemática da corrosão por pites..... | 20 |
| Figura 4 – Representação do mecanismo da corrosão galvânica | 21 |
| Figura 5 – Representação da corrosão em revestimentos catódicos e anódicos..... | 22 |
| Figura 6 – Representação esquemática do processo de eletrodeposição | 24 |
| Figura 7 – Fluxograma de revestimento de metais por eletrodeposição | 29 |
| Figura 8 – Representação de peças industriais revestidas com processo de cromo duro | 31 |
| Figura 9 – Comparação entre as velocidades de deposição das gerações de cromo duro | 32 |
| Figura 10 – Comparação da densidade de microfissuras em depósito de cromo duro convencional e cromo duro com catalisador isento de fluoretos..... | 33 |
| Figura 11 – Fluxograma da sequência operacional no processo de cromo duro | 35 |
| Figura 12 – Dimensões dos corpos de provas de aço | 38 |
| Figura 13 – Fluxograma com as etapas de pré-tratamento dos corpos de prova..... | 39 |
| Figura 14 – Estrutura utilizada para a eletrodeposição de cromo duro..... | 42 |
| Figura 15 – Registro fotográfico dos depósitos nas condições 0 e 1 utilizando os parâmetros sugeridos pelo fornecedor..... | 48 |
| Figura 16 - Relação entre o aspecto visual do banho e os parâmetros densidade de corrente e temperatura..... | 49 |
| Figura 17 – Registro fotográfico dos revestimentos nas condições 0 e 1 com os parâmetros determinados experimentalmente para a aplicação em escala laboratorial | 51 |
| Figura 18 – Registro fotográfico dos revestimentos em todas as condições com os parâmetros determinados experimentalmente para a aplicação em escala laboratorial | 52 |
| Figura 19 – Registro fotográfico do corpo de prova, evidenciando a localização dos pontos medidos no revestimento de cromo duro | 52 |
| Figura 20 – Micrografias de MEV-FEG dos corpos de prova revestidos de cromo duro isento de fluoretos nas condições 0, 1, 2 e 3..... | 55 |

| | |
|---|----|
| Figura 21 – Análises de EDX do revestimento de cromo duro isento de fluoretos nas condições 0, 1, 2 e 3 | 58 |
| Figura 22 – Resultados dos ensaios de salt spray de corpos de prova revestidos com cromo duro isento de fluoretos nas condições 0 e 1 | 60 |
| Figura 23 – Resultados dos ensaios de salt spray de corpos de prova revestidos com cromo duro isento de fluoretos nas condições 2 e 3..... | 61 |
| Figura 24 – Imagens de microscopia óptica dos revestimentos de cromo duro isento de fluoretos nas condições 1, 2 e 3, após os ensaios de salt spray | 64 |
| Figura 25 – Micrografias de MEV-FEG dos corpos de prova revestidos de cromo duro isento de fluoretos nas condições 1, 2 e 3, após os ensaios de salt spray..... | 66 |
| Figura 26 – Análises de EDX do revestimento de cromo duro isento de fluoretos nas condições 1, 2 e 3, após os ensaios de salt spray..... | 67 |
| Figura 27 – Resultados dos ensaios de câmara úmida dos corpos de prova revestidos com cromo duro isento de fluoretos para todas as condições aplicadas..... | 69 |
| Figura 28 – Curvas de polarização utilizando NaCl 3,5% (m/V) para os corpos de prova em todas as condições de aplicação de cromo duro | 71 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Valores usuais de eficiência de corrente catódica para banhos comerciais usuais | 27 |
| Tabela 2 – Características do processo de cromo decorativo e cromo duro | 30 |
| Tabela 3 – Parâmetros de controle para o processo de cromo duro | 34 |
| Tabela 4 – Parâmetros operacionais do processo de cromo duro..... | 34 |
| Tabela 5 – Composição do aço SAE 1045 | 37 |
| Tabela 6 – Parâmetros operacionais do desengraxe químico | 40 |
| Tabela 7 – Parâmetros operacionais da decapagem ácida | 40 |
| Tabela 8 – Parâmetros operacionais do ataque anódico..... | 41 |
| Tabela 9 – Parâmetros operacionais para a eletrodeposição de cromo duro..... | 42 |
| Tabela 10 – Teores de catalisador adicionados na solução eletrolítica de cromo duro | 43 |
| Tabela 11 – Parâmetros operacionais determinados experimentalmente para a aplicação do revestimento de cromo duro isento de fluoretos em escala laboratorial | 51 |
| Tabela 12 – Medições da espessura de camada do revestimento de cromo duro isento de fluoretos nas condições 0, 1, 2 e 3..... | 53 |
| Tabela 13 – Valores de densidade de corrente e potencial de corrosão para todas as condições de revestimento de cromo duro aplicadas | 72 |

LISTA DE SIGLAS, ABREVIACOES E SÍMBOLOS

| | |
|------|---|
| ABC | Associação Brasileira de Corrosão |
| ASM | <i>American Society for Metals</i> |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| A | Ampres |
| cm | Centímetro |
| EDX | <i>Energy Dispersive X-Ray</i> |
| FEG | <i>Field Emission Gun</i> |
| g | Grama |
| C | Graus Celsius |
| HV | <i>Hardness Vickers</i> |
| ISO | <i>International Organization for Standardization</i> |
| L | Litro |
| m | massa |
| µm | Micrmetro |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| mL | Mililitro |
| min | Minutos |
| NBR | Norma Brasileira |
| % | Porcentagem |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| s | Segundos |
| SAE | <i>Society of Automotive Engineers</i> |
| V | Volt |
| v | Volume |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 OBJETIVOS GERAIS..... | 14 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 14 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO | 16 |
| 2.1 CORROSÃO | 16 |
| 2.1.1 Corrosão generalizada | 18 |
| 2.1.2 Corrosão por pite | 19 |
| 2.1.3 Corrosão galvânica | 20 |
| 2.2 REVESTIMENTOS METÁLICOS..... | 21 |
| 2.2.1 Eletrodeposição | 23 |
| 2.2.2 Processo com ânodo solúvel | 24 |
| 2.2.3 Processo com ânodo insolúvel | 24 |
| 2.2.4 Densidade e eficiência de corrente | 25 |
| 2.2.5 Pré-tratamento | 27 |
| 2.3 CROMO..... | 29 |
| 2.3.1 Cromo duro | 30 |
| 2.3.2 Cromo duro com catalisadores isentos de fluoretos | 32 |
| 2.3.3 Parâmetros de processo da eletrodeposição de cromo duro | 34 |
| 2.3.4 Sequência operacional no processo de cromo duro | 35 |
| 2.3.5 Parâmetros que influenciam na eletrodeposição de cromo duro e no revestimento gerado | 36 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 37 |
| 3.1 MATERIAIS | 37 |
| 3.1.1 Preparação dos corpos de prova | 37 |
| 3.2 MÉTODOS | 38 |
| 3.2.1 Pré-tratamento dos corpos de prova | 38 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.1.1 Desengraxe | 39 |
| 3.2.1.2 Decapagem | 40 |
| 3.2.1.3 Ataque anódico | 41 |
| 3.2.2 Eletrodeposição de cromo duro | 41 |
| 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO DE CROMO DURO | 44 |
| 3.3.1 Determinação da espessura da camada de cromo duro | 44 |
| 3.3.2 Ensaios morfológicos | 45 |
| 3.3.3 Ensaios de resistência à corrosão | 46 |
| 3.3.4 Ensaio eletroquímico | 46 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 4.1 ELETRODEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO DE CROMO DURO COM CATALISADOR ISENTO DE FLUORETOS..... | 47 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE CROMO DURO ISENTO DE FLUORETOS | 52 |
| 4.2.1 Espessura de camada de cromo duro | 52 |
| 4.2.2 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X (EDX) | 54 |
| 4.3 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO REVESTIMENTO DE CROMO DURO ISENTO DE FLUORETOS | 59 |
| 4.3.1 Ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina (<i>salt spray</i>) | 59 |
| 4.3.2 Ensaio de resistência a corrosão através de câmara úmida | 68 |
| 4.3.3 Ensaio eletroquímico - curvas de polarização | 70 |
| 5. CONCLUSÃO | 73 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 75 |
| REFERÊNCIAS | 76 |
| ANEXO 1..... | 80 |

1 INTRODUÇÃO

Em um mercado cada vez mais competitivo, o aprimoramento das tecnologias e a busca por excelência na qualidade são fundamentais, priorizando não apenas o produto final, mas também o controle de recursos em todas as etapas de produção.

Considerando-se esses aspectos, os processos corrosivos apresentam-se como um grande problema no que diz respeito à produção de materiais e gastos de recursos. Segundo a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO, 2019), estima-se que os danos causados pela corrosão no país sejam cerca de 3–4% do seu produto interno bruto.

A perda de material por processos corrosivos impacta na utilização de recursos, como água e energia, devido à necessidade de produção de novos materiais para substituir os que foram deteriorados (ROBERGE, 1999). Dessa forma, o tratamento superficial torna-se indispensável, uma vez que confere propriedades importantes ao material, além de melhor desempenho, inclusive em relação aos processos de corrosão.

Atualmente, a definição mais aceita a respeito da corrosão é a que a descreve como a deterioração da superfície metálica por ação do ambiente, resultando em mudanças desvantajosas nas características do material e prejudicando o seu uso. A ação do ambiente pode ter origem química ou eletroquímica e contar com agravantes mecânicos ou não, se tratando normalmente de um processo espontâneo (GENTIL, 2022).

O melhoramento da resistência à corrosão em materiais tem sido uma das principais justificativas para a utilização de revestimentos metálicos e não-metálicos, onde a seleção ocorre a partir da utilização do material que se deseja revestir, assim como de sua funcionalidade.

Dentro desse contexto, tem-se o processo de cromo duro como grande aliado no aumento da resistência à corrosão. Além disso, outras características importantes desse revestimento podem ser citadas, como a elevada dureza, a elevada velocidade de deposição, a possibilidade de operação em temperaturas altas, a resistência à abrasão e a boa condição de nivelamento.

O cromo duro é depositado eletroliticamente por meio do transporte do metal na forma iônica em operação catódica. Trata-se de um revestimento nobre, ou seja, que possui taxas de corrosão menores que as do substrato. Esse processo

geralmente acontece em meio a uma solução salina de ácido crômico e em condições definidas de tempo de aplicação, densidade de corrente e outros parâmetros do banho, como concentração e temperatura (PADILHA, 2004; RAMANATHAN, 1988).

Um dos principais componentes que exerce influência no revestimento de cromo duro formado é o catalisador presente em solução, sendo determinante na obtenção de alguns atributos, como a própria resistência à corrosão. Dentro dessa categoria de catalisadores, destacam-se aqueles isentos de fluoretos e que foram desenvolvidos por meio da pesquisa de substâncias que otimizassem a eficiência de corrente sem comprometer a integridade do substrato durante o processo de eletrodeposição. Essas opções revelam-se especialmente vantajosas em comparação aos catalisadores fluoretados, uma vez que não apresentam propensão a atacar o substrato.

Sabe-se que o ácido crômico utilizado na solução salina de cromo duro hexavalente é considerado tóxico ao meio ambiente e cancerígeno; porém, mesmo conhecendo seus malefícios, é importante estudar esse processo, devido à demanda das indústrias brasileiras que ainda utilizam cromo duro.

Considerando todos esses aspectos, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o processo de eletrodeposição de cromo duro na ausência e na presença de catalisador isento de fluoretos, bem como as características físicas e morfológicas do revestimento, em peças de aço carbono.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o desempenho de corpos de prova de aço revestidos com cromo duro, contendo diferentes teores de catalisador isento de fluoretos, em relação à resistência à corrosão.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral desse trabalho fosse alcançado delinearam-se os seguintes objetivos específicos:

- a) determinar a condição ideal de aplicação do revestimento de cromo duro, considerando a estrutura e os corpos de prova utilizados, variando parâmetros como a densidade de corrente;

- b) estimar a espessura dos revestimentos de cromo duro por fluorescência de raios X;
- c) analisar a morfologia e a composição da superfície dos corpos de prova, após a aplicação de cromo duro, por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo de alta resolução (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX);
- d) avaliar a resistência à corrosão dos corpos de provas revestidos com cromo duro em câmara de névoa salina e a partir de curvas de polarização potencioestáticas;
- e) avaliar a resistência dos revestimentos de cromo duro em meios agressivos úmidos e quentes com ensaios de câmara úmida;
- f) analisar os produtos de corrosão por meio das técnicas de microscopia óptica, MEV-FEG e EDX.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CORROSÃO

A corrosão é atualmente definida como a deterioração de uma superfície, geralmente metálica, por agentes químicos ou eletrolíticos. O processo de deterioração dessa superfície, oriundo da interação material/ambiente, causa variações negativas, tais como desgaste e alterações químicas ou estruturais, resultando na inutilização do material (GENTIL, 2022; REVIE, 2011).

Apesar de nem sempre a corrosão apresentar-se como um fenômeno indesejável, como no caso de componentes de alumínio (onde a corrosão não resulta obrigatoriamente na inutilização do material), essa definição é adequada para boa parte dos casos, podendo ser utilizada para traduzir o processo destrutivo que causa em vários setores industriais (PANOSSIAN, 1993).

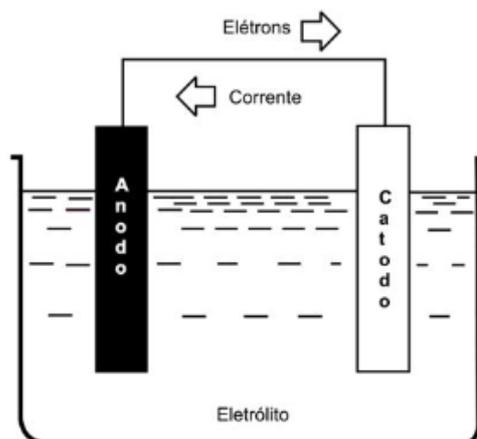
Podem-se definir como principais razões para o entendimento da corrosão a economia, a segurança e a conservação. O impacto econômico gerado pela corrosão destrutiva é elevado, implicando na perda de materiais e na necessidade de substituição. O processo de corrosão também pode comprometer a segurança de equipamentos operacionais, causando risco ao homem e propiciando o acontecimento de catástrofes. Por fim, a perda de materiais por processos corrosivos afeta também a conservação de recursos, uma vez que há desperdício de energia, água e esforço humano para a produção de novos materiais (ROBERGE, 1999; REVIE, 2011).

Como foi mencionado anteriormente, os processos de corrosão são vistos como reações químicas ou eletrolíticas que acontecem na superfície que limita metal e ambiente. Levando em consideração que todas as reações químicas que envolvem o recebimento ou a doação de elétrons são de oxirredução, pode-se afirmar que os processos de corrosão são reações de oxidação dos metais envolvidos. O metal atua como agente redutor (doando elétrons), enquanto a substância oxidante, existente no ambiente, recebe os elétrons doados (GENTIL, 2022).

O mecanismo químico conta com reações diretas entre o material metálico e o ambiente, sem a existência de corrente elétrica; já no mecanismo eletroquímico, as reações químicas envolvem transferência de elétrons por meio de um eletrólito. O mecanismo eletroquímico de corrosão ocorre em três etapas principais, sendo a passagem de íons à solução, o deslocamento de elétrons das regiões anódicas para

as catódicas, e o recebimento de elétrons dessa área catódica. A Figura 1 representa, de maneira simplificada, o mecanismo de corrosão eletroquímica.

Figura 1– Mecanismo de corrosão eletroquímica



Fonte: NUNES, 2007.

O processo de oxirredução do mecanismo eletroquímico pode ser descrito pelas Equações (1) e (2) (GENTIL, 2022):



onde,

M = representa um metal qualquer;

M^{n+} = representa o cátion do metal;

ne^{-} = representa o número de elétrons cedidos para que ocorra a redução do íon metálico;

nOH^{-} = representa os íons hidroxila na reação;

$M(OH)_n$ = representa o hidróxido do metal formado como produto da reação.

A corrosão pode manifestar-se de várias maneiras, sendo algumas delas facilmente reconhecíveis, enquanto outras demandam uma observação mais sutil para sua identificação. As soluções atreladas a este problema, em termos de proteção dos materiais, dependem muito da identificação do mecanismo de corrosão e também de seu tipo. É possível classificar os tipos de corrosão em oito categorias principais, sendo elas: corrosão generalizada, por pite, por frestas, galvânica, por erosão,

intergranular, por lixiviação seletiva e sob tensão. Essa classificação abrange corrosões possíveis de serem identificadas através de inspeção visual simples, como é o caso dos quatro primeiros tipos e corrosões que necessitam de uma inspeção mais minuciosa, como o caso das demais (PESTANA, 2018). Considerando o mecanismo de natureza eletroquímica, visto na maior parte dos casos de corrosão metálica, a classificação adotada neste trabalho levará em consideração a maneira de ocorrência da corrosão, abordando corrosão generalizada, por pite e galvânica que afetam o revestimento de cromo duro e o substrato de aço com maior frequência.

2.1.1 Corrosão generalizada

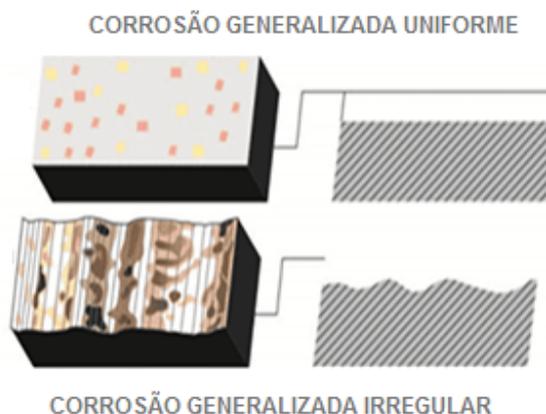
A corrosão generalizada, como o próprio nome sugere, é um tipo de corrosão eletroquímica que ocorre em toda a superfície do metal exposto, resultando frequentemente em um depósito ou uma incrustação. Avaliando por uma perspectiva microscópica, as reações de oxidação presentes nesse tipo de corrosão acontecem de maneira aleatória por toda a superfície (CALLISTER e RETHWISCH, 2020).

Na corrosão generalizada, o ataque causa uma diminuição na espessura de maneira praticamente uniforme, afinando o material e comprometendo sua utilização. Apesar de se referir a um tipo de corrosão responsável pela deterioração da maioria dos metais, ela não representa um grande problema, uma vez que, por se tratar de um ataque em toda a superfície, a sua identificação é facilitada, não necessitando de grandes avaliações e possibilitando prever esse comportamento (PANOSSIAN, 1993; PESTANA, 2018).

Dentre os exemplos de corrosão generalizada, pode-se citar zinco e ferro em soluções ácidas, alumínio em soluções alcalinas, corrosão atmosférica do cobre, aço carbono e aço aclimável. A corrosão generalizada é também chamada de corrosão uniforme por muitos autores; porém, existem divergências nesse contexto justamente por nem sempre a corrosão generalizada ocorrer de maneira uniforme, podendo apresentar rugosidades na superfície corroída (PANOSSIAN, 1993).

A Figura 2 ilustra uma representação esquemática de como ocorre a corrosão generalizada uniforme e não uniforme, evidenciando as rugosidades nas superfícies.

Figura 2 – Representação esquemática da corrosão uniforme e não uniforme



Fonte: adaptado de Alves (2019).

2.1.2 Corrosão por pite

Uma forma localizada de corrosão é a por pite ou puntiforme. Nesse tipo de corrosão, alguns pontos são distribuídos de forma aleatória, não sendo encontrados em toda a superfície do material. Existe perda de massa, porém, não de maneira uniforme, e a cavidade presente nos pites possui profundidade maior que seu diâmetro, podendo atravessar da parte superior a inferior do material, praticamente em direção vertical (AMARAL, 2011).

As velocidades de corrosão são maiores quando comparadas às de corrosão generalizada, danificando os materiais de maneira muito mais rápida e, por se tratar de um ataque de difícil identificação, causando a inutilização de forma silenciosa, onde só é possível identificar a deterioração após a falha (CALLISTER e RETHWISCH, 2020; AMARAL, 2011).

A oxidação ocorre no interior dos próprios pites, ocasionando a redução na superfície. Os pites podem variar em quantidade, podendo também estar ou não preenchidos com produtos de corrosão. A corrosão por pites é iniciada geralmente em regiões onde existe um aumento das taxas de corrosão, sendo por inclusões, heterogeneidades composicionais ou estruturais presentes na superfície metálica (SMITH e HASHEMI, 2012).

O mecanismo de ataque por pites ocorre principalmente em metais que possuem películas protetoras/revestimentos e que são expostos a meios carregados de ânions agressivos como cloretos, sulfatos e percloratos. Esses íons, quando em

contato com o metal, são capazes de penetrar a camada de passivação e dar início à corrosão (AMARAL, 2011; PAGOTTO, 2013).

A Figura 3 mostra uma representação esquemática da ocorrência de corrosão por pite em uma placa metálica.

Figura 3 – Representação esquemática da corrosão por pites



Fonte: adaptado de Alves (2019).

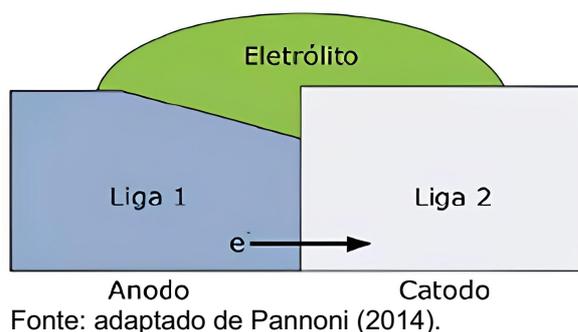
2.1.3 Corrosão galvânica

A ocorrência da corrosão galvânica se dá quando dois metais ou ligas metálicas que possuem diferenças nas suas composições são ligados eletricamente em meio a um eletrólito. Na interação entre os metais existe transferência de elétrons e o que for menos nobre sofrerá corrosão, enquanto o outro metal, mais nobre, funcionará como cátodo, ficando protegido (CALLISTER e RETHWISCH, 2020).

Uma das características da corrosão galvânica é a presença de corrosão localizada, resultando em perfurações na superfície do material metálico que atua como ânodo. Os materiais com potenciais elétricos diferentes em contato apresentam processos de corrosão distintos em relação à condição deles isolados, onde o metal que atua como ânodo terá uma corrosão muito mais intensa do que a que ocorre com ele isolado, considerando o mesmo ambiente, e o metal que funciona como cátodo terá uma corrosão muito menor do que a que ocorre quando está isolado, considerando também o mesmo ambiente (GENTIL, 2022).

A Figura 4 mostra uma representação esquemática do mecanismo de corrosão galvânica, utilizando duas ligas e um eletrólito.

Figura 4 – Representação do mecanismo da corrosão galvânica



2.2 REVESTIMENTOS METÁLICOS

Os danos causados por processos corrosivos são indiscutíveis, alterando as características do material e na maior parte dos casos, deteriorando-o. Dessa forma, conhecer os métodos de proteção contra corrosão torna-se muito importante.

O controle da corrosão é dado quando a taxa de corrosão tem sua velocidade diminuída ou estabilizada quando exposto ao ambiente. No que se refere à proteção contra corrosão existem dois fenômenos de extrema relevância, sendo eles a polarização e a passivação (NUNES, 2007).

O fenômeno de polarização está relacionado à alteração de um potencial de um eletrodo, diminuindo as correntes catódicas/anódicas e conseqüentemente a velocidade da corrosão. A passivação, por outro lado, está associada à alteração do potencial de eletrodo diminuindo a atividade, devido à criação de uma película de produto de corrosão protetora. Esses dois fenômenos podem ser ativados de maneira mais efetiva, a partir da utilização de inibidores, de revestimentos, proteção catódica, proteção anódica e alteração no ambiente corrosivo (NUNES, 2007).

Os revestimentos são películas interpostas entre o substrato e o meio corrosivo com a finalidade de atuar como uma barreira, podendo ser metálicos, não metálicos inorgânicos ou orgânicos. No caso dos revestimentos metálicos, como o próprio nome sugere, a película interposta é metálica e além da proteção contra a corrosão, pode proporcionar a alteração de propriedades físicas e mecânicas do substrato, trazendo em alguns casos até um aspecto visual mais decorativo (ABRACO, 2020; RAMANATHAN, 1988).

O período de proteção fornecido por um revestimento metálico será diretamente proporcional ao tempo que ele consegue evitar que o meio corrosivo

chegue à superfície do substrato, sendo de extrema importância que haja coesão e adesão entre a interface película/substrato, assim como boa espessura (ABRACO, 2020).

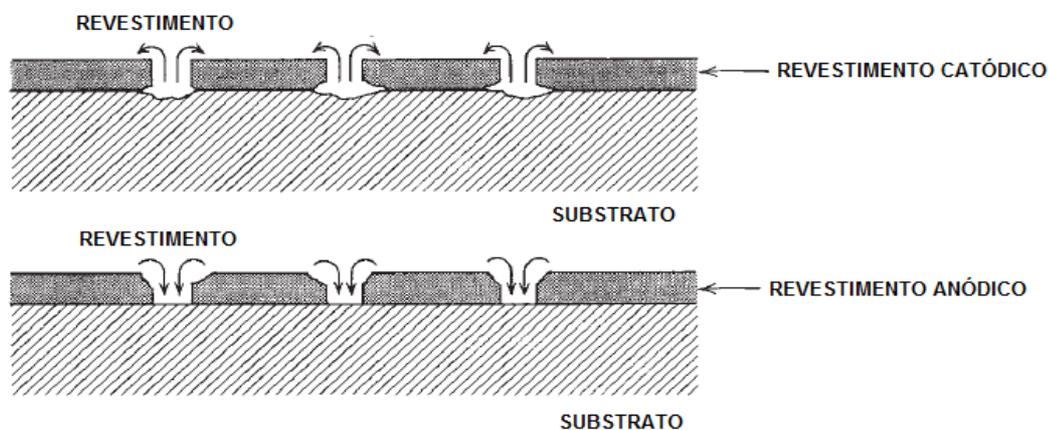
Em relação aos revestimentos metálicos, todos apresentarão depósitos porosos em algum grau. Sendo assim, a ideia de que é possível formar uma barreira sem defeitos, a partir desses revestimentos, é utópica. Do ponto de vista da corrosão, é possível classificar os revestimentos metálicos de duas formas: revestimentos nobres e revestimentos de sacrifício (REVIE, 2008).

Os revestimentos nobres, ou revestimentos catódicos como são conhecidos, atuam apenas como barreira e apresentam comportamento mais nobre que o substrato. Desta maneira, as taxas de corrosão elevadas acontecem no próprio substrato. Nesse tipo de revestimento, evitar discontinuidades e garantir uma espessura adequada é de extrema importância, já que onde houver falhas ou baixas espessuras será o caminho preferencial para o mecanismo de corrosão (REVIE, 2008).

Em contrapartida, os revestimentos de sacrifício, ou revestimentos anódicos, além de proporcionarem a proteção por barreira, também trazem proteção anódica, onde por serem menos nobres que o substrato, são atingidos pela corrosão antes que ela possa chegar ao material base (REVIE, 2008).

A Figura 5 mostra uma representação esquemática de revestimentos catódicos e anódicos, exemplificando onde ocorre a corrosão em ambas as condições.

Figura 5 – Representação da corrosão em revestimentos catódicos e anódicos



Fonte: adaptado de Revie (2008).

No que se refere à escolha do metal que será utilizado no revestimento metálico, é importante levar em consideração alguns fatores, tais como a resistência à corrosão, sua compatibilidade com o substrato, o efeito nas propriedades físicas e mecânicas do substrato, o processo de aplicação do revestimento, além dos custos (RAMANATHAN, 1988).

Os revestimentos metálicos mais usuais na proteção à corrosão são os de alumínio, zinco e cádmio (no caso dos revestimentos anódicos); e de cobre, níquel e cromo (no caso dos revestimentos catódicos), sendo aplicados principalmente em substratos de aço (PANOSSIAN, 1993).

A aplicação do revestimento metálico também pode ser realizada por diferentes processos; entretanto, os mais utilizados são cladização, imersão a quente, metalização, cementação, deposição em fase gasosa, redução química e eletrodeposição (OLIVEIRA, 2012).

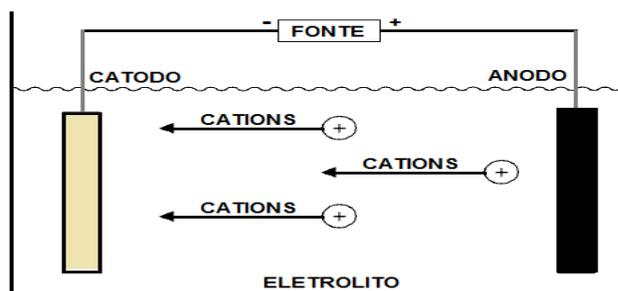
2.2.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição é fundamentada nos princípios das reações eletroquímicas e se dá a partir da transferência de elétrons. A finalidade dos processos de eletrodeposição está relacionada com a deposição de camadas metálicas aderentes a um substrato, fornecendo o mecanismo de barreira e proporcionando propriedades diferentes das quais inicialmente o substrato apresentava. Os substratos normalmente são metálicos; porém, é possível efetuar o processo de eletrodeposição em substratos não metálicos (BARBOSA, 2021).

O princípio fundamental da eletrodeposição de um metal se dá a partir de sua imersão em uma solução eletrolítica, geralmente aquosa, constituída do sal do material a ser depositado e em condições específicas. O substrato que receberá o revestimento é chamado de cátodo e o material que será utilizado para revestir é chamado de ânodo. Nessa etapa, com a passagem de corrente, existe um excesso de íons carregados positivamente na solução que são atraídos pelo cátodo com carga negativa, ocasionando a redução e formando um revestimento aderente (KANANI, 2004; BARBOSA, 2021).

A Figura 6 apresenta uma representação esquemática do processo de eletrodeposição. Nesse processo, existe a possibilidade de utilização de dois tipos de ânodos, sendo eles o ânodo solúvel e o ânodo insolúvel (PANOSSIAN, 1993).

Figura 6 – Representação esquemática do processo de eletrodeposição



Fonte: o autor, 2023.

2.2.2 Processo com ânodo solúvel

O ânodo solúvel é o mais frequente, sendo constituído da mesma espécie do material o qual se deseja depositar. Nesse caso, ocorre a dissolução do ânodo, permitindo a reposição dos íons já consumidos no processo de deposição de forma espontânea (PANOSSIAN, 1993).

As Equações (3) e (4) apresentam as reações que ocorrem no cátodo e no ânodo, respectivamente, exemplificando a compensação de íons, onde os que foram consumidos no cátodo são gerados através da dissolução do ânodo (GENTIL, 2022).



Considerando a teoria, a eletrodeposição com ânodo solúvel atuaria de forma contínua, onde todos os íons consumidos seriam repostos; entretanto, na prática, existe a necessidade de ajustes periódicos, uma vez que as eficiências catódica e anódica não são iguais, ocorrendo perdas por arraste do eletrólito nas etapas (PANOSSIAN, 1993).

2.2.3 Processo com ânodo insolúvel

O ânodo insolúvel é constituído por um metal inerte, não podendo ser dissolvido na solução eletrolítica e não exercendo a reposição de íons. A reação presente no ânodo é de evolução de gás oxigênio, devido à oxidação da água, e nesse caso é

necessário correções de sais do metal na solução para compensar os íons reduzidos (PANOSSIAN, 1993).

As Equações (5) e (6) apresentam as reações que ocorrem no cátodo e no ânodo, respectivamente, exemplificando a evolução de gás oxigênio e demonstrando que não existe a compensação de íons (GENTIL, 2022).



O ideal é, sempre que possível, utilizar ânodos solúveis, uma vez que eles facilitam o processo, diminuindo a necessidade de ajustes com tanta frequência. Todavia, existem alguns casos em que a eficiência da corrente catódica é muito baixa, o que resultaria em uma corrente anódica muito alta e em uma reposição de íons maior que a necessária, concentrando de forma exagerada a solução eletrolítica e tornando o processo de eletrodeposição impossível (PANOSSIAN, 1993).

2.2.4 Densidade e eficiência de corrente

A razão entre a área anódica ou catódica e a corrente elétrica fornecida para o sistema é chamada de densidade de corrente. Considerando um processo de eletrodeposição com corrente externa I , obtêm-se as densidades de corrente através das Equações (7) e (8) (PANOSSIAN, 1993):

$$i_c = I/A_c \quad (7)$$

$$i_a = I/A_a \quad (8)$$

onde,

i_c = densidade de corrente catódica (em A/dm²);

A_c = área do cátodo (em dm²);

i_a = densidade de corrente anódica (em A/dm²);

A_a = área do ânodo (em dm²);

I = é a corrente fornecida para o sistema (em A).

Na eletrodeposição, as definições de densidade de corrente levam em consideração o tipo de banho que será utilizado, assim como suas condições

operacionais. Valores de densidade de corrente superiores ou inferiores à faixa especificada resultam em defeitos nos revestimentos formados, podendo afetar desde sua morfologia, até o seu aspecto visual (MARTINS, 2009).

Um grande problema na eletrodeposição é a distribuição da corrente ao longo da superfície do material, onde em muitos casos, acaba não sendo uniforme. Esse problema é mais comum no processo de eletrodeposição em peças com geometrias mais complexas, devendo utilizar-se faixas de valores intermediárias nessas situações. Caso não seja observada cuidadosamente a geometria da peça que receberá o depósito e a densidade de corrente utilizada, haverá regiões onde a qualidade da camada depositada será satisfatória e outras regiões onde não será satisfatória (MARTINS, 2009).

A eficiência de corrente torna-se uma análise importante no processo de eletrodeposição, sendo a etapa que controla o tempo necessário para deposição do revestimento. Pode-se estabelecer a eficiência de corrente como a razão entre a corrente efetivamente usada no processo de eletrodeposição e a fornecida pelo sistema. As Equações (9) e (10) representam a eficiência de corrente catódica e anódica, respectivamente (PANOSSIAN, 1993):

$$e_c = I_{Me}/I \quad (9)$$

$$e_a = I'_{Me}/I \quad (10)$$

onde,

e_c = eficiência de corrente catódica (em A);

e_a = eficiência de corrente anódica (em A);

I_{Me} = é a corrente efetivamente usada na redução dos íons metálicos (em A);

I'_{Me} = é a corrente efetivamente usada na oxidação dos íons metálicos (em A);

I = é a corrente fornecida pelo sistema (em A).

Partindo-se desses conceitos, um banho com eficiência catódica de 90%, por exemplo, é capaz de utilizar essa porcentagem de corrente elétrica para deposição efetiva do metal e os outros 10% corresponderão a perdas decorrentes da redução de outras espécies, como o hidrogênio (MARTINS, 2009).

De maneira geral, a eficiência da corrente catódica está associada ao hidrogênio reduzido, variando de acordo com a quantidade dessa espécie. Os

parâmetros como composição do banho, temperatura, e densidade de corrente têm influência nesses processos de redução (MARTINS, 2009).

A Tabela 1 apresenta as eficiências de corrente catódica para banhos comerciais usuais (PANOSSIAN, 1993).

Tabela 1 – Valores usuais de eficiência de corrente catódica para banhos comerciais usuais

| 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 |

Fonte: adaptado de Panossian (1993).

2.2.5 Pré-tratamento

A eletrodeposição é uma etapa fundamental para a formação dos revestimentos metálicos; porém, para que se obtenham bons resultados no depósito, é de extrema importância o processo de pré-tratamento dos substratos que serão revestidos.

O pré-tratamento é responsável por preparar a superfície para receber o revestimento, sendo nessa etapa realizada a limpeza da superfície e eliminação dos contaminantes que influenciam diretamente na aderência do depósito. A falta de um pré-tratamento adequado pode causar, além da perda considerável de aderência, defeitos no revestimento aplicado, como crateras e porosidades que diminuem sua durabilidade (GENTIL, 2011).

As principais impurezas que devem ser eliminadas na etapa de pré-tratamento são as substâncias oleosas, semissólidas, sólidas, produtos de corrosão e óxidos. A remoção dessas impurezas é realizada geralmente por meio da limpeza com solventes, limpeza por ação mecânica ou limpeza química, onde a escolha será realizada avaliando-se principalmente o grau de sujidade do material a ser tratado, os equipamentos disponíveis e os custos (GENTIL, 2011).

A remoção de óleos, óxidos e outras impurezas orgânicas pode ser realizada em uma mesma etapa. Usualmente, utilizam-se etapas complementares, iniciando-se com um desengraxe e, após isso, partindo-se para uma decapagem. Em algumas situações, a utilização de apenas um desengraxante químico não é suficiente, exigindo uma etapa de desengraxe eletrolítico adicional para que seja possível a limpeza (MARTINS, 2009).

O desengraxe químico é realizado através da utilização de soluções alcalinas, a fim de auxiliar na remoção de óleos e graxas por meio do deslocamento na superfície do material ou emulsificando a sujidade presente. Esse tipo de desengraxante também pode reagir diretamente com a sujidade e, conseqüentemente, formar compostos mais solúveis em água (BARBOSA, 2021).

Na maior parte dos casos, utiliza-se um desengraxante químico alcalino e neste são trabalhadas variáveis como concentração e temperatura a fim de proporcionar redução no tempo de limpeza e aumento do grau de remoção das sujidades. Considerando especificamente a limpeza de materiais de aço carbono, normalmente são utilizados desengraxantes químicos alcalinos que apresentam pH elevado e grande concentração de hidróxido de sódio, silicatos e tensoativos aniônicos (MORAES, 2010).

O desengraxante eletrolítico é utilizado para casos em que só o desengraxante químico não é suficiente. Sua utilização necessita de corrente elétrica e sua ação é baseada na formação de bolhas de gás originadas da eletrólise da água sobre a superfície metálica: quando as bolhas se desprendem da superfície, acabam executando um tipo de ação mecânica que facilita a limpeza. Os desengraxantes eletrolíticos podem ser classificados como anódicos (quando o material a ser limpo é ligado ao polo positivo) e catódicos (quando o material a ser limpo é ligado ao polo negativo) (BARBOSA, 2021; MARTINS, 2009).

A decapagem ácida (normalmente clorídrica) é a etapa posterior ao desengraxe e que remove qualquer impureza que possa ter restado dos processos anteriores. É responsável por eliminar principalmente produtos de corrosão do material e também ativar a superfície metálica para os processos de eletrodeposição, removendo a passivação originada pelo ataque alcalino no desengraxe. Nessa etapa, utilizam-se aditivos umectantes e inibidores com a finalidade de evitar ataque excessivo no material base e conseqüentemente sua fragilização (KUBIAKI, 2017; MORAES, 2010).

Em linhas gerais, o processo de eletrodeposição passa pela sequência exemplificada no fluxograma da Figura 7, existindo lavagens entre as etapas 1, 2 e 3.

Figura 7 – Fluxograma de revestimento de metais por eletrodeposição



Fonte: adaptado de Ramanathan (1988).

2.3 CROMO

O cromo é um metal de grande relevância no âmbito dos revestimentos metálicos. Mesmo não apresentando potencial padrão alto, possui elevado desempenho na resistência à corrosão, devido à formação de uma camada de óxido de cromo (III) (Cr_2O_3) em condições de exposição ao ambiente (PANOSSIAN, 1993). Além disso, ele possui baixa molhabilidade, o que acarreta na repulsão de óleos e meios aquosos, favorecendo a resistência à corrosão (WEINER, 1973).

A deposição de cromo nos revestimentos metálicos acontece a partir de soluções aquosas de CrO_3^{-2} , comumente conhecidas como soluções de ácido crômico. Entretanto, existe a necessidade da utilização de catalisadores nesses banhos para que ocorra a deposição, sendo o ácido sulfúrico o catalisador primário (DENNIS e SUCH, 1993).

A maior parte dos compostos do banho de cromo é instável. Dessa forma, diferentemente de outros revestimentos metálicos como os de níquel, por exemplo, é impossível alterar a estrutura e as características dos depósitos com aditivos brilhantadores ou niveladores. As alterações nos depósitos só podem ser proporcionadas por variações nas concentrações de ácido crômico, nas

concentrações de catalisadores ou por meio da utilização de outros tipos de catalisadores (PANOSSIAN, 1993).

A eletrodeposição do cromo possui algumas limitações consideráveis, podendo se citar a baixa penetração do revestimento, a utilização de ânodos de chumbo no processo, a necessidade de reposições frequentes com ácido crômico e a sua baixa eficiência catódica, estando na ordem de 10% (SILVA, 2010).

Mesmo com suas limitações, os revestimentos de cromo são utilizados em diferentes aplicações industriais, podendo-se citar como exemplo as que possuem finalidade de aspecto visual e as que possuem finalidade de proteção ao substrato. Dentro dessas aplicações, indicam-se processos de cromo decorativo para a primeira finalidade e processos de cromo duro para a segunda (SILVA, 2010).

A Tabela 2 apresenta as principais diferenças e semelhanças entre o processo de cromo decorativo e cromo duro.

Tabela 2 – Características do processo de cromo decorativo e cromo duro

| Cromo decorativo | Cromo duro |
|--|--|
| Depósito geralmente sobre revestimento de níquel | Depósito diretamente no substrato |
| Depósitos pouco espessos | Depósitos espessos |
| Protege o níquel da oxidação | Elevadas temperaturas e densidades de corrente de operação |
| Melhora resistência à abrasão | Melhora resistência à abrasão e corrosão |
| À base de cromo hexavalente | À base de cromo hexavalente |

Fonte: Adaptado de Boff (2020).

2.3.1 Cromo duro

Cromo duro é um termo usado para descrever eletrodepósitos de cromo mais espessos e com alta dureza. Os processos de cromo duro, de maneira generalizada, são semelhantes aos de cromo decorativo, apresentando formulações bem próximas. Algumas diferenças entre os processos dizem respeito à operação, onde são adotadas densidades de correntes e temperaturas maiores no caso do cromo duro (DENNIS e SUCH, 1993).

A Figura 8 apresenta o revestimento de cromo duro aplicado em peças industriais encontradas no mercado, destacando-se o seu aspecto visual.

Figura 8 – Representação de peças industriais revestidas com processo de cromo duro



Fonte: Adaptado de Boff (2020).

O ácido crômico utilizado nos processos de cromo duro é mais barato em relação a outros sais para eletrólitos, como os usados em banhos de níquel, por exemplo. Embora seu valor agregado na solução seja baixo, o banho de cromo duro torna-se um processo mais caro quando comparado a outros tipos, devido à sua baixa eficiência catódica e ao elevado consumo de energia ocasionado pela utilização de altas densidades de corrente (KUBIAKI, 2017).

O cromo duro é depositado eletroliticamente, partindo de eletrólitos aquosos, e é um dos poucos revestimentos que tem como característica alta dureza. Utilizando deposições convencionais, a dureza fica próxima a valores de 850 a 950 HV (do inglês, *Hardness Vickers*); porém, quando existem catalisadores diferentes, essa dureza é aumentada para faixa de 950 a 1000 HV (PADILHA, 2004).

A classificação dos processos de cromo duro pode ser realizada através de suas evoluções, podendo se separar em grupos de acordo com as gerações que pertencem. As gerações são divididas como primeira geração, tratando-se de processos de cromo duro convencionais; segunda geração, tratando-se de processos catalisados com fluoretos; e terceira geração, tratando-se de processos de alta eficiência e com catalisadores isentos de fluoretos (BOFF, 2020).

A evolução das gerações de cromo duro se dá considerando principalmente a eficiência catódica, onde processos convencionais apresentam em torno de 13% de eficiência, os com catalisadores fluoretados aumentam esse valor para faixa de 18 a 22%, e os isentos de catalisadores fluoretados apresentam valores na faixa de 23 a 28% (BOFF, 2020).

2.3.2 Cromo duro com catalisadores isentos de fluoretos

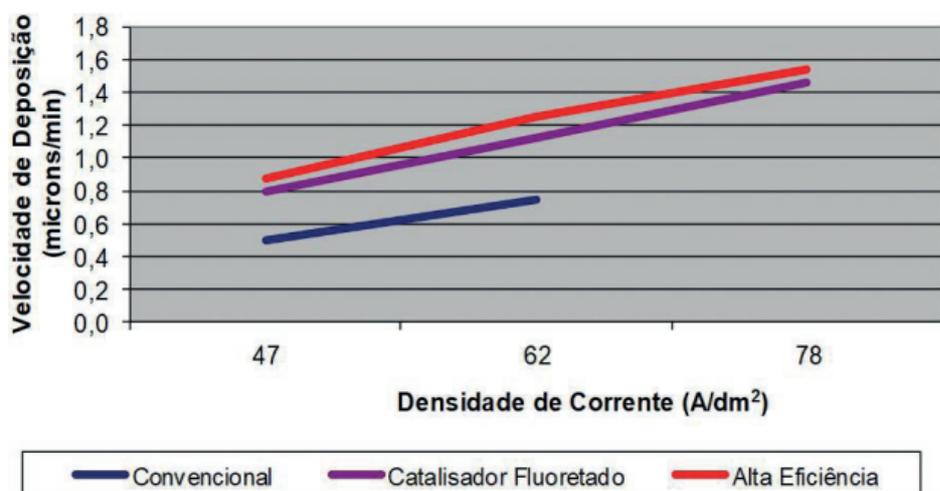
Os catalisadores fluoretados apresentam uma limitação significativa na eletrodeposição de cromo duro, já que existe nesses processos o ataque químico, devido ao flúor, do material metálico exposto antes do revestimento ser formado. O ataque no material favorece a contaminação metálica no banho, o que impacta diretamente a eficiência do processo (NEWBY,2000; D'AMARO, 2004).

Diante disso, os catalisadores isentos de fluoretos começaram a ser estudados e utilizados, uma vez que apresentam uma série de vantagens que vão além do fato de não atacarem quimicamente os materiais que serão revestidos.

De acordo com D'Amaro (2004), os processos de cromo com catalisadores isentos de fluoretos apresentam vantagens em relação à temperatura e à densidade de corrente de operação, pois permitem trabalhar com ambas as variáveis em valores superiores, mantendo sua estabilidade. Com o aumento da densidade de corrente, existe também uma redução do tempo necessário para que o depósito se forme, aumentando a velocidade de deposição.

A Figura 9 apresenta comparações de velocidade de deposição das três gerações de cromo duro (cromo duro convencional, catalisado com fluoretos e de alta eficiência com catalisadores isentos de fluoretos).

Figura 9 – Comparação entre as velocidades de deposição das gerações de cromo duro



Fonte: BOFF, 2020.

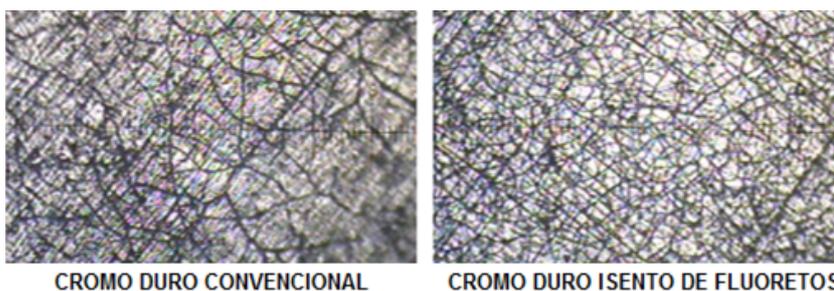
Como pode ser observado, operar com densidades de corrente maiores possibilita uma velocidade de deposição também maior nas três gerações; porém, no caso da primeira geração, com processo de cromo duro convencional, existe um valor máximo de densidade de corrente que é menor quando comparado às outras gerações, estando próximo aos 62 A/dm^2 . Além disso, essa mesma figura também retrata que, em relação à segunda e terceira gerações, existe um aumento da velocidade de deposição para mesmas densidades de corrente no cromo duro com catalisador isento de fluoretos.

Outras vantagens proporcionadas por processos de cromo com catalisadores isentos de fluoretos são o aumento da dureza do revestimento, alto poder de penetração, formação de depósitos mais brilhantes e também microfissurados (D'AMARO, 2004).

As microfissuras nos depósitos de cromo duro são de extrema importância para a obtenção de uma maior resistência à corrosão do material. O processo de corrosão que acontece nos casos de revestimentos de cromo duro microfissurado é diferente dos demais. As microfissuras geradas fazem com que a corrosão se espalhe, não chegando verticalmente ao material base com taxas de velocidade altas e formando um caminho de ataque moldado pelas microfissuras presentes no depósito, já que é nelas que a corrosão se instala (ASM HANDBOOK, 1994). Além disso, um depósito microfissurado também é capaz de reduzir as tensões internas do revestimento, evitando que sejam fortes o suficiente para resultar em microfissuras e favorecer a corrosão (PADILHA, 2004).

A Figura 10 apresenta imagens de microscopia óptica evidenciando depósitos com cromo duro convencional e com cromo duro com catalisador isento de fluoretos, ressaltando a diferença na densidade de microfissuras presentes.

Figura 10 – Comparação da densidade de microfissuras em depósito de cromo duro convencional e cromo duro com catalisador isento de fluoretos



Fonte: adaptado de Coventya Química, 2009.

Os processos de cromo duro com catalisadores isentos de fluoretos são os mais utilizados nos dias de hoje, justamente por apresentarem desempenho maior em relação aos outros tipos. Por essa razão, essa terceira geração de cromo duro será o foco deste trabalho de conclusão de curso.

2.3.3 Parâmetros de processo da eletrodeposição de cromo duro

O processo de eletrodeposição do cromo é realizado a partir da imersão de substratos em soluções aquosas, com a passagem de corrente. A formulação dessas soluções possui três componentes principais, sendo eles o sal que fornece íons CrO_3^{-2} , popularmente conhecido como ácido crômico; o ácido sulfúrico que fornece íons SO_4^{-2} , e o catalisador (DENNIS e SUCH, 1993).

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de controle para processos de cromo duro que delimitam faixas de trabalho adequadas para melhores condições da eletrodeposição do revestimento metálico.

Tabela 3 – Parâmetros de controle para o processo de cromo duro

| Parâmetro | Faixa |
|---------------|-------------|
| Ácido Crômico | 250–300 g/L |
| Sulfato | 2,5–3,3 g/L |

Fonte: adaptado de D'amaro (2004).

Nos processos de cromo duro, o catalisador é adicionado geralmente em separado, não havendo valores fixos em relação às adições como os encontrados para ácido crômico e sulfato. Juntamente com os parâmetros de concentração, encontram-se os parâmetros operacionais de controle do banho.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros operacionais do processo de cromo duro, delimitando também faixas de trabalho que resultam nas melhores condições do revestimento.

Tabela 4 – Parâmetros operacionais do processo de cromo duro

| Parâmetro | Faixa |
|-------------------------------|-------------------------|
| Temperatura | 50–60 °C |
| Densidade de corrente anódica | 30–60 A/dm ² |

Fonte: adaptado de Kubiaki (2017).

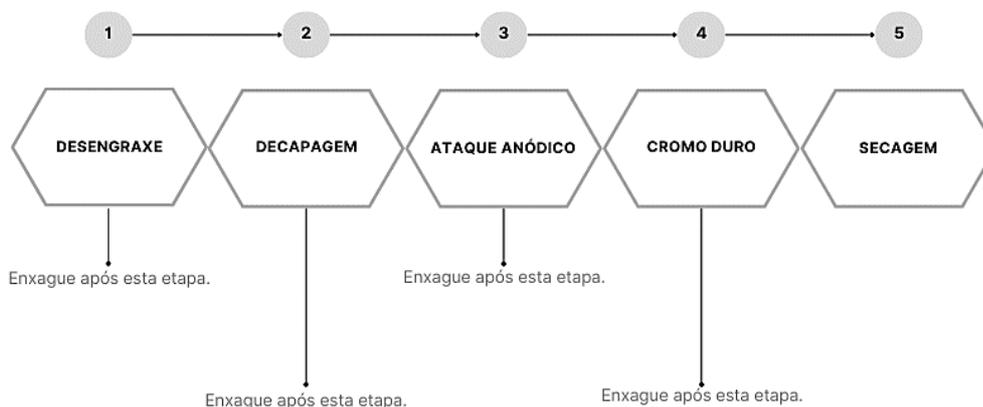
2.3.4 Sequência operacional no processo de cromo duro

A remoção de impurezas do substrato que receberá o revestimento de cromo duro é uma etapa imprescindível, uma vez que irá preparar a superfície para que ocorra a eletrodeposição de forma satisfatória. Essa remoção é executada na etapa de pré-tratamento do processo, que normalmente conta com procedimentos de desengraxes alcalinos e decapagens ácidas quando necessários (KUBIAKI, 2017; GENTIL, 2011; MARTINS, 2009). Com a superfície do substrato livre de impurezas, tem-se uma etapa de ataque anódico que tem por objetivo aumentar a aderência do revestimento (ASM HANDBOOK, 1994).

O procedimento de ataque anódico inicia-se com a imersão do substrato em banho de cromo por um espaço curto de tempo e com densidade de corrente de aproximadamente 15 a 45 A/dm², aplicada anodicamente. Nesse processo ocorrem pequenas fissuras no substrato que aliviam as tensões do depósito e permitem uma maior aderência no processo de eletrodeposição (ASM HANDBOOK, 1994).

Com a etapa de ataque anódico concluída, a deposição do revestimento pode ser iniciada. As definições de ânodos, equipamentos e condições operacionais são estabelecidas nessa parte, direcionando as escolhas baseadas no tipo de aplicação. Por fim, tem-se a etapa de pós-tratamento que se refere aos procedimentos de lavagem para a remoção de residuais de banho, e secagem da superfície metálica revestida (KUBIAKI, 2017).

A Figura 11 mostra as etapas da sequência operacional no processo de cromo duro mais frequentemente utilizadas.



Fonte: O autor, 2023.

2.3.5 Parâmetros que influenciam na eletrodeposição de cromo duro e no revestimento gerado

As propriedades do revestimento de cromo duro são sensivelmente impactadas pela microestrutura formada, a qual, por sua vez, depende da variação dos parâmetros operacionais do processo. Esses parâmetros incluem a temperatura, os componentes do banho e suas concentrações, a densidade de corrente, contaminações, entre outros (KUBIAKI, 2017).

Foi observado que a presença de contaminantes como ferro, cobre ou cromo trivalente no banho de cromo duro tem um impacto direto no processo de eletrodeposição, resultando em uma redução drástica na condutividade da solução (ASM HANDBOOK, 1994).

Estudos, como os conduzidos por Kubiaki (2017), corroboram o impacto da temperatura sobre as características do revestimento formado, afetando a sua morfologia, microdureza, rugosidade e até mesmo o comprimento e quantidade de microfissuras. A densidade de corrente também desempenha um papel significativo no processo, impactando diretamente nas microfissuras geradas no revestimento, bem como no seu aspecto visual.

Adicionalmente, observam-se impactos significativos decorrentes da composição do banho e de suas concentrações. A elevação na concentração de sulfato evidenciou uma redução na dureza do depósito, ao passo que o aumento na quantidade de catalisador resultou em um acréscimo proporcional na dureza (ROSA, 2019).

O tipo de catalisador presente no banho de cromo duro também afeta diretamente suas características. O uso de catalisadores isentos de fluoretos, por exemplo, aumenta a quantidade de microfissuras no depósito (NASCIMENTO et al., 1999).

É incontestável que os efeitos dos parâmetros operacionais no processo de cromo duro têm sido amplamente discutidos. No entanto, observa-se que esses estudos têm uma ênfase maior na microestrutura do depósito, deixando em segundo plano seu desempenho funcional. Portanto, este trabalho de conclusão de curso se propõe a explorar o impacto do parâmetro de adição de catalisador isento de fluoretos na resistência à corrosão gerada no material revestido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os principais materiais, soluções e reagentes químicos utilizados no desenvolvimento deste trabalho encontram-se relacionados abaixo:

- a) ácido crômico - Coventya Química Ltda;
- b) catalisador: CHROME CR 450 ADITIVO - Coventya Química Ltda;
- c) ácido sulfúrico 98% - Química Moderna;
- d) desengraxante: PRESOL 7067 - Coventya Química Ltda;
- e) ácido clorídrico 37% - Química Moderna;
- f) inibidor: ADITIVO M 110 - Coventya Química Ltda;
- g) corpos de prova de aço SAE 1045 - fabricante de amortecedores de Caxias do Sul (RS).

3.1.1 Preparação dos corpos de prova

A escolha dos corpos de prova para as aplicações realizadas neste trabalho teve como critério buscar máxima semelhança com as peças utilizadas no mercado deste ramo, levando-se em consideração a geometria, o tipo de aço e até mesmo a uniformidade da superfície. Diante disso, buscou-se como fornecedor uma empresa que projeta, fabrica e comercializa amortecedores revestidos de cromo duro, garantindo que o aço é o mais adequado para esse tipo de revestimento e que as aplicações terão maior fidelidade aos resultados obtidos industrialmente.

Os corpos de provas utilizados são temperados e usinados, o que permite um melhor acabamento, e também retificados, o que propicia a correção de irregularidades que possam existir na superfície do material. A composição química do aço carbono SAE 1045 utilizado nesse trabalho é apresentada na Tabela 5.

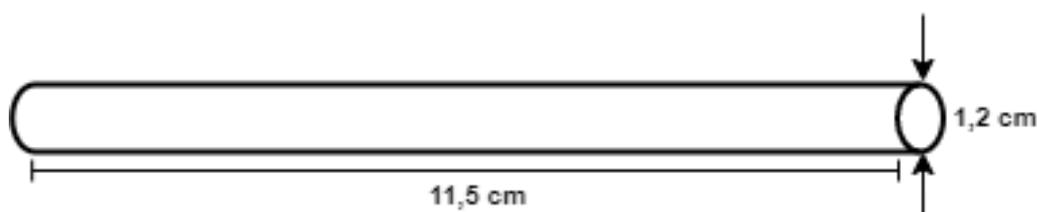
Tabela 5 – Composição do aço SAE 1045

| Elemento | Composição (%) |
|-----------------|-----------------------|
| Carbono (C) | 0,43–0,50 |
| Manganês (Mn) | 0,60–0,90 |
| Fósforo (P) | 0,04 |
| Enxofre (S) | 0,05 |
| Ferro (Fe) | Restante |

Fonte: Adaptado NBR NM 87:2000 (2000)

O primeiro procedimento, logo após o recebimento das barras, se constituiu de uma etapa de corte visando à obtenção de barras menores que favorecessem o processo de eletrodeposição em escala laboratorial. O corte foi realizado com o auxílio de uma serra, atentando-se para que as dimensões de cada corpo de prova ficassem próximas àquelas da Figura 12.

Figura 12 – Dimensões dos corpos de provas de aço



Fonte: O autor, 2023.

Para a eletrodeposição do cromo duro, os corpos de prova cortados tiveram uma área de aproximadamente $8,30 \text{ cm}^2$ isolada com fita isolante, em cada extremidade, adequando-a para a capacidade de corrente elétrica do retificador utilizado.

As aplicações do revestimento de cromo duro com catalisador isento de fluoretos foram realizadas de maneira que todos os ensaios propostos pudessem ser realizados em duplicata.

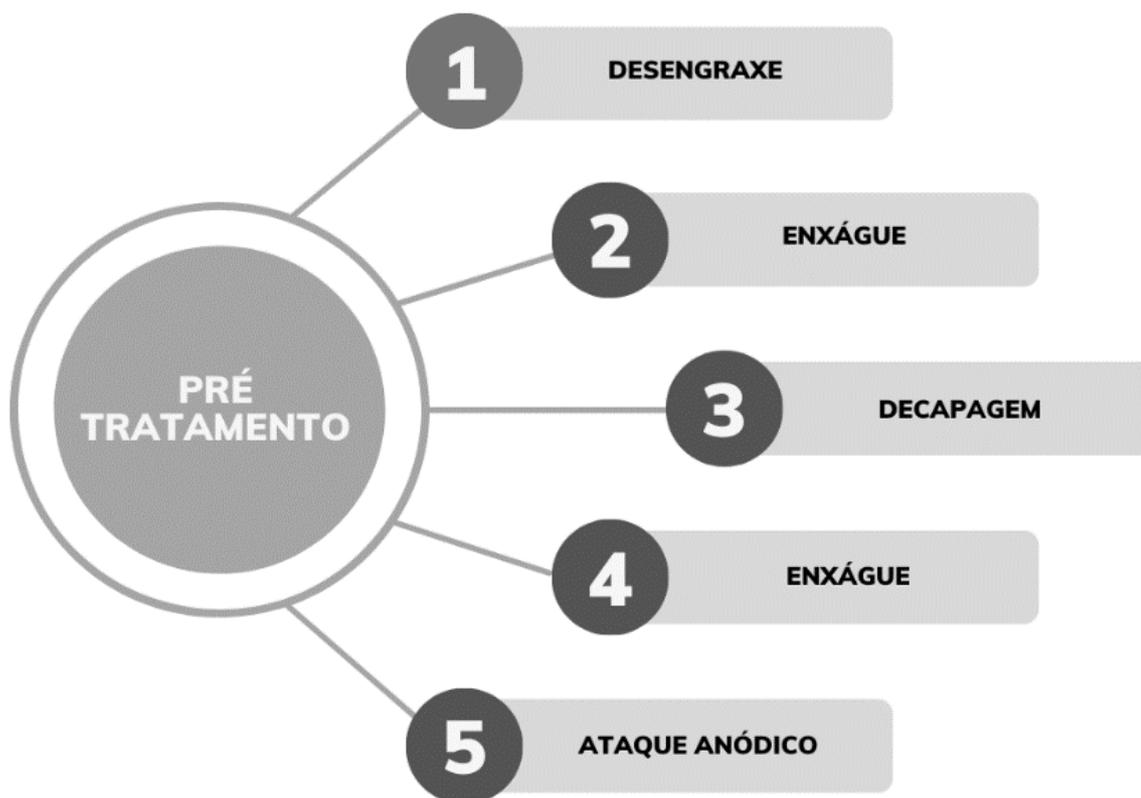
3.2 MÉTODOS

3.2.1 Pré-tratamento dos corpos de prova

Após o corte e isolamento dos corpos de prova com fita isolante foi realizada a etapa de pré-tratamento dos mesmos. Essa etapa é de extrema importância para que o processo de eletrodeposição de cromo duro seja satisfatório. Como o aço possui baixa resistência à corrosão, o tempo entre a fabricação do substrato e a eletrodeposição do revestimento já é suficiente para que comecem a aparecer produtos de corrosão na superfície do material. Portanto, o pré-tratamento é indispensável para eliminar esses compostos e outros residuais que possam interferir posteriormente no depósito, sendo o desengraxe químico e a decapagem ácida os responsáveis por essa etapa de remoção.

A descrição desses dois procedimentos, bem como do ataque anódico, encontra-se sumarizada no fluxograma da Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma com as etapas de pré-tratamento dos corpos de prova



Fonte: o autor, 2023.

3.2.1.1 Desengraxe

A escolha do desengraxante levou em consideração a composição dos corpos de prova. Para tanto, optou-se por utilizar o PRESOL 7067, formulado pela Coventya Química Ltda, que é alcalino e apresenta elevado poder de limpeza em peças à base de aço.

Os corpos de prova não foram submetidos a um desengraxe eletrolítico, uma vez que o grau de sujidade não era elevado a ponto de agregar mais essa etapa no processo.

A concentração de PRESOL 7067 utilizada no desengraxe, assim como as demais condições operacionais, encontra-se descrita na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros operacionais do desengraxe químico

| Parâmetro | Valor |
|------------------|--------------|
| PRESOL 7067 | 50 g/L |
| Temperatura | 60 °C |
| Tempo | 10 min |

Fonte: Adaptado de Boff (2017).

Ao término do desengraxe, os corpos de prova foram submetidos a uma etapa de enxágue com água desionizada à temperatura ambiente, visando eliminar possíveis resíduos de desengraxante no material e evitar arraste para as etapas subsequentes.

3.2.1.2 Decapagem

A etapa de decapagem foi realizada com ácido clorídrico, sendo de extrema importância para finalizar a remoção de resíduos e também propiciar uma maior aderência ao substrato.

Para que ocorra uma remoção efetiva de eventuais interferentes, sem que ocorra um ataque excessivo no material base (aço), foi adicionado nessa etapa de decapagem clorídrica um inibidor (ADITIVO M 110) formulado igualmente pela Coventya Química Ltda. Esse inibidor é capaz de diminuir a agressividade da decapagem e também formar uma fina camada de espuma que evita a emissão de gases durante o processo.

As concentrações utilizadas de ácido clorídrico e aditivo M 110, assim como as demais condições operacionais, estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros operacionais da decapagem ácida

| Parâmetro | Valor |
|------------------|----------------|
| Ácido clorídrico | 50 mL/L |
| Aditivo M 110 | 20 mL/L de HCl |
| Temperatura | 20–25 °C |
| Tempo | 1 min |

Fonte: adaptado de Boff (2018).

Ao término da decapagem ácida, os corpos de prova foram submetidos a mais um enxágue com água desionizada à temperatura ambiente, visando eliminar resíduos da decapagem no material e evitar arraste para as etapas subsequentes.

Essa etapa é de extrema importância para que não haja contaminação por cloreto, que é prejudicial aos processos de cromo duro.

3.2.1.3 Ataque anódico

A última etapa realizada no pré-tratamento dos corpos de prova foi o ataque anódico, sendo este um procedimento comumente utilizado na indústria. Nessa etapa, os corpos de prova foram imersos em um banho de cromo duro anterior ao de eletrodeposição e com corrente atuando de maneira anódica. Esse processo ocasiona pequenas fissuras no substrato que auxiliam no aumento da aderência de revestimento.

Para que essas fissuras sejam geradas, o microataque no aço remove quantidades de ferro do substrato. Dessa forma, o processo de ataque anódico foi realizado em solução de cromo duro à parte, evitando a contaminação por ferro na solução que foi utilizado para eletrodeposição catódica.

As concentrações de ácido crômico e sulfato utilizadas nessa etapa, assim como as demais condições operacionais, encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros operacionais do ataque anódico

| Parâmetro | Valor |
|-----------------------|----------------------|
| Ácido crômico | 280 g/L |
| Sulfato | 3 g/L |
| Temperatura | 60 °C |
| Tempo | 30 s |
| Densidade de corrente | 30 A/dm ² |

Fonte: Adaptado de Boff (2022).

Ao término do ataque anódico, os corpos de prova foram submetidos a uma etapa de enxágue com água desionizada à temperatura ambiente e o pré-tratamento foi finalizado.

3.2.2 Eletrodeposição de cromo duro

A próxima etapa consistiu na eletrodeposição de cromo duro. A estrutura para a eletrodeposição foi construída de modo a manter características próximas às vistas em campo industrial, mesmo que em escala laboratorial.

Os ânodos eram de chumbo, sendo colocados de maneira a imitar os ânodos circulares industriais. Um béquer foi utilizado como tanque de trabalho, contando com um agitador magnético e aquecimento. Um termômetro convencional serviu para controlar a temperatura e a corrente foi gerada por um retificador. A Figura 14 apresenta a estrutura utilizada para a eletrodeposição do cromo duro.

Figura 14 – Estrutura utilizada para a eletrodeposição de cromo duro



Fonte: o autor, 2023.

O cromo duro utilizado nesse trabalho contou com a adição de catalisador isento de fluoretos desenvolvido pela empresa Coventya Química, chamado comercialmente de CHROME CR 450 ADITIVO. As concentrações adicionadas deste catalisador variaram, resultando em quatro teores diferentes.

Os reagentes utilizados, assim como as condições operacionais para a eletrodeposição do cromo duro, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros operacionais para a eletrodeposição de cromo duro

| Parâmetro | Valor |
|-----------------------|----------------------|
| Ácido crômico | 280 g/L |
| Sulfato | 3 g/L |
| Temperatura | 60 °C |
| Tempo | 30 min |
| Densidade de corrente | 60 A/dm ² |

Fonte: Adaptado de Boff (2022).

Esses parâmetros operacionais foram determinados, seguindo as orientações do fornecedor Coventya Química. Em escala industrial, esses valores são geralmente

indicados para que se obtenha bom desempenho na formação da camada de cromo, inclusive em relação à sua espessura.

A solução eletrolítica utilizada no processo de eletrodeposição foi preparada, utilizando-se a sequência apresentada abaixo:

- a) no béquer de trabalho foi adicionada água desionizada até 3/4 do volume total e à temperatura de 50–60 °C;
- b) a quantidade de ácido crômico equivalente a 280 g/L foi adicionada nesse volume aos poucos e sob agitação;
- c) a quantidade de ácido sulfúrico equivalente a 3 g/L de sulfato também foi adicionada nesse volume aos poucos e sob agitação;
- d) após a dissolução completa, a solução contida no béquer foi transferida para um balão volumétrico, onde adicionou-se a quantidade de CHROME CR 450 ADITIVO (catalisador), sendo o volume final completado com água desionizada;
- e) a solução foi transferida novamente para o béquer, a temperatura elevada para 50–60 °C, e a eletrólise mantida por algumas horas.

O catalisador CHROME CR 450 ADITIVO formulado pela Coventya Química Ltda foi adicionado, considerando-se as quatro condições da Tabela 10.

Tabela 10 – Teores de catalisador adicionados na solução eletrolítica de cromo duro

| Condição | Concentração de CHROME CR 450 ADITIVO (mL/L) |
|-----------------|---|
| 0 | 0 |
| 1 | 30 |
| 2 | 50 |
| 3 | 80 |

Fonte: O autor, 2023.

Os teores de catalisador utilizados foram determinados previamente, partindo-se da concentração já estabelecida pelo fornecedor de 30 mL/L para o processo, e propondo valores abaixo e acima desta concentração. Essas condições foram determinadas, buscando entender se realmente existe um ganho com a adição de catalisador e, caso exista, qual a influência de quantidades ainda maiores do que a estabelecida para o processo no revestimento de cromo duro.

Após a eletrodeposição do cromo duro nas diferentes condições, os corpos de prova foram enxaguados com água desionizada e secados com auxílio de pistola de ar comprimido para que pudessem ser submetidos aos ensaios propostos.

Na medida em que os corpos de prova são processados, a solução eletrolítica é consumida, e a concentração de componentes como ácido crômico, sulfato e até mesmo catalisador é diminuída. Dessa forma, foi estabelecido o controle do processo a partir das análises de ácido crômico e de sulfato.

A análise de ácido crômico se deu a partir de uma titulação redox, utilizando tiosulfato de sódio como titulante, amido como indicador e iodeto de potássio. Essa titulação acontece adicionando-se um excesso de iodeto de potássio ao analito em meio levemente ácido; a redução do analito gerará uma quantidade estequiometricamente equivalente de iodo que será titulada com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, permitindo que a concentração seja determinada.

Já a análise de sulfato foi realizada a partir de uma reação de precipitação, onde ao adicionar-se cloreto de bário na amostra de cromo duro, o sulfato presente precipita na forma de sulfato de bário. Geralmente, essa reação é realizada em cubetas de vidro que são introduzidas em centrífugas, acelerando o processo de precipitação. A quantificação desse sulfato pode ser feita por meio da graduação dessas cubetas.

Ambas as análises são consolidadas e disponibilizadas pelo fornecedor do processo.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO DE CROMO DURO

3.3.1 Determinação da espessura da camada de cromo duro

A camada de cromo duro é de extrema importância na resistência à corrosão do revestimento. Diante disso, é coerente realizar a medida da espessura de camada, após a eletrodeposição, antes de avaliar outros parâmetros. Dentro do campo industrial, considera-se como mínimo 12 μm de espessura para as hastes utilizadas como corpos de provas, sendo valores abaixo dessa faixa mais suscetíveis à corrosão.

A técnica utilizada para essa determinação foi à análise de fluorescência de raios X, que se baseia na intensidade dos raios X emitidos pelos elementos químicos do material.

A determinação da espessura de camada foi realizada com um equipamento da marca Fisher, modelo Fischerscope XRAY XAN 315, pertencente à empresa Coventya Química Ltda. Essa análise é não destrutiva e também não exige preparação prévia da amostra.

3.3.2 Ensaio morfológicos

A superfície com o revestimento de cromo duro teve sua avaliação morfológica realizada por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo de alta resolução (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX). Essas análises foram realizadas em um microscópio marca Tescan Mira 3, com detector da marca Oxford Instruments do Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul. Para a realização dessa análise foi utilizado um detector de elétrons secundários e um detector de elétrons retroespalhados, empregando uma tensão de aceleração de 20 kV. As análises de EDX, por sua vez, foram realizadas com o auxílio de um detector SSD (do inglês, *silicon drift detector*), utilizando uma tensão de aceleração de 20 kV.

Essa avaliação teve por objetivo evidenciar diferenças nos revestimentos com teores específicos de catalisador, principalmente em relação às microfissuras geradas, além da caracterização da composição química da camada de cromo duro eletrodepositada.

Os produtos de corrosão gerados a partir dos ensaios de resistência à corrosão também foram avaliados por MEV-FEG e EDX. Além disso, os produtos de corrosão formados também passaram por avaliação através de microscopia ótica em um equipamento da marca Zeiss, modelo Axio Scope 1, na forma de luz refletida e imagens no modo RBG (do inglês, *red, blue and green*).

3.3.3 Ensaio de resistência à corrosão

A determinação da resistência à corrosão foi realizada através de ensaios de névoa salina e de câmara úmida, simulando meios mais agressivos no primeiro ensaio e menos agressivos no segundo.

Os ensaios de névoa salina foram realizados no laboratório de assistência técnica da empresa Coventya Química Ltda, utilizando uma câmara da marca Equilam e também repetidos no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da Universidade de Caxias do Sul, utilizando uma câmara de marca Bass. Ambos os ensaios consideraram como diretrizes a norma ASTM B117-19.

Os ensaios de câmara úmida foram realizados também no LCOR da Universidade de Caxias do Sul, utilizando uma câmara da marca Bass e tendo como diretriz a norma ASTM D2247-15 (2020).

3.3.4 Ensaio eletroquímico

Com o intuito de analisar os comportamentos anódicos e catódicos dos corpos de prova sem revestimento e com revestimento de cromo duro, utilizando diferentes concentrações de catalisador, foi realizado um ensaio eletroquímico para a obtenção das curvas de polarização.

O ensaio foi realizado no LCOR da Universidade de Caxias do Sul, utilizando-se um equipamento da marca Ivium Technologies e software Ivium Soft.

Para tanto utilizou-se uma célula eletroquímica com solução de cloreto de sódio 3,5% (m/v), e três eletrodos: um de referência de calomelano saturado, um contra-eletródo de platina e um de trabalho (próprio corpo de prova).

Os parâmetros utilizados foram velocidade de varredura de 3 mV/s, corrente de 10 mV e área avaliada de aproximadamente 1,0 cm². Todos os corpos de prova foram submetidos a ensaios em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho, a partir da aplicação do revestimento de cromo duro com diferentes teores de catalisador em peças de aço carbono.

4.1 ELETRODEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO DE CROMO DURO COM CATALISADOR ISENTO DE FLUORETOS

Os corpos de prova da condição 0 (sem adição de catalisador) e da condição 1 (com 30 mL/L de catalisador) foram submetidos a ensaios preliminares para que fosse possível definir experimentalmente os melhores parâmetros de operação nas etapas de pré-tratamento e também de eletrodeposição (densidade de corrente, tempo de aplicação, temperatura), buscando um depósito homogêneo e próximo ao obtido em escala industrial. Como ponto de partida, utilizaram-se os parâmetros estabelecidos como ideais (descritos na Seção de 3.2).

De acordo com Valandro et al. (2019), o pré-tratamento é a etapa mais importante que antecede o processo de eletrodeposição, contribuindo para que o revestimento apresente boa aderência, uniformidade e aparência. Nessa etapa, impurezas como graxas, gorduras, óleos e outros interferentes resultantes de processos anteriores são removidas.

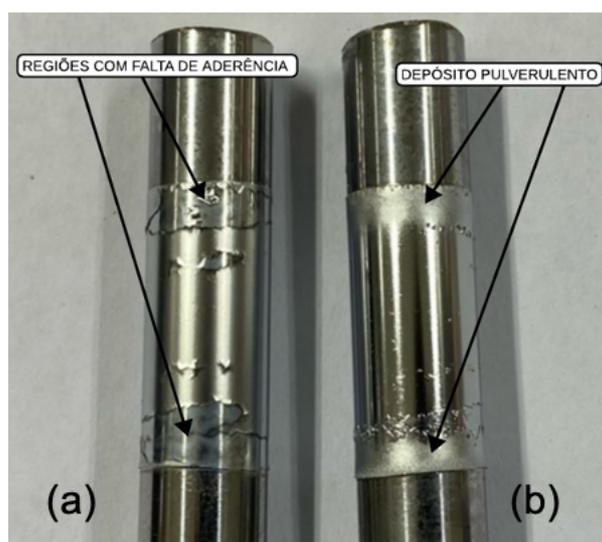
A escolha do pré-tratamento é realizada a partir da qualidade desejada ao substrato, já que ele influencia diretamente no resultado da eletrodeposição realizada posteriormente. Todavia, sabe-se que quanto mais etapas o processo de pré-tratamento tiver, maior será o seu custo e conseqüentemente também o custo do produto final, sendo necessário então buscar um equilíbrio entre a qualidade desejada e o investimento realizado (FRANCO, 2022).

Diante disso, testou-se o pré-tratamento definido na Seção 3.2, seguindo a ordem de desengraxe, decapagem e ataque anódico com o objetivo de se obter um material base propício para a aplicação do revestimento de cromo duro. De modo geral, a limpeza foi considerada satisfatória, uma vez que eliminou sujidades antes existentes e também pequenos produtos de corrosão que haviam se formado durante o tempo em que as peças de aço carbono ficaram expostas ao ambiente sem o revestimento.

Posteriormente, iniciou-se o processo de eletrodeposição do cromo duro, seguindo os parâmetros iniciais fornecidos pela Coventya Química e que se encontram na Tabela 9. Os resultados obtidos não foram satisfatórios, pois em ambas as condições testadas (condição 0 e 1) houve deslocamento do revestimento, principalmente nas extremidades dos corpos de prova, evidenciando uma falta de aderência nessas regiões e depósito pulverulento (aspecto arenoso, como se houvesse pó superfície).

A Figura 15 mostra o registro fotográfico dos revestimentos nas condições 0 e 1, respectivamente nas parcelas (a) e (b), onde é possível observar depósito não satisfatório.

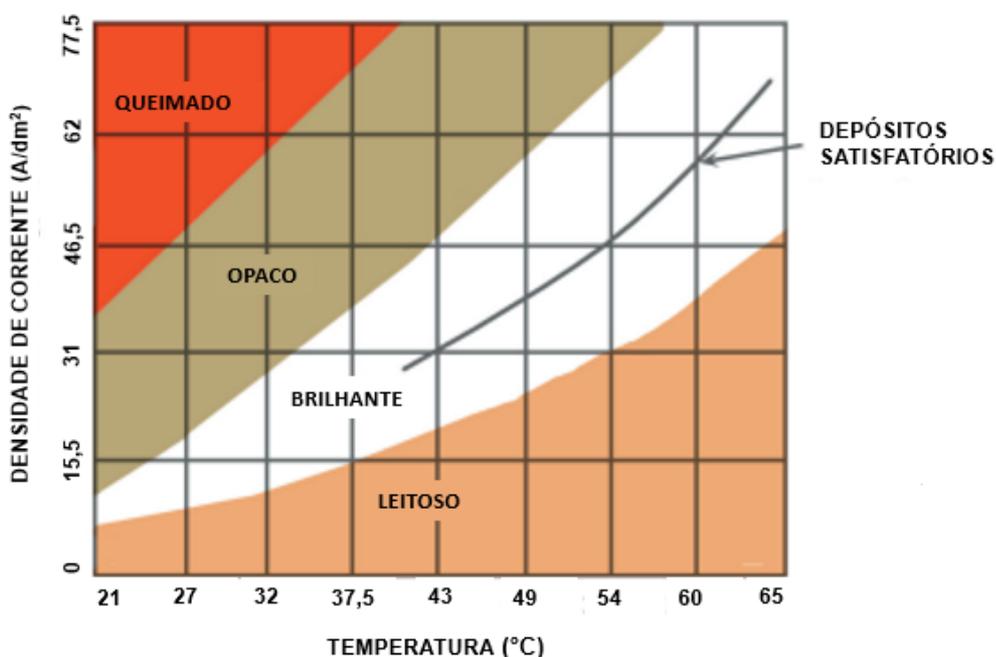
Figura 15 – Registro fotográfico dos depósitos nas condições 0 e 1 utilizando os parâmetros sugeridos pelo fornecedor



Fonte: O autor, 2023.

Conforme apresentado por Granato (2019), existem parâmetros que influenciam diretamente nas propriedades da camada de cromo duro depositada. Em relação ao aspecto visual, destacam-se a temperatura do banho e a densidade de corrente utilizada. Essa dependência pode ser observada na Figura 16.

Figura 16 - Relação entre o aspecto visual do banho e os parâmetros densidade de corrente e temperatura



Fonte: adaptado de Granato, 2019.

Altas densidades de corrente ou baixas temperaturas resultam em um revestimento “queimado”, ou seja, uma camada de flocos e partículas com elevada dureza e que estão sujeitas a tensões internas também elevadas, ocasionando o desprendimento do revestimento do material base durante a eletrodeposição (GRANATO, 2019).

Revestimentos adequados com cromo duro isento de fluoretos, aplicados em aço carbono SAE 1045 e em temperatura de operação entre 50 e 60°C, foram reportados por Matos (2016). Desta forma, como as temperaturas de operação são semelhantes às utilizadas neste trabalho, é provável que os problemas, apontados na Figura 15, possam estar associados à densidade de corrente utilizada.

Em um processo de eletrodeposição, existe uma tendência dos átomos do metal que está sendo depositado se arranjam de maneira análoga aos átomos do material base que recebe o depósito. Basicamente, é como se os cristais eletrodepositados seguissem a estrutura cristalina do substrato. Esse fenômeno é conhecido como crescimento epitaxial e favorece a ligação entre o revestimento e o material base, resultando em uma boa aderência (KUBIAKI, 2017; PANOSSIAN, 1996).

A aplicação de altas densidades de corrente afeta o crescimento epitaxial, fazendo com que o mesmo não ocorra. Desta forma, a aderência se dá por meio de ligações mais fracas que não são capazes de vencer as tensões internas existentes e que resultam na separação entre o substrato e o revestimento (KUBIAKI, 2017; GRANATO, 2019; PANOSSIAN, 1996).

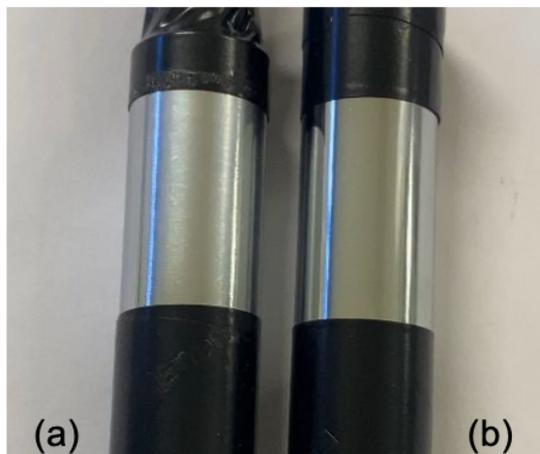
Altas densidades de corrente também são responsáveis por depósitos pulverulentos e foscos nas extremidades dos corpos de prova. Isto acontece devido à diminuição da eficiência de corrente através da ocorrência de outras reações, essencialmente da reação de redução de hidrogênio no cátodo (KUBIAKI, 2017; GRANATO, 2019; PANOSSIAN, 1996).

Em uma estrutura convencional, a distância entre os ânodos e a peça é muito maior que na estrutura montada em laboratório; desta forma, uma densidade de corrente alta (60 A/dm^2) é ideal para compensar essa distância. Como na estrutura adaptada para a aplicação em laboratório essa distância é muito menor, 60 A/dm^2 torna-se uma densidade de corrente muito alta, ocasionando tal problema.

Devido à irregularidade no depósito, optou-se por repetir o processo de eletrodeposição utilizando densidades de corrente menores, tanto para a condição 0, quanto para a condição 1. Após diversos testes, alterando a densidade de corrente para 50, 45, 40 e 30 A/dm^2 , encontrou-se uma condição de densidade de corrente que permitiu um revestimento satisfatório, sendo este valor de 30 A/dm^2 . Com essa densidade de corrente foi possível obter um revestimento homogêneo e sem sinais de “queima” ou falta de aderência.

A Figura 17 mostra o revestimento obtido na condição 0 e 1, respectivamente nas parcelas (a) e (b), ambas com depósito satisfatório.

Figura 17 – Registro fotográfico dos revestimentos nas condições 0 e 1 com os parâmetros determinados experimentalmente para a aplicação em escala laboratorial



Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros operacionais definidos como adequados, após os testes de variação de densidade de corrente mencionados anteriormente.

Tabela 11 – Parâmetros operacionais determinados experimentalmente para a aplicação do revestimento de cromo duro isento de fluoretos em escala laboratorial

| Parâmetro | Valor |
|-----------------------|----------------------|
| Ácido crômico | 280 g/L |
| Sulfato | 3 g/L |
| Temperatura | 60 °C |
| Tempo | 30 min |
| Densidade de corrente | 30 A/dm ² |

Fonte: O autor, 2023.

Com as condições determinadas experimentalmente para aplicação em escala laboratorial, foi possível observar que utilizando os mesmos parâmetros operacionais (Tabela 11), a condição com catalisador propiciou um melhor aspecto visual, apresentando maior brilho em relação à condição sem catalisador. A condição de aspecto visual mais brilhante nos processos de cromo duro catalisado também foi evidenciada por D'Amaro (2004).

As outras condições também foram aplicadas, apresentando resultados satisfatórios. A Figura 18 mostra os depósitos obtidos em todas as condições, após o ajuste dos parâmetros operacionais.

Figura 18 – Registro fotográfico dos revestimentos em todas as condições com os parâmetros determinados experimentalmente para a aplicação em escala laboratorial



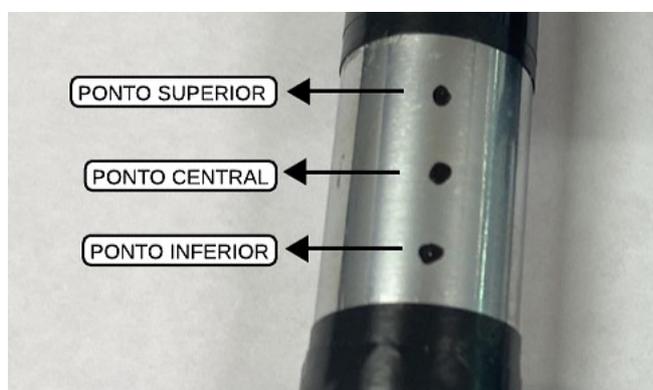
Fonte: O autor, 2023.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE CROMO DURO ISENTO DE FLUORETOS

4.2.1 Espessura de camada de cromo duro

Os corpos de prova revestidos de cromo duro com catalisador isento de fluoretos foram submetidos à medição de espessura de camada em três pontos distintos. A Figura 19 mostra a localização desses pontos ao longo do depósito.

Figura 19 – Registro fotográfico do corpo de prova, evidenciando a localização dos pontos medidos no revestimento de cromo duro



Fonte: O autor, 2023.

¹ Nota:

C0 - condição 0 / C1 - condição 1 / C2 - condição 2 / C3 - condição 3

Através da técnica de fluorescência de raios X, foi possível mensurar a espessura dessas camadas e os resultados fornecidos pelo software do equipamento encontram-se sumarizados na Tabela 12.

Tabela 12 – Medições da espessura de camada do revestimento de cromo duro isento de fluoretos nas condições 0, 1, 2 e 3

| MEDIÇÕES DE ESPESSURA DA CAMADA DE CROMO DURO | | | | |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| | Ponto superior | Ponto central | Ponto inferior | Desvio padrão |
| Condição (0) | 5,45 μm | 4,49 μm | 5,27 μm | $\pm 0,51 \mu\text{m}$ |
| Condição (1) | 16,1 μm | 12,2 μm | 16,5 μm | $\pm 2,38 \mu\text{m}$ |
| Condição (2) | 24,1 μm | 20,0 μm | 22,7 μm | $\pm 2,08 \mu\text{m}$ |
| Condição (3) | 21,3 μm | 17,9 μm | 23,5 μm | $\pm 2,82 \mu\text{m}$ |

Fonte: O autor, 2023.

Como pode ser constatado, os resultados obtidos por meio dessa análise evidenciaram que nas condições em que existe a presença de catalisador isento de fluoretos no cromo duro, a espessura de camada de deposição quase triplica em relação à condição sem catalisador. Além disso, é possível observar que o aumento da espessura de camada depositada é proporcional ao aumento da concentração do catalisador isento de fluoretos nas condições 1 e 2. Na condição 3, por outro lado, os valores de espessura de camada ficaram próximos ao da condição anterior, revelando que há um limite em relação à deposição. Resultados semelhantes foram observados por Rosa (2019), que verificou igualmente em seu estudo um aumento da espessura de camada cromada com o aumento de catalisador no banho de cromo duro.

Considerando o ganho na espessura de camada depositada com a adição de catalisador isento de fluoretos, mantendo-se os demais parâmetros operacionais fixos, é possível verificar um aumento na velocidade de deposição. Esse aumento se deve essencialmente à utilização de densidades de corrente mais altas e também à eficiência catódica dessas correntes, fatores que só são possibilitados pela adição desse componente nos banhos de cromo duro (D'AMARO, 2004; BOFF, 2020).

A eficiência de corrente é definida como o percentual, em relação à corrente total fornecida pelo sistema, que é efetivamente utilizada no processo de eletrodeposição, ou seja, quanto maior a eficiência de corrente, mais efetiva será a eletrodeposição (BOFF, 2020). Esses resultados são corroborados por Lou et

al. (2021) que revelaram um aumento de 12 a 17% na eficiência de corrente com a adição de catalisador isento de fluoretos no banho de cromo duro.

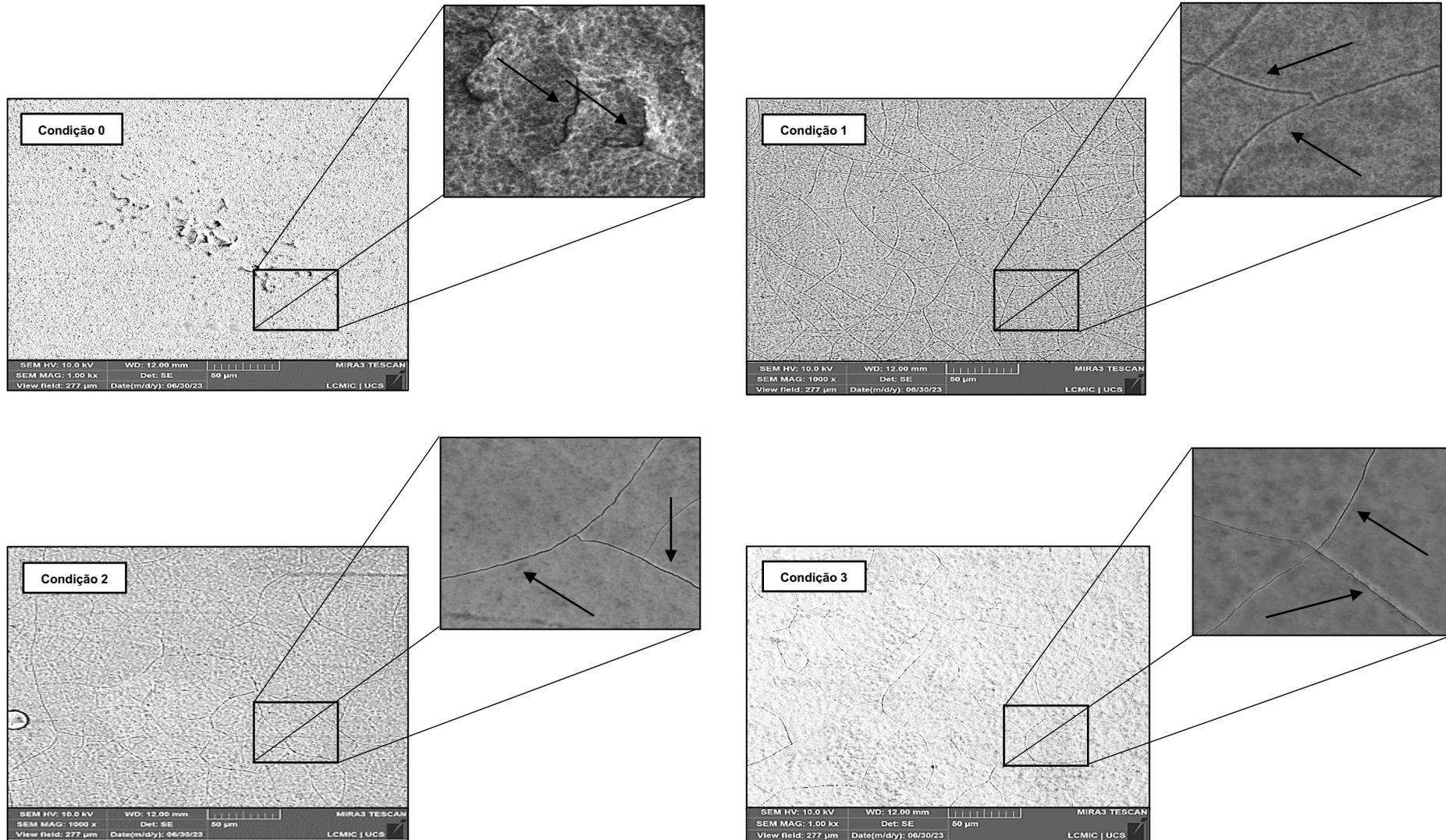
As medições de espessura de camada depositada, apresentadas na Tabela 12, também revelaram uma característica importante no processo de eletrodeposição quanto à distribuição de camada. De modo geral, observa-se que os valores mensurados nos três pontos de uma mesma peça estão próximos entre si, evidenciando que a estrutura laboratorial utilizada para essa finalidade permitiu uma distribuição de corrente relativamente uniforme.

4.2.2 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X (EDX)

A avaliação da morfologia dos corpos de prova revestidos com cromo duro isento de fluoretos foi realizada em duplicata, a partir de análises de MEV-FEG e EDX. A Figura 20 apresenta as micrografias obtidas por MEV-FEG com ampliações de 1.000 e 10.000 vezes.

Em geral, a introdução de catalisador no processo de cromo duro resulta na formação de microfissuras no depósito. Ao analisar as micrografias com a maior magnificação, é possível visualizar com maior nitidez essas microfissuras (destacadas por setas), evidenciando sua continuidade ao longo do revestimento nas condições com adição de catalisador isento de fluoretos. Essa observação revela uma diferença notável em relação à micrografia da condição sem catalisador, onde as fissuras não demonstram continuidade, exibindo, em vez disso, pontos de início e fim definidos que caracterizam um defeito no revestimento.

Figura 20 – Micrografias de MEV-FEG dos corpos de prova revestidos de cromo duro isento de fluoretos nas condições 0, 1, 2 e 3



Fonte: O autor, 2023.

Estudos realizados por Bayatlı et al. (2023) evidenciam igualmente o surgimento de microfissuras, com a adição de catalisadores orgânico em processo de cromo duro, demonstrando que as morfologias apresentadas neste trabalho estão condizentes com a literatura.

Em relação às micrografias obtidas para as condições 1, 2 e 3, não é possível observar se existem ganhos em termos de quantidade de microfissuras geradas, e também no tamanho delas, uma vez que as micrografias apresentam um padrão semelhante entre si, mesmo com diferentes concentrações de catalisador.

O cromo pode ser eletrodepositado na forma de cristal hexagonal ou de cristal cúbico de face centrada, e se decompõe para cromo cúbico de corpo centrado e hidrogênio livre. Devido à decomposição do hidreto de cromo e às tensões causadas por uma contração volumétrica, microfissuras são geradas como forma de alívio no depósito. Elas atuam eficientemente na prevenção de possíveis microfissuras ou trincas que poderiam surgir, devido às tensões internas acumuladas, prevenindo o surgimento de defeitos mais graves no revestimento (ASM HANDBOOK, 1994; BAYATLIđ et al., 2023).

A espessura de camada depositada também interfere nas microfissuras, ou seja, quanto maior ela for, maior será a quantidade gerada (KUBIAKI, 2017). Essa constatação vai ao encontro dos resultados obtidos neste trabalho, onde as condições com adição de catalisador isento de fluoretos apresentaram maior espessura de camada depositada e também maior presença de microfissuras quando comparado à condição sem catalisador.

No contexto dos revestimentos de cromo duro, a identificação e a compreensão dos diferentes tipos de fissuras geradas, juntamente com sua morfologia, destacam-se como elementos de suma importância para a maximização da resistência à corrosão. Existem três tipos de fissuras: microfissuras, microfissuras e microfissuras mais finas (BAYATLIđ et al., 2023). As microfissuras, caracterizadas por sua profundidade e extensão elevadas, têm capacidade de penetrar o substrato. Em contraste, as microfissuras são menos profundas, mais curtas e não atingem o substrato. Dentro da categoria de microfissuras, as mais finas são as formas mais sutis e curtas de fissuras que podem ser geradas. Estas são preferíveis, devido ao seu efeito protetivo mais eficaz, impedindo que os meios corrosivos atinjam o substrato de forma vertical (BAYATLIđ et al., 2023).

Adicionalmente às análises de MEV-FEG, foram realizadas análises de EDX. A Figura 21 apresenta os espectros de EDX, assim como o mapa de composição, do revestimento de cromo duro isento de fluoretos nas condições 0, 1, 2 e 3. A partir dos resultados dessas análises, é possível verificar que a distribuição de cromo nos revestimentos de cromo duro, em todas as condições, foi satisfatória, uma vez que ele se encontra distribuído uniformemente ao longo de toda a superfície mapeada e que seu percentual é maior em relação aos demais elementos identificados.

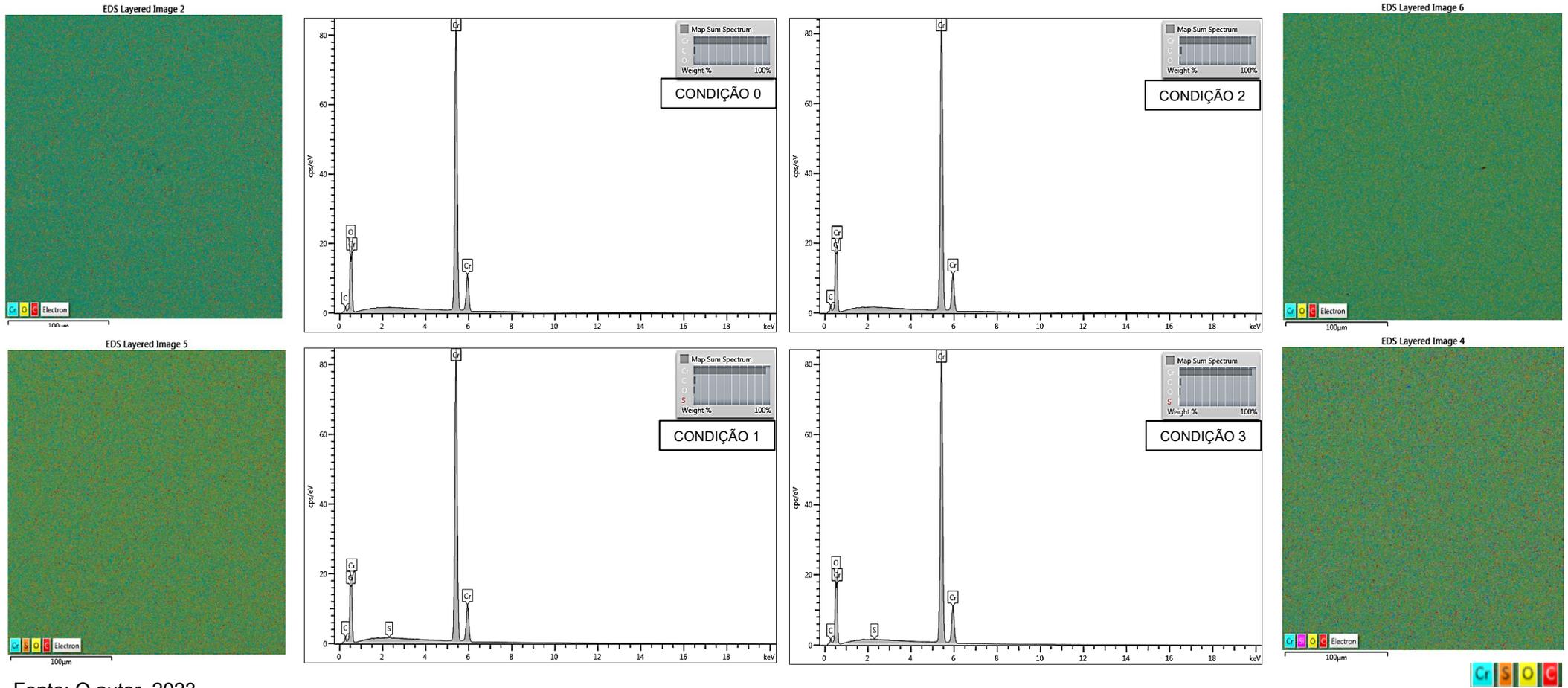
Avaliando-se a composição das superfícies analisadas, nota-se também a presença de carbono em todas as condições, o que pode indicar que, apesar de o cromo estar distribuído uniformemente, existem pontos de falha no revestimento, sendo este carbono provavelmente oriundo do material base que ficou exposto durante a eletrodeposição.

O elemento enxofre foi igualmente evidenciado nas análises de EDX nos revestimentos das condições 1 e 3, sugerindo que a presença desse elemento está associada a algum constituinte da formulação do catalisador isento de fluoretos. O fato desse elemento não aparecer no espectro de EDX do corpo de prova da condição 2 pode estar vinculado a uma distribuição não tão homogênea do referido constituinte da formulação do catalisador na superfície do material analisado.

Ao analisar individualmente os mapas de composição, é perceptível que a superfície examinada na condição 0 exibe uma tonalidade esverdeada em praticamente toda a sua extensão, indicando uma distribuição mais eficaz do cromo e uma melhor cobertura do corpo de prova. As condições 1, 2 e 3, por outro lado, apresentam coloração mista, com mais pontos em vermelho, e que remetem ao carbono, demonstrando falhas no revestimento e um preenchimento de cromo na superfície das peças menos satisfatório.

De acordo com Kubiaki (2017), existem divergências em relação aos constituintes da camada de cromo depositada, uma vez que diferentes autores identificaram elementos distintos por meio de análises de EDX. Entretanto, o autor destaca que estudos anteriores corroboram a presença de enxofre, oxigênio e carbono nessas camadas, alinhando-se com os resultados deste trabalho. Adicionalmente, a pesquisa conduzida por Gonçalves Junior et al. (2012) também registra a presença de elementos como cromo, oxigênio e carbono em superfícies revestidas com cromo duro, evidenciando uma certa concordância entre os resultados apresentados nesta seção e as constatações da literatura.

Figura 21 – Análises de EDX do revestimento de cromo duro isento de fluoretos nas condições 0, 1, 2 e 3



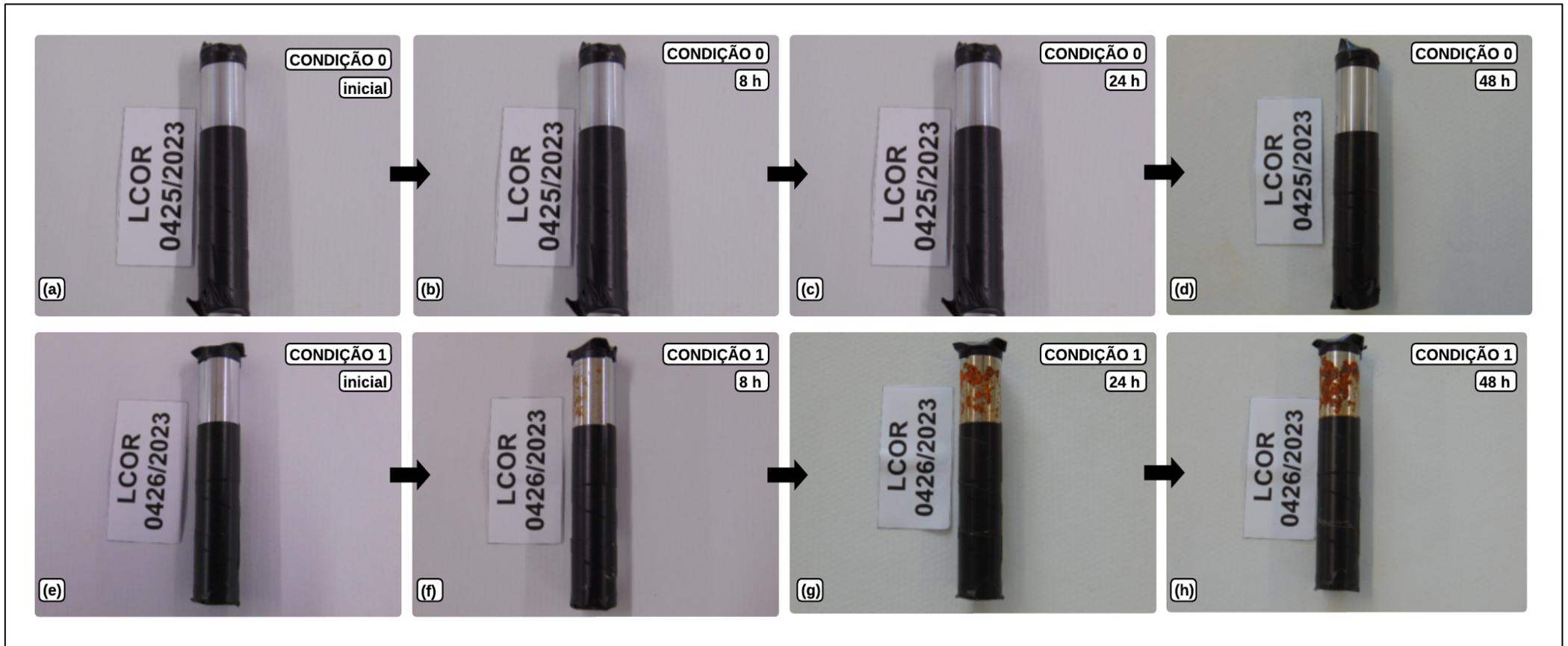
Fonte: O autor, 2023.

4.3 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO REVESTIMENTO DE CROMO DURO ISENTO DE FLUORETOS

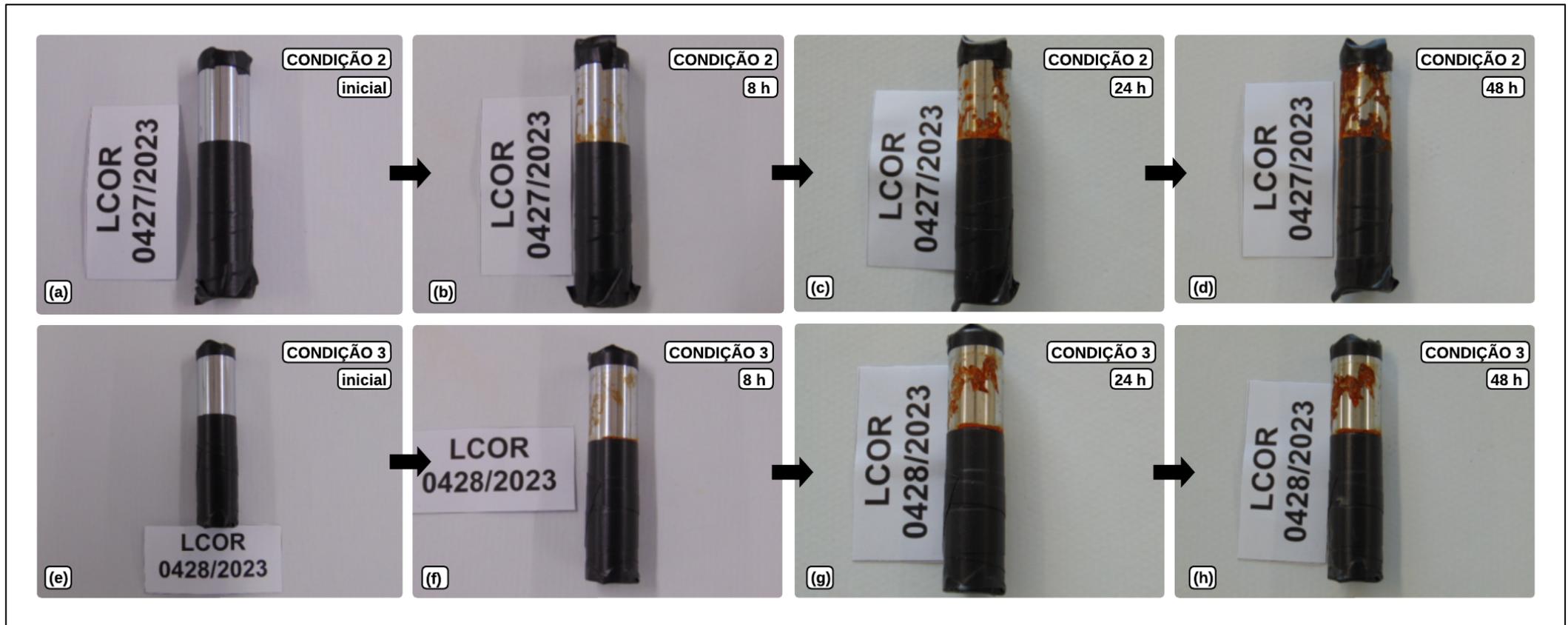
4.3.1 Ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina (*salt spray*)

A avaliação da resistência à corrosão dos corpos de prova revestidos com cromo duro isento de fluoretos foi conduzida em câmara de névoa salina, sendo realizada para todas as condições aplicadas (0, 1, 2 e 3). Esses ensaios foram conduzidos tanto na empresa Coventya Química, quanto no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da Universidade de Caxias do Sul. Ambos os ensaios resultaram em conclusões semelhantes, razão pela qual nesta seção serão apresentados apenas os resultados obtidos no LCOR.

A Figura 22 apresenta esses resultados para os corpos de prova das condições 0 e 1, enquanto a Figura 23 apresenta os resultados para os corpos de prova das condições 2 e 3. Todos os corpos de prova desse ensaio foram submetidos a 48 h de exposição à nevoa salina.

Figura 22 – Resultados dos ensaios de *salt spray* de corpos de prova revestidos com cromo duro isento de fluoretos nas condições 0 e 1

Fonte: O autor, 2023.

Figura 23 – Resultados dos ensaios de *salt spray* de corpos de prova revestidos com cromo duro isento de fluoretos nas condições 2 e 3

Fonte: O autor, 2023.

Como pode ser observado, a aplicação de cromo duro na condição 0 apresentou melhor resistência à corrosão, resistindo 48 h sem a presença de corrosão. A aplicação de cromo duro nas condições 1, 2 e 3, com a adição de catalisador, resultou em uma resistência à corrosão muito inferior, contando com regiões de corrosão já nas primeiras 8 h de ensaio. Em relação a essas condições, um aumento na concentração de catalisador isento de fluoretos não proporcionou ganhos significativos em relação à resistência à corrosão, resultado evidenciado a partir da observação do surgimento de corrosão nas primeiras 8 h, independente da concentração de catalisador.

Além disso, nas condições onde ocorreram processos corrosivos, nota-se que se trata de corrosão vermelha, devido ao fato de o substrato revestido ser aço. Revestimentos do tipo barreira, como o cromo, ao serem aplicados no substrato têm a tendência de isolar essa superfície do meio corrosivo. Devido a falhas no processo de revestimento, ao longo do tempo, agentes agressivos podem penetrar na superfície metálica, desencadeando assim um processo corrosivo (MORILLAS, 2005).

Considerando tal aspecto, pode-se constatar que o desempenho superior, em relação à corrosão dos corpos de prova da condição 0, deve-se ao fato de o revestimento preencher melhor a superfície do substrato, sem tantas descontinuidades, como foi evidenciado nas análises de EDX.

Os resultados de resistência à corrosão obtidos neste trabalho apresentam divergência em relação àqueles apresentados na literatura, uma vez que a adição de catalisadores isentos de fluoretos deveria aumentar a resistência à corrosão (BAYATLI et al., 2023). Essa constatação também foi evidenciada por D'Amaro (2004) e Boff (2020) que relataram uma maior resistência à corrosão no revestimento de cromo duro com catalisador isento de fluoretos, conforme já foi mencionado anteriormente.

Nota-se, a partir dos mapas de composição, que os revestimentos de cromo duro com a adição de catalisador isento de fluoretos são menos preenchidos por cromo, sendo possível visualizar presença de carbono em vários pontos dessa região.

A presença de carbono provavelmente deriva do material base, o qual pode ter sido exposto devido à presença de microfissuras mais profundas e menos finas, conforme observado por MEV-FEG. Essas fissuras, ao contrário das idealmente desejadas para otimizar a resistência à corrosão, apresentam características distintas

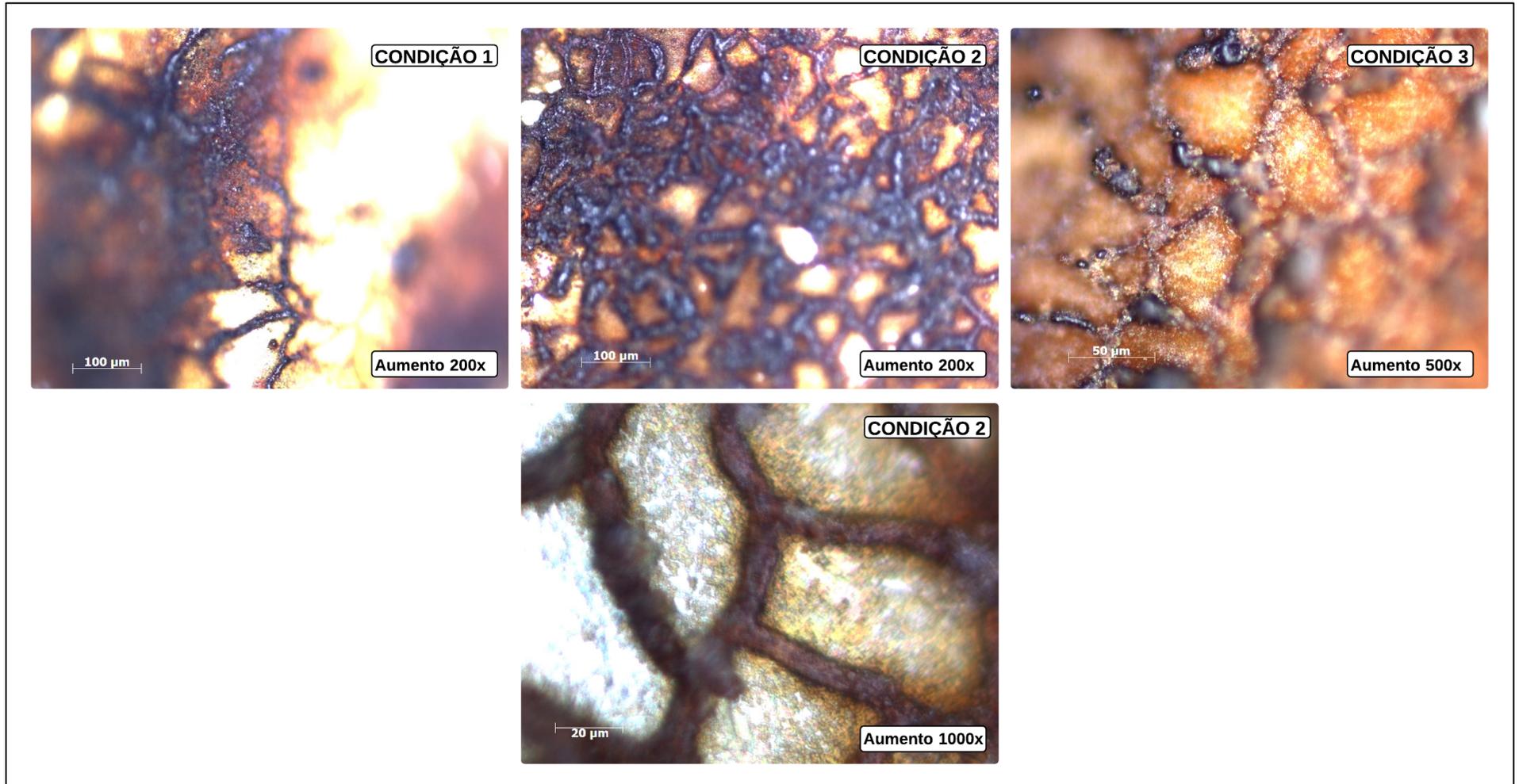
das observadas nos estudos conduzidos por Bayatlı et al. (2023), os quais produziam benefícios específicos para o revestimento.

Dado que as microfissuras permeiam toda a superfície depositada, seria lógico esperar a presença de pontos de carbono em todo o mapa de EDX. Por outro lado, na condição 0, as micrografias de MEV-FEG não exibem microfissuras, apresentando apenas algumas falhas localizadas e bem definidas no revestimento. Nesse caso, uma vez que essas falhas não abrangem toda a superfície, ao contrário das microfissuras, a exposição de substrato é menor, refletindo em uma presença reduzida de carbono no mapa de composição.

Nas pesquisas realizadas por Souza et al. (2001), também se observa uma corrosão generalizada do revestimento de cromo duro aplicado em aço após 48 h de exposição à névoa salina. O autor justifica esse fenômeno como resultado da influência das microfissuras inerentes ao processo de eletrodeposição, que atuam como canais de entrada para os processos corrosivos. Estudos de Pinto et al. (2012) também revelaram que a presença do que o autor chama de micro-trincas facilitou a penetração de íons cloretos provenientes da névoa salina no revestimento de cromo duro, resultando em processos de corrosão.

Adicionalmente, após o término dos ensaios de *salt spray*, foram realizadas análises de microscopia óptica nos corpos de prova com o objetivo de avaliar os produtos de corrosão formados nas condições 1, 2 e 3. Nessa avaliação, foi possível evidenciar que a corrosão parece preencher totalmente as microfissuras geradas, corroborando com a hipótese de que nas condições operacionais e estruturas utilizadas para a eletrodeposição da camada de cromo duro deste trabalho, podem ter sido geradas tensões internas mais elevadas e que resultaram em microfissuras mais profundas e diferentes das esperadas que contribuem para o aumento da resistência à corrosão. As imagens obtidas, a partir da análise de microscopia óptica, estão apresentadas na Figura 24.

Figura 24 – Imagens de microscopia óptica dos revestimentos de cromo duro isento de fluoretos nas condições 1, 2 e 3, após os ensaios de *salt spray*



Fonte: O autor, 2023.

A avaliação dos produtos de corrosão formados também foi realizada a partir de análises de MEV-FEG e EDX. A Figura 25 traz as imagens obtidas para todas as condições do revestimento de cromo duro isento de fluoretos que apresentaram corrosão, ou seja, 1, 2 e 3.

Em todas as condições de aplicação de cromo duro isento de fluoretos é possível visualizar o aparecimento de corrosão vermelha que, a partir da magnificação de 50 vezes, parece ocorrer de maneira mais generalizada pela superfície do material revestido, não sendo possível identificar pites isolados.

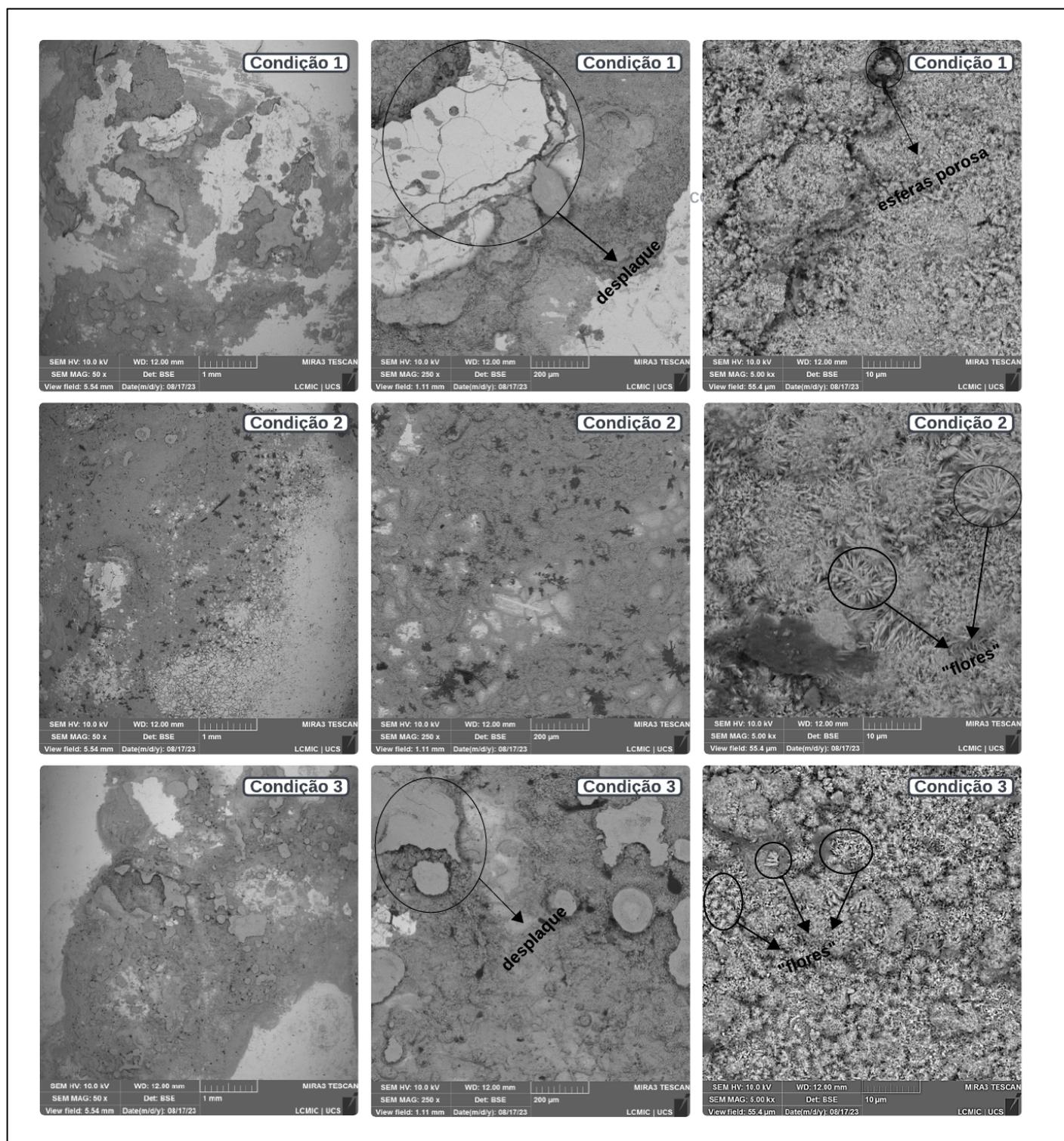
Essa constatação reafirma a hipótese de que, nas condições operacionais utilizadas neste trabalho, ocorreu a geração de microfissuras mais profundas e que facilitaram a penetração de agentes corrosivos. Como essas microfissuras estão espalhadas ao longo da superfície de todo o revestimento de cromo duro, o mecanismo de corrosão aconteceria por vários canais, ocorrendo de forma generalizada e não em pontos específicos,

Existe a formação de “flores” que são vistas mais nitidamente na condição 2 e mais sutilmente na condição 3, e esferas porosas, vistas mais nitidamente na condição 1. Esse tipo de morfologia é semelhante àquele observado por Ostroski (2019) e Menegat (2017). Esses autores avaliaram os produtos de corrosão formados em substratos de aço carbono e, segundo eles, seriam advindos da formação de óxido de ferro (III), um produto de corrosão bastante conhecido.

Nas condições 1 e 3, é possível visualizar também o deslocamento do revestimento de cromo da superfície depositada, identificado por placas isoladas. Deslocamento semelhante foi igualmente visualizado por Menegat (2017) na caracterização dos produtos de corrosão formados em corpos de prova de aço revestidos de cromo trivalente.

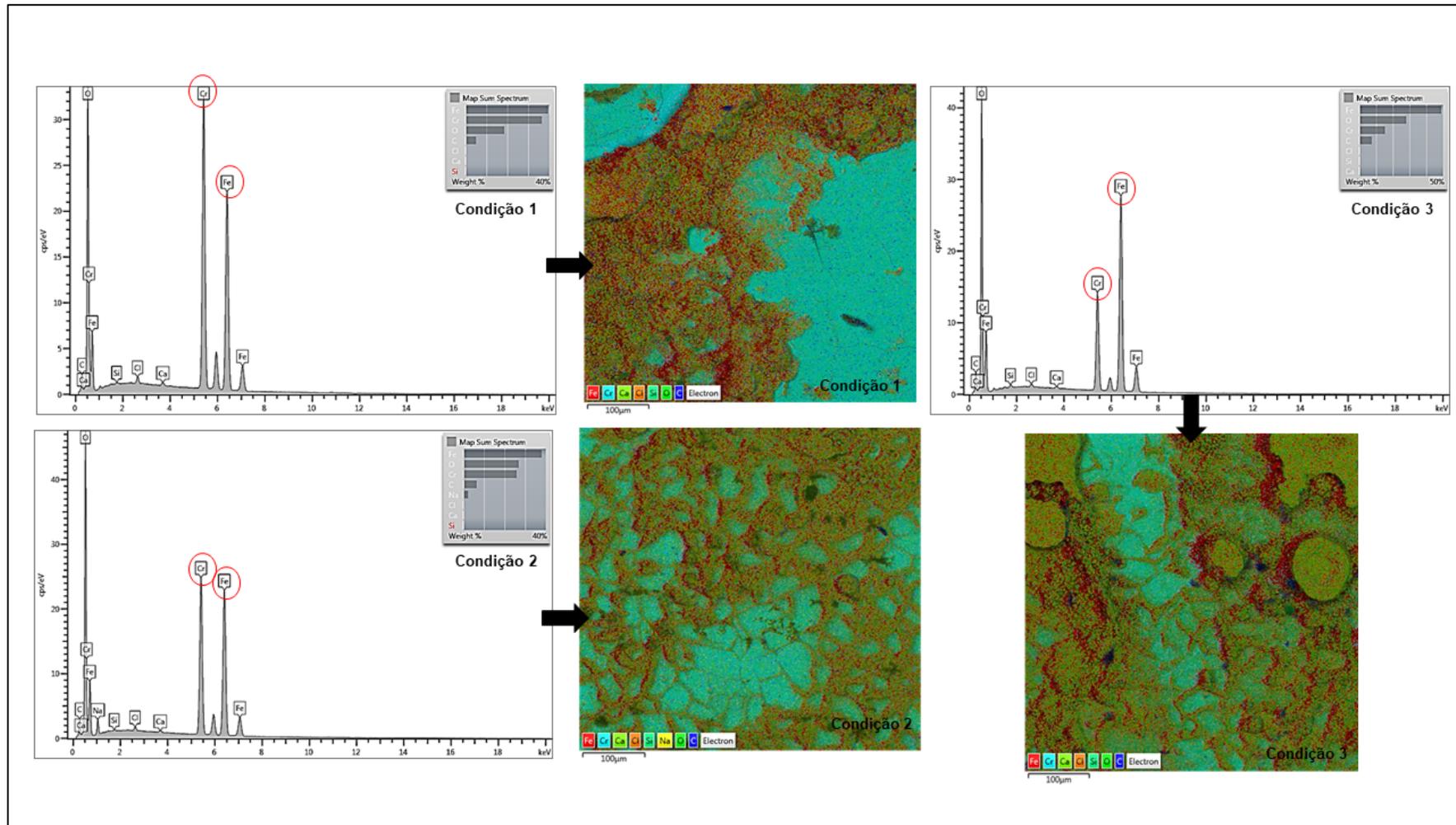
Da mesma forma que a avaliação visual não proporciona uma identificação clara da condição que, com a adição de catalisador, apresentou um desempenho superior em relação à corrosão, as micrografias obtidas por MEV-FEG também não permitem uma análise precisa nesse contexto, revelando comportamentos semelhantes entre as diferentes condições. Nesse cenário, as análises de EDX, apresentadas na Figura 26, desempenharam um papel importante no fornecimento de informações para a conclusão que será apresentada a seguir sobre a condição em que o revestimento foi menos suscetível ao efeito corrosivo

Figura 25 – Micrografias de MEV-FEG dos corpos de prova revestidos de cromo duro isento de fluoretos nas condições 1, 2 e 3, após os ensaios de *salt spray*



Fonte: O autor, 2023.

Figura 26 – Análises de EDX do revestimento de cromo duro isento de fluoretos nas condições 1, 2 e 3, após os ensaios de *salt spray*



Fonte: O autor, 2023.

A partir dos resultados das análises de EDX apresentados na Figura 26, é possível confirmar que se trata de corrosão vermelha, devido à presença de ferro e oxigênio, sugerindo a formação de óxido de ferro (III) em todas as condições de revestimento de cromo duro isento de fluoretos aplicadas. A presença do elemento cloro também indica que o íon agressivo cloreto, proveniente da solução de névoa salina, penetrou o revestimento, ultrapassando o efeito barreira do cromo duro depositado.

Vasques (2016) afirma que a análise de EDX depende da densidade do material que será avaliado e também da tensão do feixe de elétrons. Desta maneira, a baixa intensidade nos picos de cromo e alta intensidade nos picos de ferro e oxigênio pode revelar que a espessura do revestimento de cromo diminui a partir do processo de corrosão, e que este resultou na formação de óxidos que explicam a alta no pico de oxigênio. Essa afirmação é corroborada por Panossian (1993) que afirma que os processos de corrosão deterioram os revestimentos, fazendo com que estes diminuam sua espessura até que o substrato seja totalmente exposto.

Analisando melhor os resultados de EDX, pode-se notar que a percentagem do elemento cromo vai diminuindo nas condições 1, 2 e 3 gradativamente, evidenciando que a corrosão danificou mais o revestimento, à medida que maiores quantidades de catalisador isento de fluoretos foram adicionadas.

Essa constatação está alinhada com a hipótese explorada neste trabalho, que sustenta um aumento das microfissuras com o incremento do catalisador isento de fluoretos. No entanto, é importante ressaltar que, nas condições de aplicação específicas empregadas neste estudo, essas microfissuras podem ter se formado de maneira mais pronunciada, expondo mais profundamente o substrato. Esse efeito contraditório pode divergir das expectativas inicialmente formuladas.

4.3.2 Ensaio de resistência a corrosão através de câmara úmida

A avaliação da resistência à corrosão dos corpos de prova revestidos com cromo duro isento de fluoretos foi conduzida também por meio de ensaios de câmara úmida, realizados para todas as condições aplicadas (de 0 a 3).

A Figura 27 apresenta os resultados obtidos a partir deste ensaio que foi efetuado expondo os corpos de prova a 408 h em câmara úmida. Por se tratar de um

ensaio menos agressivo que o *salt spray*, uma maior exposição foi necessária para que fosse possível avaliar o processo de corrosão.

Figura 27 – Resultados dos ensaios de câmara úmida dos corpos de prova revestidos com cromo duro isento de fluoretos para todas as condições aplicadas



Fonte: O autor, 2023.

No que se refere aos resultados obtidos, a condição de aplicação de cromo duro sem adição de catalisador isento de fluoretos teve melhor desempenho, não apresentando corrosão durante o tempo total de ensaio avaliado e indo ao encontro dos resultados discutidos anteriormente. Em relação às condições com a adição de catalisador, nota-se que com um aumento da concentração, há uma piora em relação ao desempenho dos corpos de prova à corrosão, aparecendo cada vez mais cedo (condição 1 – 168 h, condição 2 – 72 h, condição 3 – 48 h).

O ensaio de câmara úmida efetivamente permitiu uma avaliação melhor em relação ao surgimento da corrosão, sendo possível notar a diferença em cada condição, o que não foi possível no ensaio de *salt spray*, já que todas as condições com adição de catalisador apresentaram corrosão nas primeiras horas avaliadas.

Os resultados obtidos nos ensaios de câmara úmida reafirmaram a hipótese apresentada neste trabalho de conclusão de curso. Observou-se que a adição de catalisador isento de fluoretos está diretamente relacionada à diminuição no período de aparecimento da corrosão nos corpos de prova. Essa correlação pode ser atribuída ao surgimento de microfissuras mais profundas, induzidas pelas condições operacionais empregadas, as quais serviram como caminho para os mecanismos de corrosão.

4.3.3 Ensaio eletroquímico - curvas de polarização

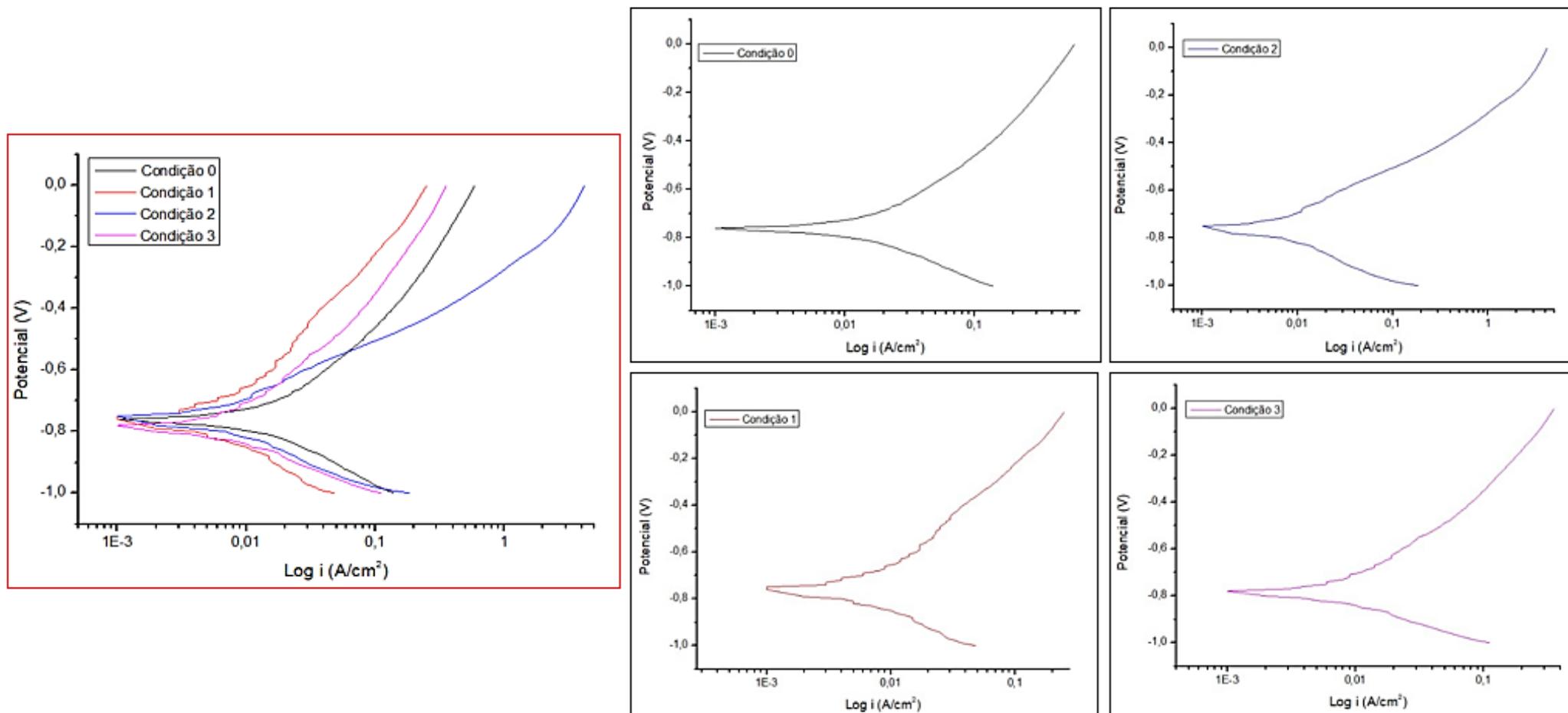
A última avaliação quanto ao comportamento da corrosão ocorreu a partir de ensaio eletroquímico por curvas de polarização, utilizando um eletrodo de referência de calomelano saturado e um contra-eletrodo de platina.

Nessa etapa, os corpos de prova revestidos com cromo duro isento de fluoretos em todas as condições foram avaliados. Todas as análises foram realizadas até que triplicatas semelhantes fossem obtidas. A Figura 28 apresenta esses resultados, tendo uma curva de polarização representativa para cada condição. As demais curvas que compõem a triplicata encontram-se no ANEXO 1.

Observando os resultados obtidos por meio das curvas de polarização, verifica-se uma semelhança de comportamento, não existindo a presença de zonas de passivação em nenhuma das condições avaliadas e apresentando valores próximos para limite de corrente catódica.

O fato de não existir zonas de passivação nas condições em que existe o revestimento de cromo duro pode estar atrelado à utilização da solução de cloreto de sódio 3,5% (m/V) no ensaio. Segundo Gentil (2022), a passividade do cromo pode ser prejudicada por substâncias redutoras, polarização catódica e íons halogenetos, especialmente cloretos. O íon cloreto tem a capacidade de penetrar na camada de óxido ou dispersar-se coloidalmente, aumentando a permeabilidade. Embora o cromo seja normalmente passivo quando exposto ao ar, a presença de íons cloreto em pontos específicos pode comprometer essa passividade.

Figura 28 – Curvas de polarização utilizando NaCl 3,5% (m/V) para os corpos de prova em todas as condições de aplicação de cromo duro



Fonte: O autor, 2023.

Com a técnica de extrapolação de Tafel foi possível obter a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}), sendo que os resultados se encontram na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de densidade de corrente e potencial de corrosão para todas as condições de revestimento de cromo duro aplicadas

| | Densidade de corrente de corrosão (A/cm ²) | Potencial de corrosão (V) |
|-------------------|--|---------------------------|
| Condição 0 | $1,2 \times 10^{-2}$ | -0,77 |
| Condição 1 | $5,0 \times 10^{-3}$ | -0,79 |
| Condição 2 | $7,0 \times 10^{-3}$ | -0,79 |
| Condição 3 | $7,0 \times 10^{-3}$ | -0,80 |

Fonte: O autor, 2023.

Observando-se os resultados de potencial de corrosão, nota-se que os valores estão bem próximos entre si, não havendo uma melhora significativa com a adição de catalisador isento de fluoretos nos revestimentos de cromo duro.

Em relação às densidades de corrente de corrosão, verifica-se uma pequena redução deste valor nas condições com catalisador isento de fluoretos; porém, como se trata de uma redução discreta, esta não foi capaz de acarretar em uma cinética de corrosão mais lenta.

Valores de potencial semelhantes foram encontrados nos estudos de Silva (2018), que obteve resultados na ordem de -0,73 V para revestimentos de cromo duro sem adição de catalisador, evidenciando que os resultados obtidos neste trabalho são corroborados pela literatura e que a adição de catalisador não proporcionou ganhos significativos em relação aos parâmetros eletroquímicos.

Esse resultado vai ao encontro do que foi observado nos ensaios de *salt spray* e câmara úmida, onde não existiu ganhos quanto à resistência à corrosão nos corpos de prova revestidos com cromo duro com catalisador isento de fluoretos.

5. CONCLUSÃO

A partir das investigações conduzidas neste estudo, foi possível avaliar o desempenho de um catalisador isento de fluoretos em processos de cromo duro em escala laboratorial. Apesar de resultar em uma otimização na velocidade de deposição, esse tipo de catalisador não foi satisfatório nas condições operacionais avaliadas, revelando um desempenho inferior no que diz respeito à corrosão, quando comparado aos processos de cromo duro sem essa adição.

Ao examinar as micrografias obtidas por MEV-FEG, nota-se o surgimento das microfissuras esperadas com a adição do catalisador isento de fluoretos. Contudo, essas fissuras podem ter se propagado mais profundamente do que o desejado, devido a tensões internas mais elevadas durante o processo de eletrodeposição, possivelmente servindo como canais para mecanismos corrosivos.

As análises de EDX também evidenciaram um revestimento menos preenchido por cromo nas condições com adição de catalisador, em comparação com a condição sem essa adição. Inúmeros pontos de carbono, provenientes do material base, reforçam a hipótese de que essas microfissuras geradas podem ter atingido profundidades suficientes para expor o substrato.

Os ensaios de *salt spray* destacaram uma menor resistência à corrosão nos revestimentos com a adição do catalisador isento de fluoretos. Independentemente da quantidade de catalisador adicionado, os corpos de prova apresentaram corrosão nas primeiras 8 h de ensaio avaliadas. Já os revestidos com cromo duro, sem a presença de catalisador, não demonstraram alterações.

As análises por MEV-FEG e EDX dos produtos de corrosão confirmaram a presença de corrosão vermelha, revelando uma deterioração mais acentuada dos revestimentos, ou seja, uma menor resistência à corrosão, à medida que aumentava a concentração de catalisador.

As análises por microscopia ótica, por sua vez, evidenciaram que as microfissuras foram preenchidas por corrosão, sustentando a hipótese de que essas fissuras podem ter se formado de maneira mais profunda, desencadeando processos corrosivos.

No que se refere aos ensaios de câmara úmida, os mesmos ratificaram que a corrosão ocorreu de forma mais acelerada em condições com maior quantidade de

catalisador, com a condição 3 apresentando corrosão em 48 h, a condição 2 em 72 h, a condição 1 em 168 h, e a condição 0 não manifestando corrosão.

Por fim, as curvas de polarização revelaram a ausência de benefícios com a adição de catalisador, sem aumento no potencial de corrosão e sem redução significativa na densidade de corrente de corrosão.

Em síntese, a inclusão do catalisador isento de fluoretos no processo de cromo duro, nas condições operacionais descritas, não proporcionou benefícios discerníveis, resultando no comprometimento de algumas das propriedades avaliadas.

Nesse sentido, torna-se imprescindível conduzir investigações mais abrangentes, não apenas para validar essas constatações, mas também para aprimorar as condições empregadas na implementação deste estudo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, sugere-se:

- I. verificar a possibilidade de utilização de outra estrutura para realizar o processo de eletrodeposição, preferencialmente mais próxima àquela de dimensões industriais;
- II. avaliar a influência da adição de catalisador isento de fluoretos no processo de eletrodeposição nas mesmas concentrações, variando os outros parâmetros operacionais como densidade de corrente, temperatura e tempo de aplicação;
- III. utilizar concentrações maiores de catalisador isento de fluoretos no processo de eletrodeposição, com o objetivo de verificar a influência desse parâmetro na morfologia das microfissuras geradas, incluindo sua profundidade;
- IV. verificar a atuação do revestimento de cromo duro com a adição de outros tipos de catalisadores.

REFERÊNCIAS

- ALVES, J. C. C. CORROSÃO: ESTUDO DE CASO SOBRE RUPTURA DO CONCRETO. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, [S. L.], v. 4, p.16-28, out. 2004.
- AMARAL, R. S. **Análise de segurança de dutos com defeitos de corrosão**. 2011. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO. **Normas técnicas - Consolidação do conhecimento e da experiência na área de corrosão**. Rio de Janeiro: ABRACO, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO. **QUALIFICAÇÃO PARA INSPETOR DE PINTURA INDUSTRIAL**. Rio de Janeiro: ABRACO, 2019.
- 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.
- BARBOSA, R. S. **Efeito da adição do glicerol na eletrodeposição do cobre em substrato de aço**. 2021. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2021.
- BAYATLđ, A. *et al.* Effect of Organic Catalyst Addition on Pitting Evolution at Hard Chromium Plating. **Journal Of Materials Engineering And Performance**, [S.L.], v. 32, n. 5, p. 2319-2329, 3 fev. 2023. Springer Science and Business Media LLC.
- BOFF, D. R. **ADITIVO M 110**: inibidor para decapagem ácida. Caxias do Sul: Coventya Química Ltda, 2018. Boletim técnico.
- BOFF, D. R. **CHROME CR 450**: cromo duro isento de fluoretos. Caxias do Sul: Coventya Química Ltda, 2022. Boletim técnico.
- BOFF, D. R. **PRESOL 7067**: desengraxante eletrolítico para aço. Caxias do Sul: Coventya Química Ltda, 2017. Boletim técnico.
- BOFF, D. R. Os processos de cromo duro: do hexavalente convencional ao trivalente. **Revista Tratamento de Superfície**, v. 1, n. 219, p. 36-39, 10 abr. 2020.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.
- COVENTYA QUÍMICA. **CHROME 450 Technical**. The COVENTYA: Coventya, 2009.
- D'AMARO, J. Cromo duro: comparativo de processos. **Tratamento de superfície ABTS**, n. 128, p. 32-36. São Paulo, 2004.

DENNIS, J.K.; SUCH, T. E. **Nickel and Chromium Plating**. 3 ed. Woodhead Publishing, 1993.

FRANCO, P. F. **Projeto e dimensionamento de uma linha de galvanoplastia**. 2022. 116 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2022.

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

GENTIL, V. **Corrosão**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022.

GONÇALVES JUNIOR, J. L. *et al.* Avaliação tribológica do cromo duro e texturização aplicadas em aços para a fabricação de cilindros de laminação a frio. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 336-344, 2012. Editora Cubo.

GRANATO, J. **Otimização dos parâmetros de processo de cromagem visando redução de trincas no revestimento**. 2019. 61 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2019.

ICZ (c20--). **Corrosão**: Conceito de corrosão. Disponível em: <<https://www.icz.org.br/corrosao.php>>. Acesso em: 28 de março de 2023.

KANANI, N. **Electroplating**. Reino Unido: Elsevier Science, 2004.

KUBIAKI, B. **Análise da influência dos parâmetros de processo de eletrodeposição na geração de destacamento em camada de cromo duro funcional**. 2017. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Itajubá Programa de Pós-Graduação Profissional Engenharia de Materiais, Itajubá, 2017.

LOU, X. *et al.* Study the effects of methane disulfonic acid sodium salt on Cr (VI) reduction using rotating disk electrode. **Materials Research Express**, [S.L.], v. 8, n. 7, p. 076513, 1 jul. 2021.

MARTINS, D. F. **Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MATOS, T. **A influência da preparação da superfície na cromagem de barras de aço SAE 1045**. 2016. 66 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MENEGAT, J. P. **Avaliação da substituição do revestimento eletrolítico de Cr⁶⁺ por Cr³⁺ com passivador eletrolítico trivalente**. 2017. 82 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química., Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

MORAES, J. A. **Estudo do Comportamento do Revestimento de Conversão à Base de Zircônio e Zircônio/Titânio sobre Aço Carbono**. 2010. Tese (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2010.

MORILLAS, D. J., **Aplicação de dissolução anódica para avaliação de descontinuidades em revestimentos de cromo duro**. 2005. 193 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), UFPR – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

NASCIMENTO, M. P. *et al.* Efeito das microtrincas dos eletrodepósitos de cromo duro aditivado e convencional no aço de uso aeronáutico - ABNT 4340. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 15., 1999, São Paulo. **Anais [...]**. p. 1-10.

NEWBY K. R. **Functional Chromium Plating, Metal finishing**, vol. 98, p. 223-233. [S.L.]: 2004.

NUNES, L. P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, 2007.

OLIVEIRA, A. R. **Corrosão e tratamento de superfície**. Belém: IFPA, Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2012. 104 p.

OSTROSKI, V. AVALIAÇÃO DA VELOCIDADE DE CORROSÃO NOS EQUIPAMENTOS PORTUÁRIOS. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 848, 4 abr. 2019. Anima Educação

PADILHA, R. Q. **Influência na vida em fadiga da espessura das camadas de níquel e cromo duro em aço ABNT 4340**. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

PAGOTTO, J. F. **Métodos de proteção contra a corrosão de ligas metálicas**. 2013. 173 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

PANNONI, F. D. Parafusos estruturais de aço patinável na construção em aço - Parte I. **Revista do Parafuso**, [S.L.], mar. 2014. Disponível em: <<http://www.revistadoparafuso.com.br/v1/modelo/noticia.php?id=705>>. Acesso em: 02 abr. 2023.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1ª. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 1, 1993.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1ª. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 2, 1993.

PANOSSIAN, Z. Propriedades dos banhos e dos eletrodepósitos de níquel. **Revista Tratamento de Superfície**, São Paulo, v. 1, p. 28-36, março 1996. Disponível em: <https://www.portalts.com.br/banho-de-niquel-tipo-watts-parte-3>. Acesso em: 11 set. 2023.

PESTANA, A. S. P. **Tratamentos de Prevenção e Proteção Anticorrosivas para Estruturas Metálicas**. 2018. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade da Madeira, Funchal, 2018.

PINTO, D. L. M. F. *et al.* **Avaliação da incidência de trincas e sua influência na resistência a corrosão de aços revestidos com diferentes espessuras de cromo**. In: INTERCORR 2012, 157., 2012, Salvador. **Anais [...]**. p. 2-11.

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

REIDENBACH, F. **ASM Handbook: Surface Engineering**. ASM International, 1994.

REVIE, R. W. **Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering**. 4. ed. Wiley-Interscience, Inc., 2008.

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

ROSA, M. C. **Influência da temperatura e da composição química do banho de cromo sobre as propriedades do revestimento de cromo duro**. 2019. 73 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Ministério da Educação Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

SILVA, I. C. G. **Avaliação da resistência à corrosão de eletrodepósitos de cromo duro obtidos de eletrólitos à base de dicromatos e com adição de agentes complexantes**. 2018. 8 f. Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2018.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5. ed. [S. L.]: AMGH, 2012.

SOUZA, R. *et al.* Análise da fadiga, corrosão e desgaste abrasivo do cromo duro eletrodepositado e revestimento de carbetto de tungstênio por HVOF no aço ABNT 4340. **Projeções**, São Paulo, v. 19/20, p. 59-69, nov. 2001.

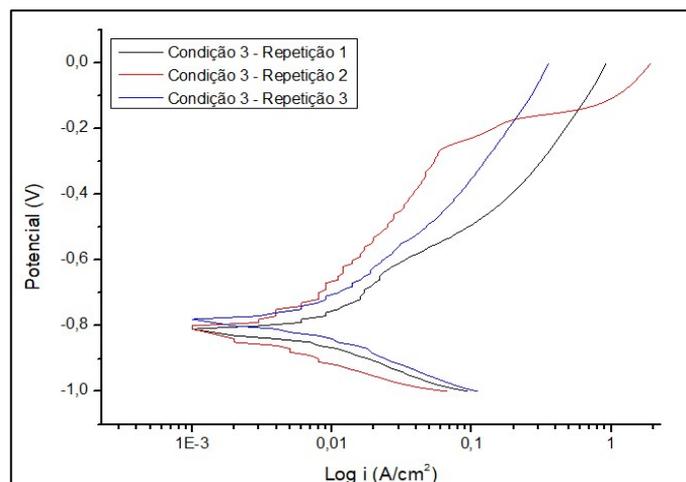
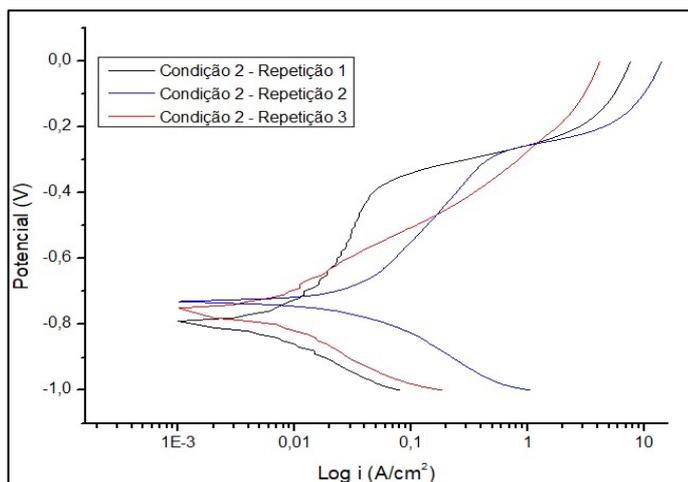
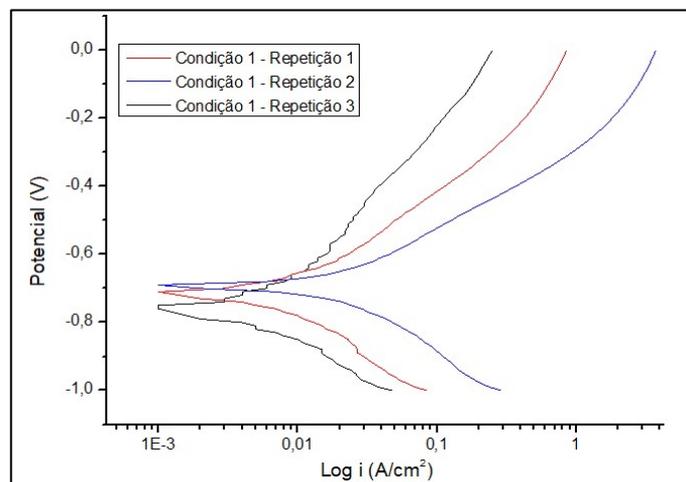
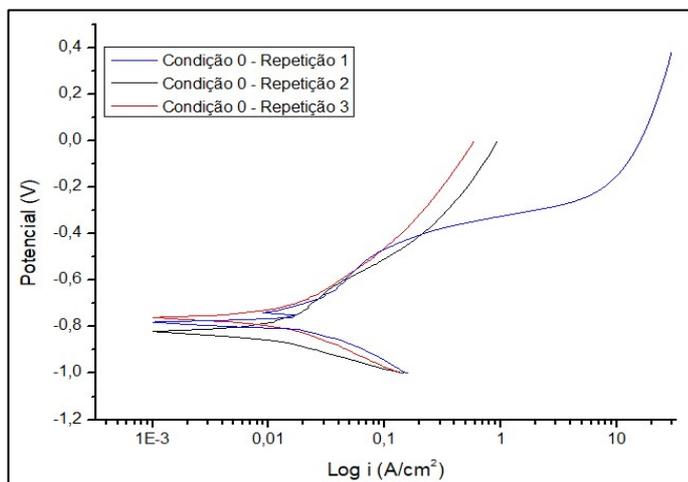
VALANDRO, L. *et al.* INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE E NÍQUEL SOBRE O ZAMAC. **Revista Tecnologia e Tendências**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 159, 20 dez. 2019. Associação Pró-Ensino Superior em Novo Hamburgo.

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.

WEINER, Robert. **Cromo**. In: Galvanotécnica Prática. 2 v. São Paulo: Polígono, 1973.

ANEXO 1

TRIPLICATAS DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE CROMO DURO ISENTO DE FLUORETOS NAS CONDIÇÕES 0, 1, 2 E 3



Fonte: O autor, 2023.