

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA  
E DOS MATERIAIS - PPGEMM

ESTUDO DA FALTA DE ADESÃO  
DE ELETRODEPÓSITOS DE CROMO SOBRE NÍQUEL

ADRIANA NUNES WOLFFENBÜTTEL  
BACHAREL EM QUÍMICA

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM

PORTO ALEGRE

1992

ESTUDO DA FALTA DE ADESÃO  
DE ELETRODEPÓSITOS DE CROMO SOBRE NÍQUEL

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos  
para obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

ADRIANA NUNES WOLFFENBÜTTEL

Bacharel em Química

1992

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração de Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

ORIENTADOR:

Dr. Adão Mautone

PPGEMM - UFRGS

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Adão Mautone

PPGEMM - UFRGS

Dr. João Alziro Jornada

PPGEMM - UFRGS

Dra. Denise Schermann Azambuja

PPGEMM - UFRGS

o  
Eng. Carlos Alberto Cassou

Varig - Fundação Ruben Berta

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Adão Mautone pela orientação e amizade prestados durante a execução deste trabalho.

Aos meus pais cujo apoio foi decisivo para a conclusão deste trabalho.

Ao meu esposo pela pronta assistência sempre que solicitado.

Às colegas Ester S. Rieder, Lisete C. Scienza, Patrícia L. Machado, Deyse Cabistani, Andréa Bernardes, Jane Z. Ferreira, Carlos Ferreira e Virginia R. Dihl pela amizade, sugestões e estímulo.

Ao colega Júlio Ratzkowski pela execução dos gráficos presentes neste trabalho.

Aos funcionários do LACOR, em especial à Ivone Dadalt, Elis Regina Beltrame, Tânia Regina da Luz Escouto, Ricardo G. Mombrú, Ruvan de Almeida, Martin Bischoff, Henrique C. M. Vanzin, Gilberto Lacerda, André Kinukawa, Neri Ribeiro e Rogério J. Pinto pela colaboração.

Ao LAMEF, nas pessoas do Prof. Telmo Strohaecker e  
o  
Eng. Predi Medina.

Ao Instituto de Física, nas pessoas dos Profs. João Alziro Jornada, Altair S. Pereira e Marcos Antonio Z. Vasconcelos, pelos Espectros de Difração de Raio X e orientação na sua análise.

À Varig - Fundação Ruben Berta -, nas pessoas dos Eng.<sup>os</sup> Romeu José Hoffmann, Carlos Alberto Cassou e Ana Luiza Sperb e funcionários Adelmo Oscar Diefenthaler, Darci José Tedesco e Marino S. Dias Junior, pela utilização do microscópio ótico e execução dos eletrodepósitos de níquel sulfamato e níquel Watts.

À COPESUL, nas pessoas do Eng.<sup>o</sup> Luis Carlos Gregianin e inspetor Paulo Cesar Zeltzer, pela utilização do microscópio eletrônico.

À Indústria DHB, nas pessoas do Eng.<sup>o</sup> Luiz Fernando Tubino e funcionário Ademar F. Chaves, pela utilização do medidor de espessura de eletrodepósitos (Couloscope).

À Indústria Narcosul pela doação dos corpos de prova.

Ao Conselho de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior (CAPES) e ao Programa de Fomento à Pesquisa (PROPESP) pelo suporte financeiro.

A Deus e  
a todos aqueles para quem  
a seqüência de palavras  
"acabei minha tese"  
soa como uma boa e bela  
música ...

## ÍNDICE

	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XI
ÍNDICE DE TABELAS .....	XXIV
SIMBOLOGIA .....	XXVII
RESUMO .....	XXVIII
ABSTRACT .....	XXIX
INTRODUÇÃO .....	XXX
HISTÓRICO .....	XXXII
I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	1
1.1 BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE CROMO .....	1
1.2 FONTES DE ENERGIA PARA ELETRODEPOSIÇÃO .....	3
1.2.1 CORRENTE CONTÍNUA (cc) E CORRENTE ALTERNADA (ca) .....	3
1.2.2 CORRENTE PULSANTE QUADRADA .....	8
1.3 DEFINIÇÕES DE RIPPLE .....	9
1.4 VALOR DE RIPPLE NA ELETRODEPOSIÇÃO DO CROMO .....	13
1.5 ESTRUTURA E MORFOLOGIA DOS DEPÓSITOS DE CROMO ...	16
1.6 EFEITO DO HIDROGÊNIO NA ELETRODEPOSIÇÃO DO CROMO	21
1.7 PREPARO DA SUPERFÍCIE DO METAL BASE (SUBSTRATO) .	23
1.8 TENSÕES E TRINCAS NOS ELETRODEPÓSITOS DE CROMO ..	27
1.9 INFLUÊNCIA DA CORRENTE ELÉTRICA .....	35
1.10 MECANISMO .....	45
1.10.1 DEPOSIÇÃO ATRAVÉS DO Cr <sup>+3</sup> .....	45
1.10.2 REDUÇÃO DIRETA .....	46
1.10.3 REDUÇÃO SUCESSIVA .....	47

1.10.4	FORMAÇÃO DE COMPLEXOS .....	47
1.10.5	REDUÇÃO POR HIDROGÊNIO ATÔMICO .....	47
1.10.6	FORMAÇÃO DO FILME CROMO-CROMATO .....	48
1.10.7	MECANISMO DE HOARE .....	51
1.11	CROMAGEM À ALTA VELOCIDADE .....	59
II.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	63
2.1	ETAPAS DO TRABALHO EXPERIMENTAL .....	63
2.2	MATERIAIS UTILIZADOS .....	64
2.2.1	EQUIPAMENTOS .....	64
2.2.2	CORPOS DE PROVA (CP) .....	66
2.2.2.1	PREPARO DOS CORPOS DE PROVA .....	68
2.3	CROMAGEM PADRÃO .....	70
2.3.1	CROMAGEM PADRÃO COM FONTE DE CORRENTE PULSANTE .....	72
2.3.2	CROMAGEM PADRÃO COM FONTE DE TENSÃO .....	77
2.4	CROMAGEM NÃO PADRÃO COM VARIAÇÃO NAS CONDIÇÕES INICIAIS .....	83
III.	RESULTADOS .....	86
3.1	ENSAIOS COM FONTE DE CORRENTE PULSANTE .....	86
3.1.1	ANÁLISE AO MICROSCÓPIO ÓTICO (m.o.) .....	88
3.1.2	ANÁLISE AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (m.e.v.) .....	91
3.2	ENSAIOS COM FONTE DE TENSÃO .....	97
3.2.1	ANÁLISE AO MICROSCÓPIO ÓTICO (m.o.) .....	99
3.2.2	ANÁLISE AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (m.e.v.) .....	101



3.2.3	ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	105
3.2.4	MEDIÇÃO DO POTENCIAL DO CORPO DE PROVA ( E ) ..... CP	108
3.4	ENSAIOS COM VARIAÇÕES NAS CONDIÇÕES INICIAIS .....	110
3.3.1	ANÁLISE AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO (m.e.v.).	113
3.3.2	ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	126
3.3.3	MEDIÇÕES DE POTENCIAIS .....	138
3.3.3.1	MEDIÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO ( E ) ..... cor	138
3.3.3.2	MEDIÇÃO DO POTENCIAL DO CORPO DE PROVA ( E ) NOS ENSAIOS ..... CP	141
IV.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	144
4.1	BRILHO E ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA .....	144
4.2	ESTRUTURA CRISTALINA .....	146
4.3	RUGOSIDADE .....	148
4.4	ESPESSURA DE CAMADA ELETRODEPOSITADA .....	148
4.5	TAMANHO DE GRÃO .....	150
4.6	RELAÇÃO ENTRE RUGOSIDADE E TAMANHO DE GRÃO .....	153
4.7	TRINCAS .....	154
4.8	RUPTURA E DESCASCAMENTO DOS DEPÓSITOS NOS ENSAIOS COM VARIAÇÕES NAS CONDIÇÕES INICIAIS .....	161
4.9	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	174
4.9.1	METAS ALCANÇADAS .....	174
4.9.2	MECANISMOS .....	174

V. CONCLUSÕES .....	176
VI. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	179
ANEXOS: A - DEFINIÇÕES DE TENSÃO E CORRENTE .....	180
B - CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS BANHOS DE NÍQUEL .....	181
C - PREPARO E ANÁLISE DE SOLUÇÕES .....	182
D - ÂNODOS .....	186
E - AVALIAÇÃO DA RUGOSIDADE MÉDIA E PREPARO DOS CORPOS DE PROVA PARA MICROGRAFIA .....	187
F - DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	188
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	196

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1 - Representação da corrente contínua em gráfico ixt .....	3
FIGURA 2 - Representação gráfica da corrente alternada em relação ao tempo .....	4
FIGURA 3 - Representação gráfica ixt : a- corrente alternada monofásica, b- retificação, c- corrente contínua pulsante resultante .....	5
FIGURA 4 - Representação gráfica ixt : a- corrente alternada trifásica, b- retificação, c- corrente contínua resultante .....	5
FIGURA 5 - Efeito do capacitor na corrente contínua resultante de retificação monofásica .....	6
FIGURA 6 - Efeito do capacitor na corrente contínua resultante de retificação trifásica .....	7
FIGURA 7 - Exemplos de ondas pulsantes quadradas: a- Pulso unipolar, b- Pulso reverso , c- Pulso sobre pulso unipolar, d- Pulso duplo unipolar .....	8
FIGURA 8 - Forma de onda hipotética usada para as definições 1, 2, 3, 4 e 5 dos valores de ripple .....	9
FIGURA 9 - Forma de onda resultante de : a- retificação monofásica, b- retificação trifásica .....	12

FIGURA 10 - Estruturas cristalinas encontradas nos eletrodepósitos de cromo: a- ccc, b- hcc, c- cfc .....	16
FIGURA 11 - Efeito da frequência de ripple no conteúdo de hidrogênio e intensidade de cromo hcc .....	17
FIGURA 12 - Variação da estrutura cristalina do eletrodepósito de cromo ao longo de uma barra, em relação a elevação da temperatura, em gradientes de tempo distintos: curva A - barra aquecida por 15 minutos; curva B- barra aquecida por 60 minutos .....	19
FIGURA 13 - Curva tensão x espessura para eletrodepósito de cromo .....	28
FIGURA 14 - Diagrama esquemático do corte transversal do depósito de cromo, mostrando o mecanismo de preenchimento das trincas com novas camadas de cromo .....	30
FIGURA 15 - Relação entre frequência de ripple e intensidade de difração dos cristais ccc e hcc de cromo .....	40
FIGURA 16 - Efeito da frequência da corrente pulsante $H_{\text{p}}$ na aparência da superfície do eletrodepósito de cromo a $60 \text{ A/dm}^2$ .....	42
FIGURA 17 - Representação esquemática da relação entre o pH do filme catódico e a estrutura cristalina encontrada no depósito de cromo .....	43

FIGURA 18 - Curva potenciostática da redução catódica (CrO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na razão de 100/1, CrO <sub>3</sub> 50 g/l, 30 C, 0,5 mV/s) .....	50
FIGURA 19 - Estrutura tetraédrica do íon tricromato: HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	51
FIGURA 20 - Visualização simplificada da interface cátodo- solução no banho de cromo .....	52
FIGURA 21 - Curvas ideais de distribuição para o número Nn (complexo tricromato-oxi-bisulfato) como função do número n (ligações por pontes de hidrogênio das extremidades C=O com os íons HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ), para os valores de três razões CrO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : A) 10 / 1, B) 100/1, C) 1/1 .....	58
FIGURA 22 - Representação da adsorção de H <sub>2</sub> O/H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> na superfície do cátodo .....	60
FIGURA 23 - Mecanismo da redução do íon Cr <sup>+6</sup> a cromo metálico por deslocamento de uma molécula de água adsorvida no cátodo .....	61
FIGURA 24 - CP adaptado ao suporte de polipropileno com conecção a um fio de cobre .....	69
FIGURA 25 - Montagem para a ativação anódica .....	70
FIGURA 26 - Gráfico da densidade de corrente média x tempo, com a fonte de corrente pulsante .....	73
FIGURA 27 - Montagem do sistema para a medição do valor de ripple de tensão durante os ensaios com fonte de corrente pulsante .....	74

FIGURA 28 - Montagem do sistema para a medição do valor de ripple de corrente durante os ensaios com fonte de tensão ( $R = 0,1 \text{ ohm}$ ) .....	74
FIGURA 29 - Ensaio A: a- curva de corrente , b- curva de tensão .....	75
FIGURA 30 - Ensaio E: a- curva de corrente , b- curva de tensão .....	76
FIGURA 31 - Ensaio I: a- curva de corrente, b- curva de tensão .....	76
FIGURA 32 - Gráfico da densidade de corrente média x tempo, com a fonte de tensão .....	78
FIGURA 33 - Esquema elétrico da fonte de tensão .....	78
FIGURA 34 - Montagem do sistema para a medição do valor de ripple de tensão durante os ensaios com fonte de tensão .....	79
FIGURA 35 - Montagem do sistema para a medição do valor de ripple de corrente durante os ensaios com fonte de tensão ( $R = 0,1 \text{ ohm}$ ) .....	79
FIGURA 36 - Ensaio J: a- curva de corrente , b- curva de tensão .....	37
FIGURA 37 - Ensaio L: a- curva de corrente , b- curva de tensão .....	81
FIGURA 38 - Ensaio M: a- curva de corrente , b- curva de tensão .....	82
FIGURA 39 - Ensaio N: a- curva de corrente , b- curva de tensão .....	39

FIGURA 40 - Gráfico da densidade de corrente média x tempo, para o ensaio 0 .....	85
FIGURA 41 - Gráfico da densidade de corrente média x tempo, para o ensaio P .....	85
FIGURA 42 - Gráfico da densidade de corrente média x tempo, para o ensaio Q .....	85
FIGURA 43 - Gráfico da espessura do depósito de cromo x valor de ripple, obtidos nos ensaios com fonte de corrente pulsante e forma de onda triangular assimétrica .....	88
FIGURA 44 - Depósito de cromo sobre substrato de níquel, em corte transversal, ao m.o. : a- Ensaio A (ripple corr. 2,5% e de tensão 1,5%), b- Ensaio B (ripple corr. 5% e de tensão 2%), c- Ensaio C (ripple corr. 10% e de tensão 2,5%), d- Ensaio D (ripple corr. 20% e de tensão 4%) .....	89
FIGURA 45 - Depósito de cromo sobre substrato de níquel, em corte transversal, ao m.o. : a- Ensaio E (ripple corr. 30% e de tensão 6%), b- Ensaio F (ripple corr. 40% e de tensão 11%), c- Ensaio G (ripple corr. 45% e de tensão 13%), d- Ensaio H (ripple corr. 50% e de tensão 14%), e- Ensaio I (ripple corr. 55% e de tensão 16%) .....	90
FIGURA 46 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio A (ripple corr. 2,5% e de tensão 1,5%) .....	92

FIGURA 47 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio B (ripple corr. 5% e de tensão 2%) .....	92
FIGURA 48 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio C (ripple corr. 10% e de tensão 2,5%) .....	93
FIGURA 49 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio D (ripple corr. 20% e de tensão 4%) .....	93
FIGURA 50 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio E (ripple corr. 30% e de tensão 6%) .....	94
FIGURA 51 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio F (ripple corr. 40% e de tensão 11%) .....	94
FIGURA 52 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio G (ripple corr. 45% e de tensão 13%) .....	95
FIGURA 53 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio H (ripple corr. 50% e de tensão 14%) .....	95
FIGURA 54 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio I (ripple corr. 55% e de tensão 16%) .....	96



FIGURA 55 - Depósito de cromo sobre substrato de níquel, em corte transversal, ao m.o. (1000X): a- Ensaio L (rip:corr.6%, ten.3% - retif.trif.), b- Ensaio M (rip: corr.15,5%, ten.9% - retif.trif.), c- Ensaio N (rip: corr.18%, ten.8,5% - retif.trif.), d- Ensaio J (rip: corr.75%, ten.35% - retif.bif.) .....	100
FIGURA 56 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio L (ripple corr. 6% e de tensão 3%) .....	102
FIGURA 57 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio M (ripple corr. 15,5% e de tensão 9%) .....	102
FIGURA 58 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio N (ripple corr. 18% e de tensão 8,5%) .....	103
FIGURA 59 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio J (ripple corr. 75% e de tensão 35%) .....	103
FIGURA 60 - Perfil da trinca do depósito obtido no ensaio N (figura 58), ao m.e.v. ....	104
FIGURA 61 - Aproximação da largura média da trinca do depósito obtido no ensaio N (figura 58), ao m.e.v. : largura $\cong$ 200 nm (0,2 $\mu$ m) .....	105
FIGURA 62 - Difratograma normal (DN) do depósito de cromo obtido no ensaio J (retif. bifásica - ripple corr. 75% e de tensão 35%) .....	106

FIGURA 63 - Difratograma normal (DN) do depósito de cromo obtido no ensaio L (retif. trifásica - ripple corr. 6% e de tensão 3%) .....	106
FIGURA 64 - Gráfico $E_{CP\ ECS} (V) \times t(\text{min})$ do ensaio L (retif. trifás. ripple de corr. 6% e de tensão 3%) sobre CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) .....	109
FIGURA 65 - Formas diferentes da ruptura e descascamento do depósito de cromo nos CP n. 3 (aço ABNT1010 / Ni sulfamato) submetidos ao ensaio Q - (aumento 1x) : a- ruptura nas bordas, b- ruptura nas bordas e no centro, c- descascamento em toda borda .....	113
FIGURA 66 - Visualização da ruptura do depósito de cromo, ao m.e.v., do CP n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash, sem tempo de repouso do CP) .....	114
FIGURA 67 - Visualização da ruptura do depósito de cromo, ao m.e.v., do CP n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash, sem tempo de repouso do CP) .....	114
FIGURA 68 - Visualização do "início" da ruptura do depósito de cromo, ao m.e.v., do CP n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash, sem tempo de repouso do CP) .....	115

FIGURA 69 - Visualização do "início" da ruptura do depósito de cromo, ao m.e.v., do CP n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash, sem tempo de repouso do CP) .....	115
FIGURA 70 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu descascamento, permanecendo um depósito com 8 um. Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato), ao m.e.v. ....	116
FIGURA 71 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu descascamento, permanecendo um depósito com 5 um. Ensaio O (com sobre-flash e com tempo de repouso do CP) sobre CP n. 4 (aço ABNT 1010 / Ni Watts), ao m.e.v. ....	117
FIGURA 72 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu descascamento, permanecendo um depósito com 2 um. Ensaio P (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n.2 (aço ABNT 301), ao m.e.v. ....	117
FIGURA 73 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu acentuado descascamento, permanecendo depósito com 0,6 um. Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n. 4 (aço ABNT 1010 / Ni Watts), ao m.e.v. ....	119

FIGURA 74 - Visualização da superfície do substrato Ni Watts, após a ativação anódica, ao m.e.v. ....	119
FIGURA 75 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu descascamento, permanecendo um depósito com 1 um. Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n. 2 (aço ABNT 301), ao m.e.v. ....	120
FIGURA 76 - Visualização da superfície do substrato de aço ABNT 301, após a ativação anódica, ao m.e.v. ...	120
FIGURA 77 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu descascamento, permanecendo um depósito com 3 um. Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato), ao m.e.v. ....	121
FIGURA 78 - Visualização da superfície do substrato de Ni sulfamato após a ativação anódica, ao m.e.v.....	121
FIGURA 79 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), sobre CP n 1 (aço ABNT 1010), ao m.e.v. ....	122
FIGURA 80 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), sobre CP n. 2 (aço ABNT 301), ao m.e.v. ....	123

FIGURA 81 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), sobre CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato), ao m.e.v. ....	123
FIGURA 82 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), sobre CP n.5 (cobre/Ni sulfamato), ao m.e.v. ....	124
FIGURA 83 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio O (com sobre-flash e com tempo de repouso do CP), sobre CP n.4 (aço 1010/Ni Watts), ao m.e.v. ....	124
FIGURA 84 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio P (sem sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), sobre CP n. 2 (aço 301), ao m.e.v. ....	125
FIGURA 85 - Difratoograma normal (DN) do substrato de Ni sulfamato .....	126
FIGURA 86 - Difratoograma normal(DN) da região em que ocorreu descascamento do depósito de cromo, no CP n.3 (aço ABNT 1010/ Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) .....	128
FIGURA 87 - Difratoograma normal (DN) do substrato de Ni Watts (revestimento do CP n.4) .....	130

FIGURA 88 - Difratograma normal (DN) da região com acentuado descascamento do depósito de cromo, do CP n.4 (aço ABNT 1010 / Ni Watts), submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso) ..... 132

FIGURA 89 - Difratograma de feixe rasante (DFR) da região com acentuado descascamento do depósito de cromo, do CP n. 4 (aço ABNT 1010/ Ni Watts) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso) ..... 133

FIGURA 90 - Difratograma de feixe rasante (DFR) do CP n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao sobre-flash (240 A/dm<sup>2</sup> por 3 s) logo após a imersão do CP no banho ..... 136

FIGURA 91 - Gráfico  $E_{CP} (V_{ECS}) \times t(\text{min})$  : variação do potencial do substrato de Ni sulfamato, do instante da imersão do CP no banho, até a estabilização do ( $E_{cor}$ ) ..... 139

FIGURA 92 - Gráfico  $E_{CP} (V_{ECS}) \times t(\text{min})$  do ensaio Q (com sobre-flashe e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) ..... 141

FIGURA 93 - Gráfico  $E_{CP} (V_{ECS}) \times t(\text{min})$  do ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso) sobre CP n.4 (aço ABNT 1010 / Ni Watts) ..... 142

FIGURA 94 - Representação esquemática do perfil do depósito de cromo, onde visualizam-se os nódulos obtidos com baixo e elevado valor de ripple ..... 153

FIGURA 95 - Perfil do depósito de cromo mostrando a espessura média da camada e as trincas dos tipos 2 e 3 para os ensaios A (baixo ripple) e I (elevado ripple) .....	157
FIGURA 96 - Efeito da densidade de corrente e da temperatura do banho, na aparência visual dos depósitos de cromo .....	167
FIGURA 97 - Regiões do CP em que foram feitas as medidas de rugosidade .....	187
FIGURA 98 - Difração de raios X por um cristal .....	189

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
TABELA 1 - Composição e Condições de Operação de Banhos Comerciais para Eletrodeposição de Cromo .....	2
TABELA 2 - Valores de Temperatura e Tempo de decomposição para a reação $hcc \rightarrow ccc + H_2$ .....	18
TABELA 3 - Especificação dos CP .....	66
TABELA 4 - Composições médias especificadas e analisadas do aço ABNT 1010 .....	67
TABELA 5 - Composições médias especificadas e analisadas do aço ABNT 301 .....	67
TABELA 6 - Condições operacionais da ativação anódica para os CP com revestimento de níquel sulfamato (CP n. 3 e 5) .....	68
TABELA 7 - Condições operacionais da ativação anódica para os CP de aço ABNT 1010 (sem revestimento), aço ABNT 301 (sem revestimento) e CP com revestimento de níquel Watts (CP n. 1, 2 e 4) .	69
TABELA 8 - Condições operacionais da cromagem padrão .....	71
TABELA 9 - Ensaio com Fonte de Corrente Pulsante .....	75



TABELA 10 - Ensaio com Fonte de Tensão .....	80
TABELA 11 - Ensaio com Variações nas Condições Iniciais ...	84
TABELA 12 - Resultados de brilho, rugosidade média (Ra) e espessura média dos depósitos obtidos com fonte de corrente pulsante e forma de onda triangular assimétrica, em função dos valores de ripple de corrente e de tensão .....	87
TABELA 13 - Resultados de brilho, rugosidade média (Ra) e espessura média dos depósitos obtidos com fonte de tensão, com diferentes formas de onda, em função dos valores de ripple de tensão e de corrente .....	98
TABELA 14 - Análise dos difratogramas dos CP dos ensaios J e L .....	107
TABELA 15 - Resultados de aderência e espessura para os ensaios com variações nas condições iniciais em função do CP .....	111
TABELA 16 - Análise do difratograma (DN) do substrato de Ni sulfamato .....	127

TABELA 17 - Análise do difratograma (DN), da região em que ocorreu descascamento do depósito de cromo, no CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso) .....	129
TABELA 18 - Análise do difratograma (DRF), da região com acentuado descascamento do depósito de cromo, do CP n. 4 (aço ABNT 1010/ Ni Watts) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso) .....	135
TABELA 19 - Valores dos E <sub>cor</sub> dos substratos .....	140
TABELA 20 - Condições operacionais do banho de níquel sulfamato .....	181
TABELA 21 - Condições operacionais do banho de níquel Watts .....	181

## SIMBOLOGIA

$e$	=	espessura
$\tilde{e}$	=	espessura aproximada
$\bar{e}$	=	espessura média
CP	=	corpo(s) de prova(s)
ccc	=	estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
hcc	=	estrutura cristalina hexagonal de corpo compacto
cfc	=	estrutura cristalina cúbica de face centrada
$V_{ECS}$	=	potencial em relação ao eletrodo de referência tipo calomelano saturado
$\Delta V$	=	variação de potencial
$E_{CP}$	=	potencial do corpo de prova
$E_{cor}$	=	potencial de corrosão
$V$	=	tensão instantânea
$i$	=	corrente instantânea
$\bar{i}$	=	densidade de corrente média
$t$	=	tempo
U.A.	=	unidade atribuída
$2\theta$	=	2 vezes o ângulo de difração

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se a falta de aderência de eletrodepósitos de cromo, obtidos a partir do banho convencional ( $\text{CrO}_3$  250 g/l e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 g/l), à temperatura de 55 °C, sobre eletrodepósitos de níquel sulfamato e outros substratos.

Os ensaios de eletrodeposição, com duração de 50 minutos, foram realizados com fontes de corrente pulsante e de tensão, sendo os depósitos posteriormente avaliados por microscopia ótica e eletrônica, difração de raios X e medidas de rugosidade e brilho.

Constatou-se que o aumento do valor de ripple não influencia as características do depósito e não provoca o seu descascamento. Estas características (brilho, tamanho de grão, taxa de deposição e trincas) apresentam redução quando utiliza-se a forma de onda de corrente elétrica pulsante. Verificou-se também que a aderência do cromo sofre influência do substrato e das condições iniciais de operação, tais como, densidade de corrente e tempo de permanência do corpo de prova no banho antes do início do ensaio.

## ABSTRACT

In this work the adhesion absence in chromium electroplating, obtained from conventional bath ( $\text{CrO}_3$  250 g/l and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 g/l) at 55 °C, over nickel sulfamate and others substrates was studied.

The electroplating tests were made with a pulsating current source and a voltage source for 50 minutes. Afterwards the deposits were studied with scanning electrons microscopy, optical microscopy, X ray diffraction as well as roughness and brightness measurements.

It was verified that the increase in the ripple value didn't modify the parameters the quality of the deposits and also didn't cause exfoliation or lamination in this layer. These parameters (brightness, grain size, deposition rate and cracking) are reduced when wave shape pulsating current is applied. It was also verified that chromium adhesion depends on the substrate and on the initial operating condition of the bath: current density and time in which the substrate stayed in the bath before the beginning of the tests.

## INTRODUÇÃO

Cromo Duro é o termo que descreve eletrodepósitos de cromo com espessuras superiores a 2,5  $\mu\text{m}$  [1]. O sucesso de seu emprego, e conseqüente difusão em aplicações industriais, pode ser atribuído à combinação de propriedades ainda não encontradas em outro material a nível comercial: alta dureza, boa adesão, grande resistência à corrosão (igual ou superior aos metais nobres, tais como o ouro ou a platina, na maioria das condições de agressividade), não molhabilidade, não engripamento, baixo coeficiente de fricção e propriedades paramagnéticas [2].

Todas estas características são ainda somadas a sua relativa facilidade de aplicação e controle, a qual assegura a manutenção de padrões de qualidade e durabilidade, associado a custo moderado. Há ainda a vantagem de fácil remoção e reaplicação a fim de reaproveitar a peça, no caso do eletrodepósito não cumprir as especificações estabelecidas [2].

Uma das aplicações do cromo duro é na indústria aeronáutica, no pistão do trem de pouso de aeronaves, onde as resistências à abrasão e à corrosão devem ser elevadas. No reparo destas estruturas danificadas, eletrodeposita-se cromo sobre uma espessa camada de níquel sulfamato. Sabe-se que as soluções convencionais para eletrodepósitos de níquel (banho de

Watts) produzem depósitos com elevadas tensões de tração, que se tornam maiores com o crescimento da camada. Para contornar esta situação utilizam-se as soluções de níquel sulfamato, que produzem eletrodepósitos com baixas tensões, mesmo em elevadas espessuras.

Eletrodepósitos de cromo podem ser obtidos através de vários processos já consagrados. Estes processos variam quanto à constituição química da solução (banhos), temperatura de operação, densidade de corrente e forma da corrente elétrica utilizada, podendo produzir depósitos com características distintas.

Este trabalho se propôs a investigar problemas relativos à adesão entre o eletrodepósito de cromo e a camada eletrodepositada de níquel sulfamato, utilizando o Processo Convencional de Eletrodeposição de Cromo (Processo de Sargent). Com este objetivo executou-se ensaios onde variou-se a ondulação residual de corrente (ripple), a forma de onda, a densidade de corrente inicial e o tempo em que o corpo de prova permanece no interior do banho estando o sistema elétrico desligado.

## HISTÓRICO

Em 1856, Geuter depositou cromo metálico a partir de soluções de ácido crômico compostas por  $K_2Cr_2O_7$  e  $H_2SO_4$  [3], entretanto Sargent é que foi considerado o pioneiro no desenvolvimento dos processos de eletrodeposição de cromo, iniciando seus estudos em 1909. Com a publicação de seu trabalho em 1920 e de Schwartz em 1923, ocorreu o desenvolvimento do primeiro processo a nível comercial, na Universidade de Columbia, em 1924 [4].

Fink em 1926, registrou uma patente por ter obtido eletrodepósitos brilhantes de cromo [5].

Inicialmente, em 1927, o depósito de cromo foi usado nos pára-choques de automóveis por Spring e Company e posteriormente passou-se a explorar a combinação de camadas eletrodepositadas de níquel/cobre/níquel/cromo [4].

A primeira publicação com característica de livro texto a respeito das aplicações industriais do cromo foi editada em 1952 por Morisset, em francês. Esta publicação foi então traduzida para o inglês e ampliada, transformando-se assim em uma espécie de bíblia para os operadores de banhos de cromo [4].



Assim, através das descobertas de suas propriedades e divulgação das técnicas para sua aplicação, os eletrodepósitos de cromo foram sendo utilizados cada vez mais na indústria pesada e, recentemente, na indústria microeletrônica [4].

A revolução na popularização do uso do cromo eletrodepositado foi iniciada a aproximadamente 20 anos no Japão, através de sua aplicação em latas de estanho descartáveis, usadas como recipientes de cerveja. Em 1967, este emprego foi prontamente adotado pelos americanos em grande escala, mas apesar disto, o uso dos eletrodepósitos de cromo continua sendo relacionado, para a maioria dos leigos, à estrutura decorativa dos automóveis. Recentemente um autor ao discutir a restauração de automóveis antigos, chamou-os de "Chrome Dreams". Em 1980 a General Motors foi denominada de "Chrome Colossus", pois seu lucro equivaleu a arrecadação da décima quarta maior nação do mundo [4]. Popularmente o termo "cromagem" (eletrodeposição de cromo) é sinônimo de durabilidade e brilho eterno.

## I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE CROMO

Existem vários tipos de banhos utilizados comercialmente para a aplicação de eletrodépósitos de cromo, tanto para fins decorativos como industriais.

Cada banho, com sua composição química específica, pode gerar depósitos com características diferentes quanto à estrutura cristalina, brilho, rugosidade, tensões de camadas, etc... Estas características podem variar para um mesmo tipo de banho, de acordo com as condições operacionais utilizadas (temperatura, densidade de corrente, velocidade de fluxo da solução...).

Na tabela 1 , apresentada a seguir, estão algumas composições e condições operacionais de banhos comerciais para eletrodeposição de cromo.

TABELA 1 - Composição e Condições de Operação de Banhos Comerciais para Eletrodeposição de Cromo

Tipo de Banho	Composição Química	Temperatura o ( C )	Densidade de Corrente 2 (A/dm )
Convencional Diluído ou Sargent	CrO <sub>3</sub> - 250 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 2,5 g/l (CrO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 100/1)	25-65 [2,6,7]	5-250 [2] 15,5-93 [6] 15,5-62 [7]
Convencional Concentrado	CrO <sub>3</sub> - 400 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 4 g/l (CrO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 100/1)	25-65 [2]	5-175 [2]
Auto Regulável de Alta Velocidade (SRHS=Self- Regulation High-Speed)	CrO <sub>3</sub> - 250 g/l SrSO <sub>4</sub> - 2 % K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> - 5 %	55 [7] 40 [8]	15,5-46,5 [7] 15 [8]
Alta Velocidade	CrO <sub>3</sub> - 300 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 3 g/l (CrO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 100/1)	68-79 [9]	1550 [9]
Alta Concentração com Alta Razão	CrO <sub>3</sub> - 400 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 2,6 g/l (CrO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 155/1)	30-65 [6] 55 [7]	15,5-62 [6] 31 [7]
Flúor- Silicato	CrO <sub>3</sub> - 250 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1,5 g/l Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> - 5 g/l	35-65 [6]	15,5-93 [6]
Ácido Selênico	CrO <sub>3</sub> - 250 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 2,5 g/l H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> - 0,01 a 0,02 g/l	40-60 [6]	15,5-31 [6]

## 1.2 FONTES DE ENERGIA PARA ELETRODEPOSIÇÃO

O banho de cromo, sendo um banho de eletrodeposição, necessita de corrente elétrica. As características desta corrente elétrica podem variar de acordo com as especificações de cada processo, produzindo assim depósitos com propriedades distintas. Os principais processos industriais utilizam corrente contínua, alternada ou pulsante quadrada.

### 1.2.1 CORRENTE CONTÍNUA (cc) E CORRENTE ALTERNADA (ca)

A corrente elétrica ideal para a eletrodeposição de cromo duro, a partir do banho de cromo convencional ou banho de Sargent, é a produzida por bateria [10,11]. Esta gera corrente contínua, a qual não apresenta variação de seu valor em relação ao tempo, enquanto estiver com carga plena. A corrente contínua pode ser representada graficamente por uma linha contínua, como a que é apresentada na figura 1 [12,13,14].

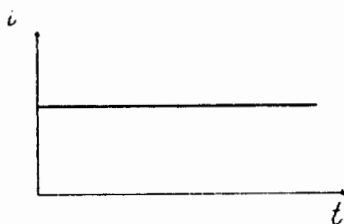


Figura 1 - Representação da corrente contínua em gráfico  $i \times t$

A bateria, no entanto, torna-se impraticável a nível de instalação industrial, sendo utilizado para este fim fontes comerciais de energia elétrica.

Na figura 2 está representada graficamente a corrente alternada, com sua variação periódica senoidal em relação ao tempo [13,14].

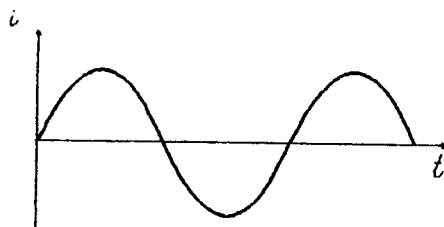


Figura 2 - Representação gráfica da corrente alternada em relação ao tempo.

As fontes de corrente contínua convertem diretamente a corrente alternada em corrente contínua. Estes tipos de fonte são comumente chamadas de Retificadores [15]. Através do uso de um osciloscópio pode-se visualizar a corrente contínua produzida pelo retificador. Verifica-se então que ela não se apresenta como uma linha totalmente retilínea (representada na figura 1), mas com pequenas ondulações ou oscilações [16].

Pelo fato desta corrente contínua provir da retificação da corrente alternada, denomina-se estas pequenas ondulações como sendo "fator de ondulação residual de corrente alternada na corrente contínua" (Ripple) [15]. É desejável que este fator seja pequeno, para que a corrente contínua seja o mais semelhante possível à produzida pela bateria elétrica.

A fim de se obter corrente contínua com ripple reduzido, retifica-se a corrente alternada proveniente de um sistema trifásico. Esta retificação é denominada Retificação Trifásica. Na figura 3 está representada uma corrente alternada monofásica (a), sua retificação (b) e a corrente contínua pulsante resultante (c) [15,16]. Na figura 4 está representada uma corrente alternada trifásica (a), sua retificação (b) e a corrente contínua resultante (c) [15,16].

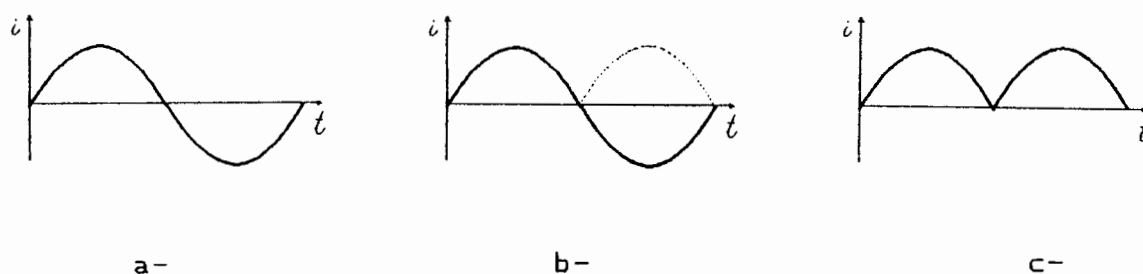


Figura 3 - Representação gráfica  $i_x t$  : a- corrente alternada monofásica, b- retificação, c- corrente contínua pulsante resultante.

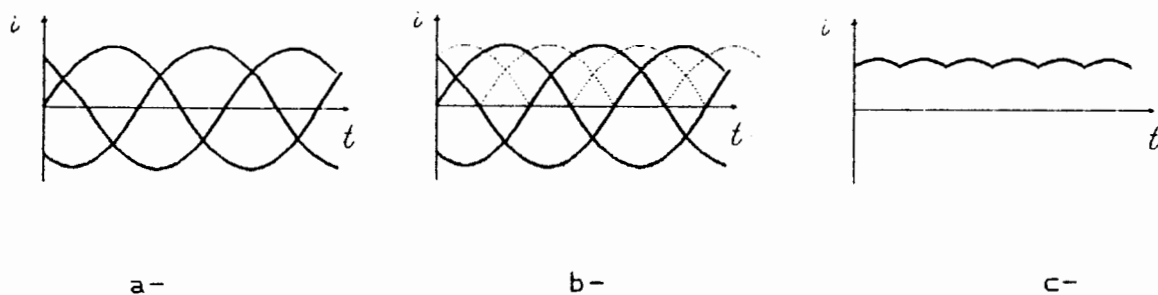


Figura 4 - Representação gráfica  $i_x t$  : a- corrente alternada trifásica, b- retificação, c- corrente contínua resultante .

Através da comparação visual entre a figuras 3c e 4c, constata-se que a retificação trifásica fornece corrente contínua com fator de ripple menor que a produzida pela retificação monofásica. Por este motivo os retificadores trifásicos têm sido amplamente empregados nos processos de eletrodeposição de cromo .

Com o intuito de aproximar-se a corrente contínua pulsante, resultante de retificação monofásica (figura 3c), àquela produzida por bateria (figura 1), lança-se mão do uso de capacitores, os quais são instalados no retificador [15]. Na figura 5 está representado o efeito do capacitor na corrente contínua resultante de retificação monofásica, tendo-se assim a diminuição da pulsação [12].

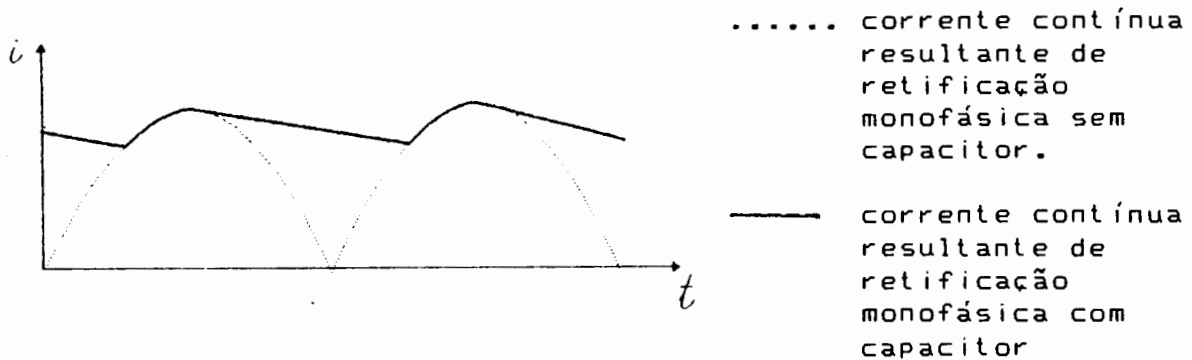


Figura 5 - Efeito do capacitor na corrente contínua resultante de retificação monofásica.

Os capacitores também podem ser utilizados, na retificação trifásica, como elementos otimizadores da corrente contínua resultante. Esta forma de onda resultante encontra-se na figura 6.

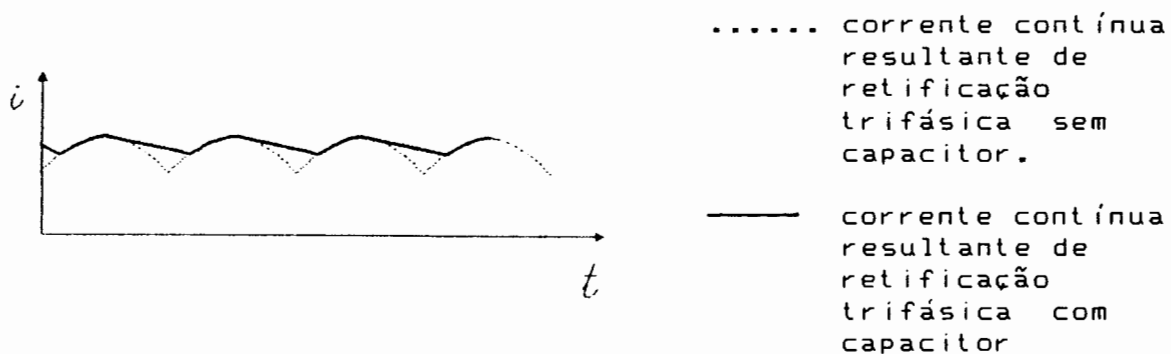


Figura 6 - Efeito do capacitor na corrente contínua resultante de retificação trifásica .

As formas de onda resultantes com o uso de capacitor, apresentadas nas figuras 5 e 6, diferenciam-se quanto a amplitude e frequência de ripple, assemelhando-se a uma onda triangular assimétrica.

Na retificação bifásica a forma de onda resultante é semelhante a da retificação monofásica, diferenciando-se apenas na amplitude, a qual cresce em  $(3)^{1/2}$ . Portanto estas duas retificações apresentam a mesma frequência de ripple, isto é, 120 Hz (duas vezes a frequência da rede, 60 Hz), enquanto que na retificação trifásica a frequência de ripple é 360 Hz (seis vezes a frequência da rede) [12].



### 1.2.2 CORRENTE PULSANTE QUADRADA

Banho Pulsante, Corrente Pulsante, Banho Interrompido ou Corrente Interrompida são designações de um mesmo método de deposição de um metal sobre um substrato, utilizando a interrupção da corrente contínua [17]; ou seja, a corrente aplicada ao banho é ligada e desligada continuamente ou então pulsada entre valores pré-estabelecidos [18]. Estas interrupções ou pulsos são da ordem de 500 a 10.000 vezes por segundo. Esta espécie de corrente fornece características especiais ao depósito [17].

Existem infinitas combinações de ondas pulsantes quadradas, sendo as mais comuns apresentadas na figura 7 [17].

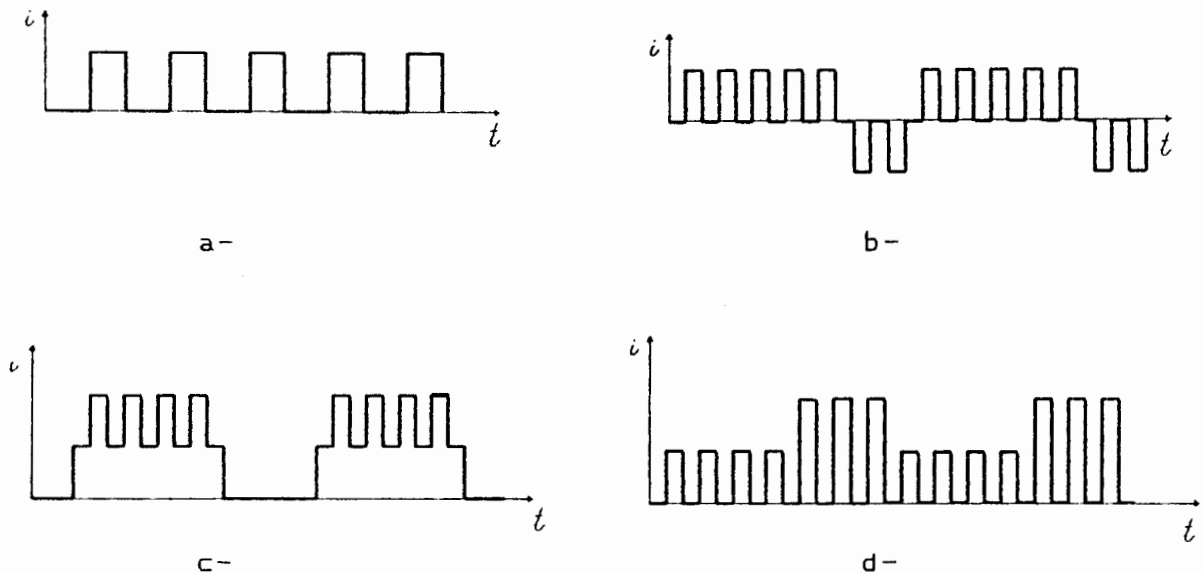


Figura 7 - Exemplos de ondas pulsantes quadradas: a- Pulso unipolar, b- Pulso reverso, c- Pulso sobre pulso unipolar, d- Pulso duplo unipolar.

Alguns autores consideram a onda senoidal (figura 2), sua retificação (figura 3-c) e ondas com elevados valores de ripple, como sendo ondas pulsantes [12,17,19].

### 1.3 DEFINIÇÕES DE RIPPLE

O conceito de ripple como sendo o resíduo do componente ca na corrente retificada resultante cc (item 1.2), é relativamente fácil de entender. Entretanto, determinar o valor de ripple é muitas vezes confuso devido as várias fórmulas propostas, podendo um mesmo ripple variar entre valores de 10% a 57% [11].

A seguir apresenta-se algumas das definições encontradas para o cálculo do valor de ripple. Elas podem ser empregadas para ripple de tensão e de corrente. A figura 8 representa uma forma de onda hipotética, onde serão baseadas as definições 1, 2, 3, 4 e 5 [11].

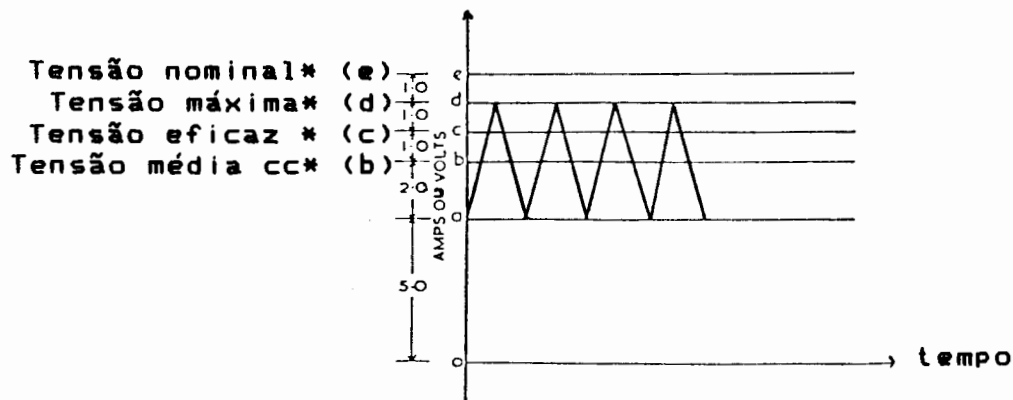


Figura 8 - Forma de onda hipotética usada para as definições 1, 2, 3, 4 e 5 dos valores de ripple [11].

\* Conceitos no Anexo A

Definição 1 [11]:

$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{\text{RMS* da componente ca na resultante cc}}{\text{Tensão nominal cc}}$$

$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{bc}{oe} = 100 \frac{1}{10} = 10\%$$

(RMS\* = média quadrática ("root mean square") )

Definição 2 [11,15,16]:

$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{\text{RMS da componente ca na resultante cc}}{\text{Tensão média cc}}$$

$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{bc}{ob} = 100 \frac{1}{7} = 14,3\%$$

Definição 3 [11]:

$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{\text{Valor pico a pico da componente ca}}{\text{Tensão nominal cc}}$$

$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{ad}{oe} = 100 \frac{4}{10} = 40\%$$

Definição 4 [11]:

$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{\text{Valor pico a pico da componente ca}}{\text{Tensão média cc}}$$

$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{ad}{ob} = 100 \frac{4}{7} = 57\%$$

Definição 5 [11]:

$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{\text{Valor pico a pico da componente ca}}{\text{Tensão máxima} + \text{Tensão mínima}}$$

$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{ad}{(od + oa)} = 100 \frac{4}{9+5} = 28,5\%$$

Definição 6 [8,10]:

$$\% \text{ ripple} = 100 \left( \left( \frac{I_{ef}}{I_o} \right)^2 - 1 \right)^{1/2}$$

$I_{ef}$  \* = corrente eficaz

$I_o$  \* = corrente média

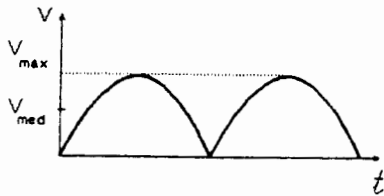
\* Conceitos no Anexo A

Definição Z [12]:

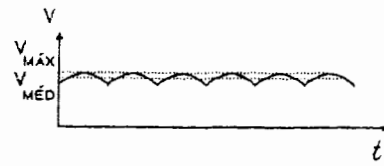
$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{\text{Valor eficaz da ondulação na saída}}{\text{Valor contínuo médio}} = 100 \frac{\text{tensão ca}}{\text{tensão cc}}$$

$$\% \text{ ripple} = \frac{V_{ca}}{V_{cc}}$$

A figura 9 apresenta as formas de ondas resultantes de retificações monofásica (figura 9a) e trifásica (figura 9b).



a-



b-

Figura 9 - Forma de onda resultante de : a- retificação monofásica, b- retificação trifásica [12].

De acordo com a definição 7, a forma de onda da figura 9a apresenta o seguinte valor de ripple:

$$V_{ca} = (V_{ef}^2 - V_{cc}^2)^{1/2}$$

$$V_{ef} = \text{Valor eficaz contínuo} = V_{m\acute{a}x} / ((2)^{1/2})$$

$$V_{cc} = 2V_{m\acute{a}x} / \pi$$

$$\% \text{ ripple} = 100 \frac{V_{ca}}{V_{cc}} = 100 \frac{V_{m\acute{a}x} (1/2 - 4/(\pi^2))^{1/2}}{2V_{m\acute{a}x} / \pi}$$

$$\% \text{ ripple} = 48 \%$$

De acordo com a definição 2, a forma de onda da figura 9b apresenta o seguinte valor de ripple:

$$RMS = ((\sum^n V_{m\acute{a}x}^2) / n)^{1/2}$$

$$\% \text{ ripple} = 4,2 \% \approx 5 \%$$

#### 1.4 VALOR DE RIPPLE NA ELETRODEPOSIÇÃO DO CROMO

Verifica-se na literatura que a maioria dos autores faz menção a problemas que podem surgir na eletrodeposição do cromo com o uso de valores muito elevados de ripple. Alguns limitam-se a estabelecer valores que não devem ser ultrapassados, a fim de prevenir problemas. Estes valores variam de 1 a 2% [20], 5% [21,22,23,24], 18% [25,26] e 30 a 35% [27]. Entretanto, segundo Davies [11] e Guernsey [26], nenhum limite de ripple é aceito universalmente para a eletrodeposição do cromo.

Cambria [16], por sua vez, diz que os operadores de banhos de cromo tem assumido que todo retificador trifásico produz ripple de 5%. Entretanto, certos retificadores trifásicos equipados com controles especiais podem produzir ripple da ordem de 20 a 25%, quando usado sob baixa tensão. Além disso diferentes tipos de retificadores, mesmo produzindo igual valor de ripple (medido sob a mesma definição), podem gerar eletrodepósitos de cromo distintos entre si, devido a diferenças existentes na forma de onda.

Assim Cambria conclui que, aparentemente, o problema não está no valor de ripple, mas sim na forma de onda da corrente elétrica. Formas de onda que apresentam valores instantâneos nulos de corrente podem resultar na dissolução do metal que foi eletrodepositado, causando depósitos laminados. Uma forma de onda com tais características é produzida pela corrente alternada monofásica retificada (figura 3-c).

Guernsey [26] salienta que a questão dos efeitos causados pelo elevado valor do ripple na eletrodeposição do cromo depende de outros fatores, tais como:

- constituição química: banhos catalisados com fluoretos são mais tolerantes, a valores elevados de ripple, que os banhos convencionais catalisados com sulfato;

- temperatura de operação: baixas temperaturas apresentam maior tolerância;

- contaminações: banhos contaminados com outros metais podem modificar sua condutividade e terem suas propriedades catalíticas diminuídas, tornando-se assim mais sensíveis aos efeitos do ripple;

- simetria da forma de onda da corrente elétrica que é fornecida pela fonte ao banho.

Segundo o autor, elevados valores de ripple ampliam até mesmo os pequenos problemas de cromagem. Logo, dependendo da severidade do valor de ripple, pode-se ter simultaneamente, um depósito queimado e cinza acompanhado por queda no poder de cobertura. Para o caso específico da eletrodeposição do cromo duro, Guernsey afirma que há uma tendência a obtenção de depósitos de coloração cinza, baixa dureza e com reduzida densidade de trincas.

Guernsey conclui que a porcentagem de ripple e a forma de onda da corrente elétrica governam o grau em que a eletrodeposição será afetada. O ponto crítico é aquele em que um depósito inaceitável é obtido; sendo assim, este poderá ser um aspecto muito sensível em algumas condições e de pequenas conseqüências em outras. Nos trabalhos em célula de Hull [28], depósitos escuros e de baixa qualidade foram obtidos com valores de ripple de 50 % e 64 % em banho de cromo convencional.

Davies [11] menciona que as propriedades do cromo eletrodepositado, a partir do banho catalisado apenas por sulfato, são influenciadas pelo valor de ripple. Ele considera as micro-descontinuidades na corrente contínua (ripple) o fator determinante na qualidade do depósito de cromo.

Browning [22] diz que podem ocorrer defeitos de laminação e de falta de coesão nos eletrodepósitos de cromo, quando o valor de ripple excede a 5 %.

Tomono [29] sugere que a introdução de um aumento controlado no valor de ripple, em intervalos de tempo definidos, juntamente com a aplicação de baixa densidade de corrente, poderia produzir depósitos de cromo com melhores características.



## 1.5 ESTRUTURA E MORFOLOGIA DOS DEPÓSITOS DE CROMO

Distintas estruturas cristalinas são encontradas nos eletrodepósitos de cromo, dependendo das condições operacionais em que este foi realizado. Mediante análise de raios X podemos encontrar cristais de estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), hexagonal de corpo compacto (hcc) e cúbica de face centrada (cfc). A figura 10 apresenta estas estruturas cristalinas [30].

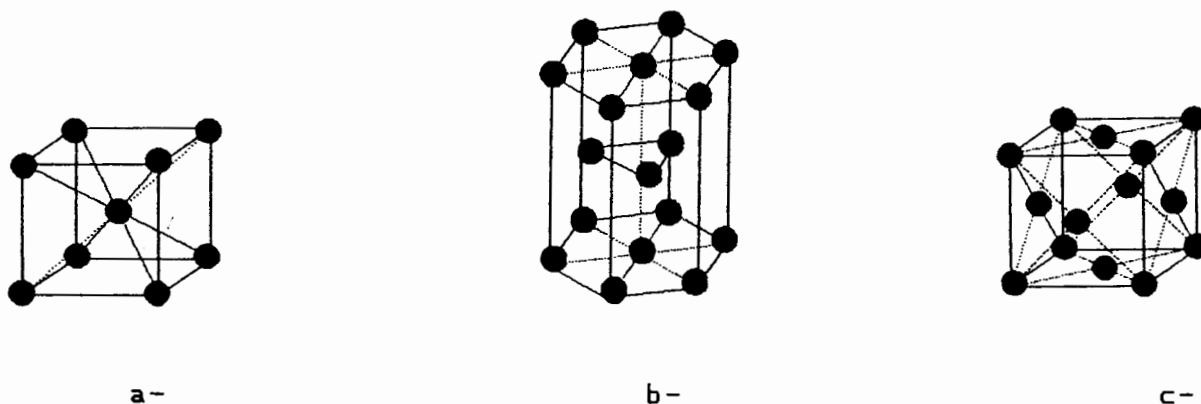


Figura 10 - Estruturas cristalinas encontradas nos eletrodepósitos de cromo: a- ccc, b- hcc, c- cfc.

Inagaki e Ueda [10] realizaram medições quantitativas do hidrogênio liberado durante o aquecimento de eletrodepósitos de cromo. O gás liberado foi assumido ser hidrogênio porque a eletrodeposição é um processo catódico. Os autores constataram que este hidrogênio provém da reação de transformação dos cristais de cromo de estrutura hcc em ccc, de acordo com a seguinte reação:  $\text{hcc} \rightarrow \text{ccc} + \text{H}_2$ . Segundo seus estudos, as condições de baixa frequência de ripple favorecem o aparecimento da estrutura cristalina hcc. A figura 11 mostra o efeito da

freqüência de ripple no conteúdo de hidrogênio e intensidade de difração de cristais hcc de cromo. O conteúdo de hidrogênio foi captado e analisado em dispositivo especial contendo glicerina. A fração relativa da fase hcc foi determinada por difração de raios X, através da monitoria da intensidade do pico característico (1122).

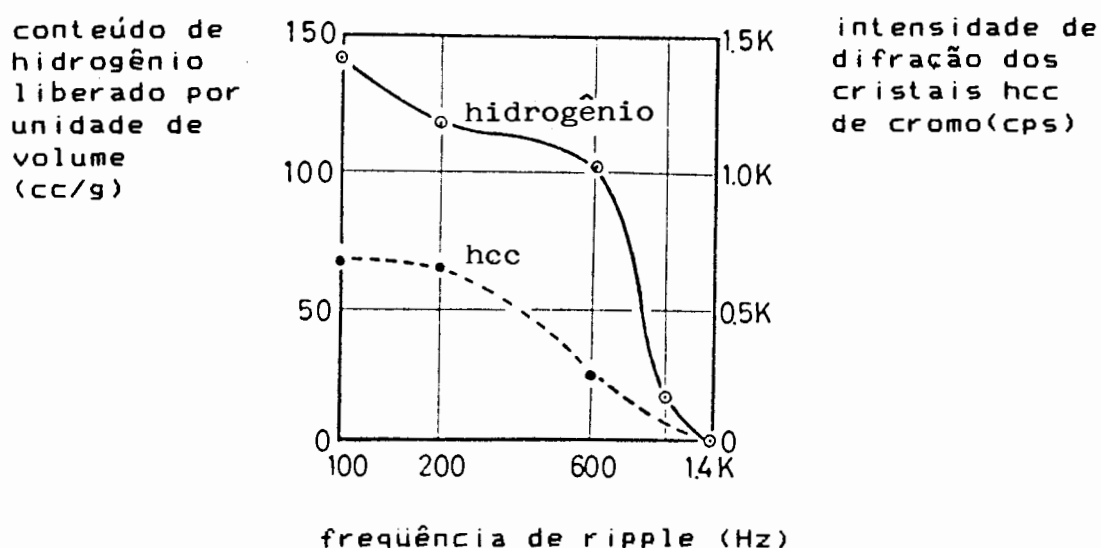


Figura 11 - Efeito da freqüência de ripple no conteúdo de hidrogênio e intensidade de cromo hcc [10].

Serota [30] mostra em seu estudo que as estruturas hcc são instáveis, decompondo-se facilmente em estrutura ccc e gás hidrogênio ( $\text{hcc} \rightarrow \text{ccc} + \text{H}_2$ ). Sendo esta decomposição espontânea e irreversível, pode ocorrer até mesmo durante o processo de deposição [2], e, após o término da deposição, é acelerada pela elevação da temperatura. A tabela 2 apresenta o tempo de decomposição do hidreto de cromo hcc em cristais ccc e hidrogênio em função da temperatura.

TABELA 2 - Valores de Temperatura e Tempo de decomposição para a reação  $\text{hcc} \rightarrow \text{ccc} + \text{H}_2$ .

Temperatura	Tempo de Decomposição	Referência
temperatura ambiente	3 a 8 semanas	Dubpernell [2]
130 °C	15 minutos	Wood, citado por Serota [30]
150 °C	1 hora	Serota [47]
800 °C	30 minutos (no vácuo)	Wright, citado por Serota [30]

Faust e col. [19] afirmam que os hidretos de cromo  $\text{hcc}$  são instáveis acima de 0 °C e alguns autores [10,19,31] acreditam que a reação de decomposição do hidreto  $\text{hcc}$  provoca contração no volume do depósito, tendo como consequência a formação de trincas. Knödler [8] menciona que a uma frequência de ripple acima de 1,5 KHz existem trincas nos depósitos de cromo, mesmo antes do aquecimento da amostra.

A figura 12 [30] mostra a variação da estrutura cristalina do depósito de cromo ao longo de uma barra, quando aquecida em gradientes de tempo diferentes. Não há referência quanto à forma de aquecimento da barra. Verifica-se que a decomposição ( $\text{hcc} \rightarrow \text{ccc}$ ) não é instantânea. Ela ocorre numa faixa de 30 °C de temperatura, sendo que o início e o término desta reação de transformação pouco variam com o gradiente temperatura/tempo de aquecimento da amostra.

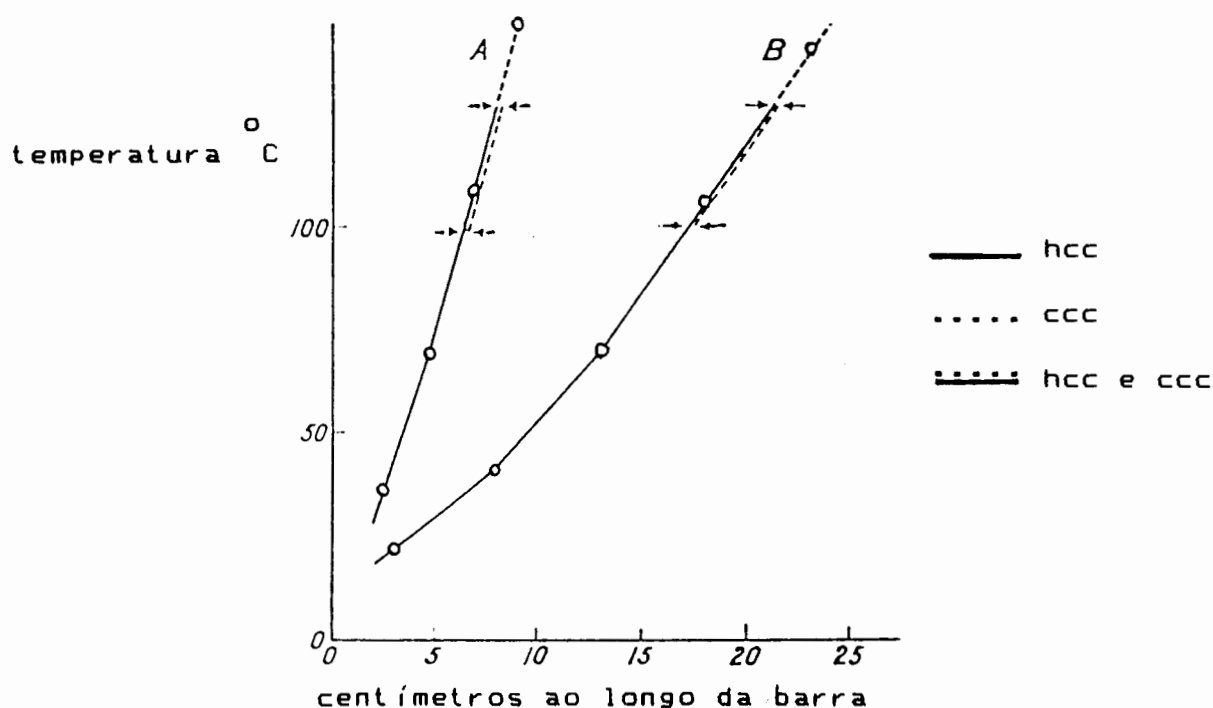


Figura 12 - Variação da estrutura cristalina do eletrodepósito de cromo ao longo de uma barra, em relação a elevação da temperatura, em gradientes de tempo distintos.  
 curva A: barra aquecida por 15 minutos;  
 curva B: barra aquecida por 60 minutos.

Baseado nas considerações feitas acima, o autor constata que a análise da estrutura cristalina dos eletrodepósitos de cromo deve ser realizada logo após a eletrodeposição, antes de se evidenciar possíveis decomposições.

Rothery e Wyllie [32], estudando o efeito do metal base na orientação do depósito de cromo, observaram que os eletrodepósitos na espessura de 1  $\mu$ m, sobre níquel ativado (metal base), já apresentavam orientação cristalográfica própria, e não a imposta pelo níquel.

Saiddington [33], citando Rothery e Willie, diz que os eletrodepósitos de cromo brilhante preferem a orientação onde o plano de cristalização (111) torna-se paralelo ao plano do depósito.

Snavely e Faust [34] mostram que, quando o depósito aumenta em espessura, a inicial distribuição aleatória dos cristais cúbicos é alterada para um arranjo paralelo. Este processo é retardado em superfícies ásperas, não polidas. Quando esta orientação preferencial (efeito de texturização) é encontrada, o crescimento da camada pode proceder através da nucleação uniforme em centros discretos, com o crescimento em duas dimensões. Este mecanismo de deposição do cromo é também sugerido por Fleischman e Thirsk [35].

Segundo Saiddington [33], os grãos em forma de nódulos, existentes em depósitos de cromo de elevada espessura sobre o aço, apresentam aparência brilhante devido ao alto grau de orientação cristalográfica durante seu crescimento hemisférico. Snavely e Faust [34] demonstram que o crescimento destes nódulos, tanto pode ter origem no substrato, como em algum ponto intermediário do depósito, sendo que quando iniciado prossegue durante a eletrodeposição. Saiddington [33] atribue o seu surgimento a defeitos existentes na superfície do substrato. Entretanto, nenhum nódulo foi encontrado quando o substrato usado era níquel brilhante policristalino.

## 1.6 EFEITO DO HIDROGÊNIO NA ELETRODEPOSIÇÃO DO CROMO

Quando o cromo é eletrodepositado, uma larga fração da corrente elétrica aplicada é consumida na liberação de hidrogênio. Átomos de hidrogênio, adsorvidos na superfície do cátodo, são formados pela transferência de um elétron do cátodo para o íon hidrogênio, e o hidrogênio atômico resultante pode então [36]:

1- combinar com outro átomo de hidrogênio, também adsorvido no cátodo, e formar uma molécula de hidrogênio gasoso ( $H_2$ ), a qual ligada a outras moléculas de  $H_2$ , desprenderá do cátodo;

2- difundir no metal do cátodo e causar fragilização por hidrogênio.

Hoare, Holden e LaBoda [36] observaram que na eletrodeposição do cromo sobre cobre, o hidrogênio produzido somente pode ser liberado como gás ( $H_2$ ). Isto porque o hidrogênio atômico não possui capacidade de difundir no cobre.

O hidrogênio atômico, contudo, difunde no níquel, embora não tão bem quanto no ferro e paládio. Conseqüentemente durante a eletrodeposição do cromo sobre níquel, o hidrogênio atômico formado difunde através da camada de níquel. Se esta camada de níquel estiver sobre um substrato de cobre, os átomos de hidrogênio difundirão até a interface níquel/cobre, pois não

podem penetrar no cobre. Assim, com o contínuo processo de eletrodeposição, a camada de níquel começa a saturar, e eventualmente, a supersaturar com o hidrogênio atômico. Começa a ocorrer, então, uma certa nucleação em centros localizados na superfície da camada de níquel, logo abaixo do cromo depositado. Estes átomos de hidrogênio combinam e formam moléculas de hidrogênio que são liberadas com energia próxima de um explosivo.

O gás liberado causa a separação das camadas de níquel e cromo, através de bolhas, na interface níquel/cromo. Como a camada de cromo depositada é muito frágil, e até mesmo quebradiça, há o desenvolvimento de trincas com a conseqüente liberação de hidrogênio. A formação de trincas faz com que o depósito desprenda e curve para o lado de fora da superfície de níquel. Se a liberação de hidrogênio for suficientemente grande, isto resultará na desfoliação do depósito de cromo, ocasionando assim a exposição da camada de níquel. Os autores basearam suas explicações em observações realizadas ao m.e.v.

## 1.7 PREPARO DA SUPERFÍCIE DO METAL BASE (SUBSTRATO)

Para se obter boa adesão na eletrodeposição do cromo é necessário submeter o substrato a um processo prévio de limpeza. Existem vários substratos que são comumente usados para a eletrodeposição do cromo, tais como: aço comum, aço inoxidável, bronze, latão, níquel e outros. Os substratos de níquel, ou com elevado teor de níquel, apresentam maior dificuldade que os demais quanto ao seu preparo, pois têm a tendência de passivar pela formação espontânea e rápida de óxidos. Por tal motivo os processos de preparo das superfícies de níquel, para a eletrodeposição, necessitam de uma etapa preliminar denominada ativação [37]. A ativação é mais significativa quando se trata de depósitos de cromo duro em superfícies de níquel sulfamato, para fins industriais.

Vários tratamentos têm sido recomendados para a ativação do níquel antes do depósito de cromo. Sink [37], a serviço do Laboratório das Aeronaves Douglas, investigou este problema levando em consideração três metas específicas:

1. Desenvolver um processo de ativação para os depósitos de níquel sulfamato em substratos de aço de alta resistência.
2. Estabelecer parâmetros para o processo de ativação, tais como: constituição química da solução, polaridade (catódico ou anódico), densidade de corrente, tempo de ativação e intervalo de tempo entre a ativação e o início da eletrodeposição do cromo.



3. Determinar o efeito do hidrogênio liberado no processo de ativação catódica, nos aços de alta resistência.

Após a realização do estudo, tal Laboratório chegou as seguintes conclusões:

1. Soluções de ácido sulfúrico e íons fluoreto operadas catodicamente, ou sem a aplicação de corrente elétrica (ativação química), não são adequadas para a ativação do aço e do níquel sulfamato como preparo para a eletrodeposição do cromo.

2. Boa adesão do depósito de cromo sobre aço e níquel sulfamato foram obtidos por ativação anódica, em soluções de ácido sulfúrico (20 a 30 % v/v) com ácido fluorídrico (3 a 5 % v/v), usando densidades de corrente entre 31 e 62 A/dm<sup>2</sup>, durante 1 a 1,5 minutos.

3. O tempo máximo permitido entre a ativação anódica, nas condições expostas acima (item 2), e a eletrodeposição do cromo não deve exceder a 35 minutos, com a peça mantida molhada.

4. Quando as peças são tratadas anodicamente em soluções de ácido sulfúrico e ácido fluorídrico, forma-se uma película aderente, escura e uniforme ("smut") sobre a superfície. Entretanto, para que haja boa aderência entre o depósito de cromo e níquel sulfamato ou aço, a existência desta película não é condição necessária. (Não há referência quanto à composição química de tal película).

Hoare, Holden e LaBoda [36] realizaram seus estudos de deposição de cromo sobre tubos de cobre niquelados, em banho de níquel Watts, em condições de alta velocidade de cromagem (elevadas densidades de corrente/tensão e temperatura, refluxo de solução). Eles testaram várias soluções ácidas, com ativações químicas e catódicas, chegando às seguintes conclusões:

1. Não é possível obter depósitos de cromo aderente, sobre níquel brilhante, sem que antes esta superfície sofra um processo de ativação. Se este não for realizado o depósito de cromo será parcial ou com desfoliações. As superfícies de níquel passivam mais facilmente, quando expostas à atmosfera, do que as de aço ou cobre.

2. A ativação química, com o uso da solução de ácido clorídrico (HCl 10% v/v) por 30 segundos, apresentou bons resultados, quanto à aderência do depósito de cromo, nas seguintes condições de eletrodeposição: 82 °C de temperatura e 7 a 8 V de tensão. Entretanto, resultados negativos surgiram toda vez que era excedido o valor de 9 V de tensão. O emprego de soluções de ácido clorídrico mais concentradas, 50 % v/v, não mostraram melhoria neste aspecto.

3. A ativação catódica, com soluções de ácidos clorídrico e sulfúrico, apresentou resultados aceitáveis apenas nas seguintes condições de eletrodeposição de cromo: 71 °C de temperatura e 6 V de tensão. Em outras condições de operação de cromagem, foram obtidos melhores resultados, quando o CP foi submetido a esta solução de ativação porém sem aplicação de tensão (ativação

química). Os autores atribuem este fato à capacidade dos átomos de hidrogênio de difundirem no níquel. Portanto, durante o processo de ativação catódica não ocorre somente despassivação da superfície do níquel (remoção da barreira de óxidos), mas também a difusão do hidrogênio atômico na camada de níquel. Com isto, durante o processo de eletrodeposição do cromo, uma pequena quantidade de hidrogênio é suficiente para supersaturar a camada de níquel, causando a desfoliação do depósito. A ativação química gera menor quantidade de hidrogênio, dando assim maior espaço para a difusão do hidrogênio atômico, proveniente do processo de eletrodeposição.

4. A elevação da temperatura, durante o processo de eletrodeposição do cromo, pode mudar as características finais do depósito; pois o mecanismo de oclusão do hidrogênio na camada de níquel é endotérmico, aumentando assim sua solubilidade com a elevação da temperatura.

5. O cromo depositado em densidades de corrente acima de  $250 \text{ A/dm}^2$ , sofre desfoliação, sobre cobre níquelado; pois a camada de níquel começa a supersaturar, muito rapidamente, com o hidrogênio difundido.

6. O cromo pode ser depositado em densidades de corrente de aproximadamente  $650 \text{ a } 700 \text{ A/dm}^2$  sem que haja desfoliações, sobre delgados tubos de aço, pois o hidrogênio pode difundir através do ferro ou aço e escapar pela superfície posterior.

## 1.8 TENSÕES E TRINCAS NOS ELETRODEPÓSITOS DE CROMO

Segundo Saiddington [33], a tensão nos depósitos de cromo tem sido intensivamente avaliada, entretanto nenhum consenso existe até o momento sobre sua origem.

Somente recentemente foram realizadas análises significativas da atuação da tensão em camadas eletrodepositadas. Isto se deve ao aperfeiçoamento de técnicas de medidas, tais como, os métodos de contração em espiral ("spiral contractmeter") e da lâmina plana rígida ("rigid flat-strip method") [38].

Os primeiros trabalhos realizados por Brenner e Senderoff [39] mostraram que a tensão na camada de cromo varia com a espessura do depósito.

Hoje sabe-se que a tensão interna nos depósitos de cromo sofre influência também das condições operacionais de eletrodeposição, tais como: temperatura, densidade de corrente, composição química do banho e do substrato [40].

A figura 13 apresenta a curva tensão x espessura dos eletrodepósitos de cromo, obtida por Stareck e col. [38], nas seguintes condições operacionais:

- composição química do banho:  $\text{CrO}_3$  (250 g/l),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2,5 g/l)
- temperatura: 54,4 °C
- densidade de corrente: 46,5 A/dm<sup>2</sup>
- substrato metálico: aço inoxidável

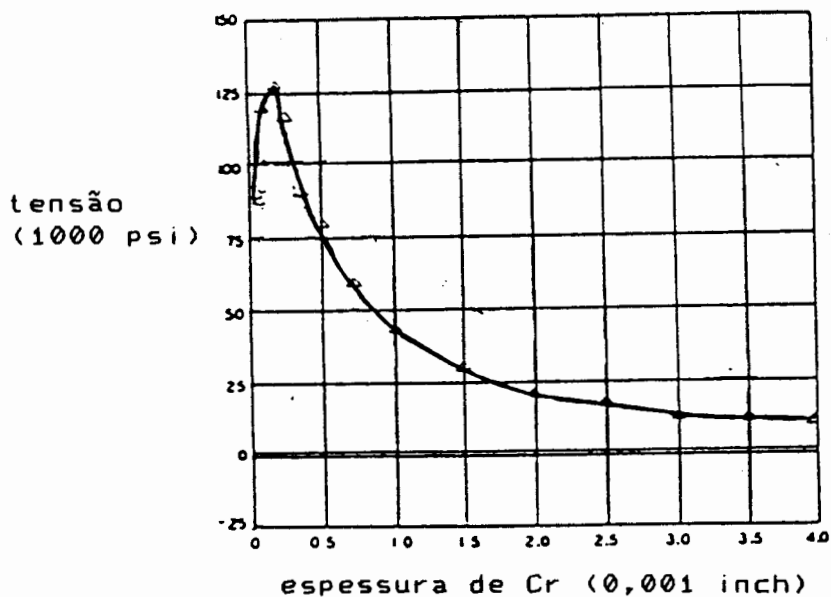


Figura 13 - Curva tensão x espessura para eletrodepósito de cromo [38].

Esta curva pode ser considerada representativa da tensão nos eletrodepósitos de cromo. Analisando-a constata-se que os depósitos de baixa espessura apresentam elevada tensão. Quando a espessura aumenta, ocorre a queda brusca na tensão.

Cleghon e West, citados por Saiddington [33], sugerem como causa do valor máximo de tensão no início da deposição, o deslocamento induzido do reticulado pela rápida difusão do hidrogênio para fora da interface.

Saiddington [33] menciona Kushner, ao propor que tensões surgem quando cristais em crescimento se encontram. Portanto, a tensão é máxima quando todos os cristais se encontram, ou seja, quando um depósito coerente é formado.

A maioria dos pesquisadores concorda com a afirmação de que a formação de trincas nos eletrodépósitos de cromo de elevada espessura causa o alívio das tensões [2,7,38,41]. Jones [1] diz que a formação das trincas ocorre quando a tensão de tração excede a força coesiva do cromo.

Segundo Stareck e col. [38], a teoria de alívio de tensão pela formação de trincas é uma forma satisfatória de explicar a queda de tensão até zero; no entanto, não permite explicar valores de tensão negativa (compressão) obtidos em depósitos a partir de banhos de cromo não padrões. Estes pesquisadores fornecem explicação adicional para mostrar como um depósito apresentando inicialmente tensão positiva (tração), pode mais tarde apresentar tensão negativa (compressão). Ao analisarem os depósitos de cromo com tensão negativa constataram que estes possuíam elevado número de trincas, e que inicialmente possuíam elevados valores de tensão positiva. Ao microscópio, constataram que a maioria destas trincas pareciam ter sido recuperadas, isto é, cicatrizadas com nova deposição de cromo nos seus interiores. Concluíram assim, que estes tipos de banhos apresentam um micro poder de penetração ("throwing power") excepcionalmente elevado. A figura 14 mostra, através de um diagrama esquemático em corte transversal, o preenchimento destas trincas, com novas camadas de cromo, as quais depositam sucessivamente encobrendo a área em forma de cunha.

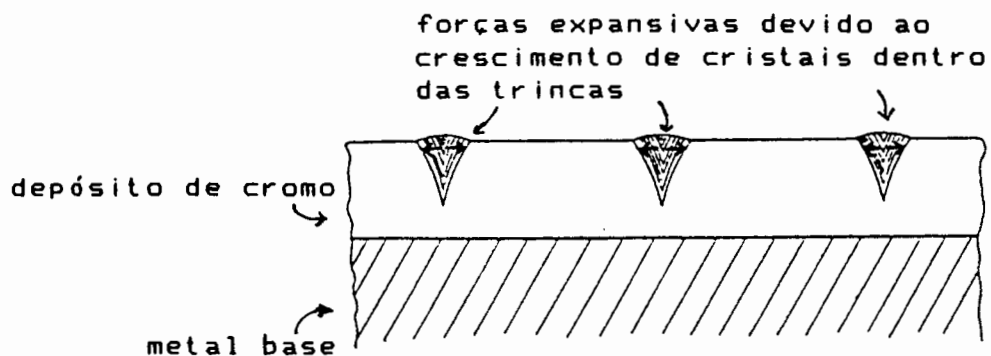


Figura 14 - Diagrama esquemático do corte transversal do depósito de cromo, mostrando o mecanismo de preenchimento das trincas com novas camadas de cromo [38].

O surgimento da compressão deve-se ao fato de que os cristais de cromo preenchem as trincas, crescem e se encontram no centro, gerando uma força expansiva nas bordas das trincas.

Quando estas camadas de cromo, no interior da trinca são suficientemente numerosas, as forças expansivas são maiores que as forças de contração, resultando em um depósito com tensão negativa.

Camadas de cromo com elevada tensão, contém baixa densidade de trincas [38,40].

Safranek [40] menciona que, freqüentemente, a uma espessura de depósito de 30 a 50  $\mu\text{m}$ , a tensão alcança um valor de equilíbrio. Este fato pode ser observado na figura 13.

Konishi [7] denomina este valor de "espessura crítica" e chama a atenção para o fato de que esta não é a espessura onde começam a ocorrer as trincas provocando o decréscimo da tensão. Na espessura crítica as trincas já se desenvolveram plenamente, chegando ao seu alcance máximo, e conseqüentemente, a tensão alcançou o seu valor de equilíbrio. Konishi também observou que :

- quanto mais elevado o valor da espessura crítica, menor é a quantidade de trincas produzidas;

- o valor da espessura crítica aumenta com a elevação da temperatura de operação . O autor encontrou um valor de 25 um para um banho de cromo convencional com densidade de corrente de 31 A/dm<sup>2</sup> e 45 - 55 °C; com o mesmo banho a 60 °C, o valor encontrado foi de 30 um.

Segundo Saiddington e Hoey [41], a formação de trincas nos depósitos de cromo convencionais não ocorre até que a espessura da camada exceda o valor de 0,5 um. Quando a espessura do depósito aumenta, uma rede de trincas desenvolve-se. Os autores observaram que esta rede de trincas não se desenvolve instantânea ou continuamente, mas sim em etapas relacionadas com intervalos de tempo definidos. A densidade de trincas aumenta a cada nova formação até que um valor máximo é atingido. Eles observaram também que com o banho convencional de cromo a 22 A/dm<sup>2</sup> e 45 °C, em 3 minutos há formação das trincas. Como para este banho a taxa de deposição é de 0,25 um/min, a espessura necessária para que ocorra a formação de trincas é de



0,75 um. Safranek [40] e Tomono [29] concordam com esta afirmação.

Investigações no estágio inicial da deposição do cromo mostram que a formação de trincas iniciais é precedido por uma contínua diminuição de evolução de gás. Este fenômeno é atribuído a alguma transformação físico-química no católito (camada adjacente à superfície do cátodo). Tal fato sugere a formação de um filme adsorvido no cátodo [41].

Jones [1] realizou seu estudo sobre formação de microtrincas, durante a eletrodeposição do cromo, mediante observação e gravação por meio de vídeo cassete. Ele utiliza o termo microtrincas para designar a rede de trincas desenvolvida nos eletrodepósitos de cromo. Segundo Jones, as microtrincas não se estendem do metal base até a superfície do depósito, como ocorre com as macrotrincas.

O autor observa que, embora a olho nu, pareça que a evolução de hidrogênio seja homogênea por toda a superfície catódica, mediante aumento de 100 vezes ao microscópio verifica-se que o desprendimento gasoso ocorre exclusivamente nas descontinuidades da superfície, tais como: pites, bordas e microtrincas. Estas microtrincas são perfeitamente delineadas pelas bolhas de hidrogênio e, a medida que a eletrodeposição prossegue, o cromo começa a eletrodepositar sobre elas (microtrincas). Então a evolução de hidrogênio torna-se menos

contínua, como uma linha com cortes, até que somente ocorra desprendimento de gás em alguns pontos, cessando por fim. O tempo de duração entre a formação e a selagem da microtrinca, observado por meio do desprendimento de hidrogênio, varia de 0,6 a 1,2 minutos. A medida que a espessura do depósito aumenta, novas microtrincas surgem e são novamente seladas com cromo. Por isso a microtrinca não se estende do metal base até a superfície do depósito.

Jones constatou também que a densidade de microtrincas pode variar de 4 a 3.200/cm (contagem linear no depósito de cromo), dependendo da composição do banho. O aumento na concentração de sulfato eleva a densidade de microtrincas. Além disso, em certos banhos, a temperatura e a densidade de corrente também influenciam.

Alguns depósitos com espessura menor do que 10  $\mu$ m, eletrodepositados através de processo especial, não apresentam microtrincas. Por isso são denominados livres de trinca ("crack free"). Tais depósitos não são tão duros, pois a microdureza cresce com o aumento da densidade de microtrincas. Esta espécie de depósito tende a formar microtrincas mais tarde, não podendo por isso sofrer esforços mecânicos. Portanto, as microtrincas são desejáveis em eletrodepósitos de cromo duro [1]. Quando depósitos de cromo do tipo livres de trinca são submetidos a algum tratamento térmico, imediatamente ocorre a formação destas [2].

Saiddington [33] divide as trincas nos depósitos de cromo em duas espécies: aquelas que começam a surgir logo após o desligamento da corrente elétrica, e aquelas que se formam durante o processo e que servem de ponte de ligação para a deposição continuar no seu próprio interior. A primeira espécie de trinca é decorrente da decomposição dos hidretos de cromo, e a segunda ao alívio de tensão.

Dubpernell [2], Faust e col. [19] atribuem a causa básica da formação das trincas à decomposição dos hidretos instáveis de cromo, durante e após a eletrodeposição. Esta decomposição causa a contração de aproximadamente 15% do volume do depósito, ocasionando trincas perpendiculares à superfície.

Cohen, citado por Serota [42], identificou um filme de  $Cr_2O_3$  no interior das trincas, de uma delgada camada de cromo eletrodepositado, após submeter a amostra a elevado aquecimento (882 C por 2 horas em acondicionamento especial, para evitar oxidação). Tal fato é atribuído a redução do íon  $Cr^{+6}$  ao íon  $Cr^{+3}$  devido ao reduzido abastecimento de elétrons no interior das trincas. O hidrogênio, que sai da fenda da trinca, causa elevação da concentração do íon hidróxido. Isto resulta na formação e precipitação de hidróxido de cromo,  $Cr(OH)_3$ , o qual decompõe-se mediante aquecimento a óxido,  $Cr_2O_3$ .

## 1.9 INFLUÊNCIA DA CORRENTE ELÉTRICA

A técnica de corrente pulsante favorece a iniciação da nucleação e acentua o número de grãos por unidade de área. O resultado final é o refinamento dos grãos do depósito, com características e propriedades distintas das convencionais. Tais características são buscadas principalmente para o emprego dos eletrodepósitos de cromo na indústria eletrônica [17].

Saiddington e Hoey [41] observaram que o uso controlado da interrupção da corrente elétrica em eletrodepósitos de cromo, reduz ou elimina a formação de trincas.

Saiddington[34], depois de empregar várias interrupções durante a deposição do cromo sobre aço ou aço níquelado, e examinar detalhadamente cada superfície ao microscópio, concluiu que a perda de brilho do depósito é devido a formação dos numerosos sítios de nucleação. Estes sítios agem como miniaturas de espelhos convexos, dispersando assim a luz incidente e conseqüentemente diminuindo a refletividade da superfície.

O crescimento uniforme do depósito em duas dimensões, devido à nucleação uniforme, é impedido pela interrupção da corrente elétrica. Esta induz a novos sítios de nucleação, os quais desenvolvem centros de crescimento bem definidos. Ao invés do crescimento lateral bidimensional, o que caracteriza um depósito sob corrente contínua, surge então um depósito tridimensional, conduzindo à formação de nódulos, induzidos pela interrupção de corrente. Esta variação no tipo de nucleação e

crescimento do grão pode sofrer interferência com o aumento da tensão do depósito e com a formação de trincas.

O autor estudou ainda o efeito da interrupção da corrente elétrica de duas maneiras: a- simples desligamento do circuito elétrico, permanecendo o corpo de prova submerso no banho, ou b- retirada do corpo de prova do banho, permanecendo o sistema elétrico ligado. Ele chegou às seguintes conclusões:

- o modo de interrupção do circuito elétrico não ocasiona diferenças quanto ao efeito de formação de trincas;
- interrupções de curta duração afetam processos associados à separação de cargas, através da dupla camada de Helmholtz;
- interrupções de longa duração afetam também a distribuição espacial das partículas carregadas, incluindo o gradiente de concentração;
- interrupções na ordem de 1 segundo não tem efeito no processo de nucleação e deposição, ou na formação de trincas (independente do modo como ocorreu a interrupção);
- quando o tempo de interrupção é gradualmente aumentado, o efeito de nucleação surge, tornando-se mais intenso e atingindo o máximo com um tempo de 2 minutos de interrupção;
- interrupções de 5, 10 e 15 minutos não ampliam o efeito de nucleação;
- para longas interrupções ocorre diferença na aparência do depósito de acordo com o modo de interrupção do circuito. Tal

fato é atribuído à permanência de uma delgada camada de eletrólito aderida ao cátodo, quando este é removido do banho com o sistema elétrico ligado. Ao ser novamente introduzido no banho, o cátodo tem inicialmente uma composição diferente da original.

- interrompendo a corrente em curtos intervalos de tempo, pode-se evitar o aumento da tensão, pois alguns dos centros de crescimento coalescem. Quando a tensão começa a aumentar novamente, trincas ocorrem. A cada interrupção forma-se uma nova camada de núcleos, aos quais não é permitido o crescimento para uma forma mais orientada, tendo assim um efeito de acúmulo de sombreamento. Quando as interrupções são muito próximas, uma nucleação é seguida rapidamente de outra, conduzindo a uma superfície com cristais completamente desorientados, caracterizada pela aparência cinza escura.

Puippe e Ibl [43] apresentam três parâmetros importantes no estudo da eletrodeposição pulsante, os quais podem variar independentemente: densidade de corrente pulsante, tempo em que o circuito elétrico está ligado,  $t_{lig}$  ("on time"), tempo em que o circuito elétrico está desligado,  $t_{desl}$  ("off time"). Eles salientam que o  $t_{desl}$  não é um tempo morto, do ponto de vista da cristalização, pois permite os fenômenos de adsorção e desorção, os quais influenciam a cristalização. O  $t_{desl}$  também tem influência na incorporação de substâncias estranhas ao depósito e na eficiência de corrente. Segundo os autores, estes parâmetros influenciam cada sistema eletroquímico diferentemente quanto à morfologia do depósito, não podendo haver uma

generalização para todos os banhos. Puippe, citado por Pearson e Dennis [31], observou que com alguns metais ocorre refino de grão quando a corrente é pulsada. Isto ocorre devido ao bloqueio dos locais de crescimento por espécies adsorvidas. Porém com outros metais pode ocorrer crescimento de grãos, o que se atribui a uma recristalização durante os períodos desligados.

Chai e col. [44] também enfatizam a importância do  $t_{desl}$  em seu trabalho com corrente pulsante.

Faust e col. [19] realizaram seus estudos em eletrodeposição de cromo diretamente sobre o alumínio. Utilizaram corrente pulsante quadrada a fim de obter depósito sem trincas e sem tensões. O mecanismo proposto por eles envolve quatro etapas:

- etapa I (ocorre durante período de tempo em que há deposição,  $t_{lig}$ ): complexos de íons de  $Cr^{+6}$  são reduzidos, e cromo é codepositado com hidrogênio, formando unidades hexagonais instáveis de cromo-hidrogênio  $CrH_x$ ;

- etapa II (ocorre ainda durante o  $t_{lig}$ ): o depósito de  $CrH_x$  é acompanhado por liberação de grande volume de gás hidrogênio ( $H_2$ ). Isto resulta em um aumento do pH na região adjacente ao cátodo;

- etapa III (ocorre durante período de tempo em que não há deposição,  $t_{desl}$ ): as unidades de  $CrH_x$  se decompõem em cromo e hidrogênio atômico. Os átomos de cromo adquirem estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) e os átomos de hidrogênio

combinam-se e são liberados na forma de hidrogênio molecular ( $H_2$ );

- etapa IV (ocorre ainda durante o  $t_{desl}$ ): a difusão do hidrogênio para o católito restaura o pH original.

Fazendo uma analogia entre a corrente pulsante e a contínua, os autores salientam que o uso da corrente contínua gera depósitos com trincas e tensões; pois a posterior decomposição da unidade  $CrH_x$  contrai o depósito e forma trincas.

Os pesquisadores não mencionam se a redução do cromo hexavalente passa ou não por estados de oxidação inferiores até chegar a cromo metálico.

Também salientam que a tensão mínima permitida para o  $t_{desl}$  é de 1,8 V, pois abaixo deste valor ocorre a dissolução do depósito de cromo.

Para um banho contendo 150 g/l de ácido crômico os valores de  $t_{lig}$  e  $t_{desl}$  são:

- $t_{lig} = 11,5$  ms (tempo em que se deposita uma monocamada de  $CrH_x$ )
- $t_{desl} =$  mínimo de 0,5 ms (tempo em que ocorre a etapa III) e máximo de 2,5 ms (tempo em que ocorre a etapa IV)

Estudos mostram que resultados distintos são obtidos com o uso de corrente pulsante retangular unipolar (figura 7-a) de curta (0,1ms a 1,0s) e longa duração (acima de 1,0s). Pulsos de longa duração geram depósitos de cromo com reduzida tensão



interna e eliminam a formação de trincas [33,]. Ching e Zhang [45] usando pulsos de curta duração obtiveram depósitos com trincas.

A influência das frequências de ripple (corrente contínua) e de pulso (corrente pulsante) sobre os eletrodepósitos de cromo foi estudada por diversos pesquisadores e seus resultados foram praticamente coincidentes [10,31,44]. Pode-se fazer uma analogia entre os termos frequência de pulso e de ripple, quando a corrente contínua apresenta elevado valor de ripple (figura 3-a).

Inagaki e Ueda [10] basearam seus estudos em observações realizadas com o auxílio da difração de raios X. A figura 15 apresenta, através da medida da intensidade da difração, a análise quantitativa dos cristais de cromo eletrodepositados mediante diferentes frequências de ripple.

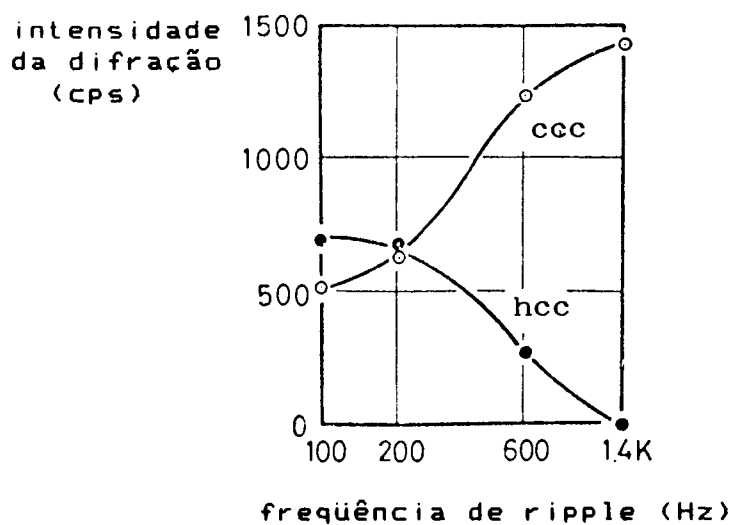


Figura 15 - Relação entre frequência de ripple e intensidade de difração dos cristais ccc e hcc de cromo [10].

De acordo com a figura 15 e observações dos autores tem-se:

- camadas de cromo depositadas com frequência de ripple de 100 Hz consistem de estrutura composta por cristais ccc e hcc (hidretos de cromo:  $CrH$  e  $CrH_2$  [2] );

2

- o aumento da frequência de ripple, aumenta o número de cristais ccc e diminui o número de cristais hcc;

- para frequências acima de 1,4 KHz, somente existem cristais ccc. Ocorre também, um aumento na orientação destes cristais;

- na frequência de 6,0 KHz existe somente cristais ccc totalmente orientados. A característica da superfície destes depósitos é o brilho, devido a perfeita orientação dos cristais;

- uma das condições necessárias para se obter depósitos de estrutura hcc é o uso de corrente contínua e baixa frequência de ripple.

Chai e col. [44] chegaram a semelhantes resultados ao examinarem superfícies cromadas em banho de cromo convencional, com o uso de corrente pulsante de frequências de pulso entre 5 Hz a 50 KHz. Suas observações podem ser visualizadas na figura 16.

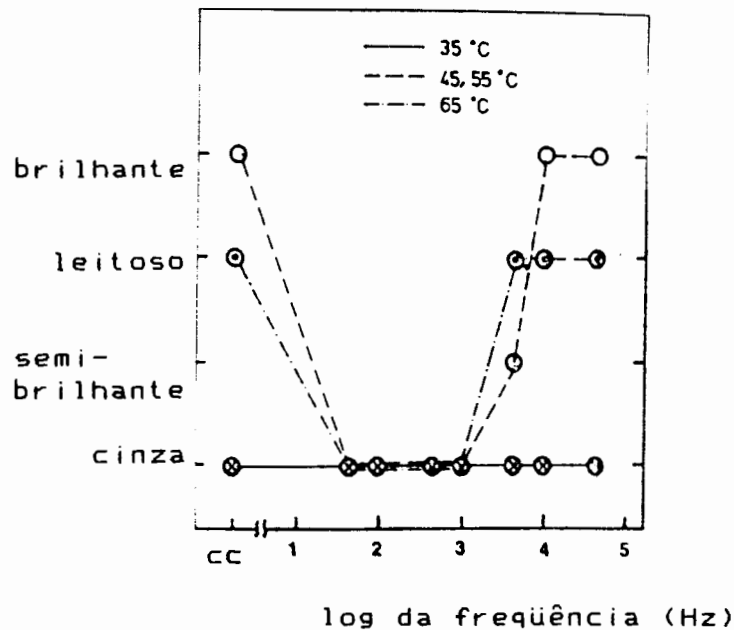


Figura 16 - Efeito da frequência da corrente pulsante na aparência da superfície do eletrodeposição de cromo a  $60 \text{ A/dm}^2$  [44].

O aumento da frequência de pulso (acima de 5 Hz) gera depósitos com características semelhantes ao obtido com corrente contínua, isto é, aparência brilhante (figura 16), estrutura cristalina ccc, alta dureza e baixa tensão [31,44]. Este fato é atribuído a dupla camada existente junto ao cátodo, a qual, devido a sua capacitância, inibe a reação de carga/descarga da espécie iônica a altas frequências [44,46].

Chai e col. [44] concluíram que a estrutura do depósito de cromo é influenciada pela forma de onda da corrente aplicada no cátodo. Isto porque ao analisarem os resultados obtidos por Sakamoto, verificaram que ele obteve depósitos de estrutura ccc e hcc empregando corrente pulsante. Entretanto, mediante o emprego de corrente contínua gerada por uma bateria é obtido apenas a estrutura ccc, sob as mesmas condições de baixa temperatura e alta densidade de corrente.

Snavely, citado por Serota [47], atribui ao pH do católito a estrutura cristalina do depósito de cromo. Ele estima que a variação de pH seja entre 3 e 6. Na figura 17 está a representação esquemática da relação entre o pH do católito e a estrutura cristalina do depósito de cromo. De acordo com ela, em pH intermediário a 3 e 6, é depositado cromo na forma do hidreto hcc. Já em valores de pH próximos a 6 são encontrados somente hidróxidos de cromo, e em pH próximo a 3 a estrutura cristalina ccc surge.

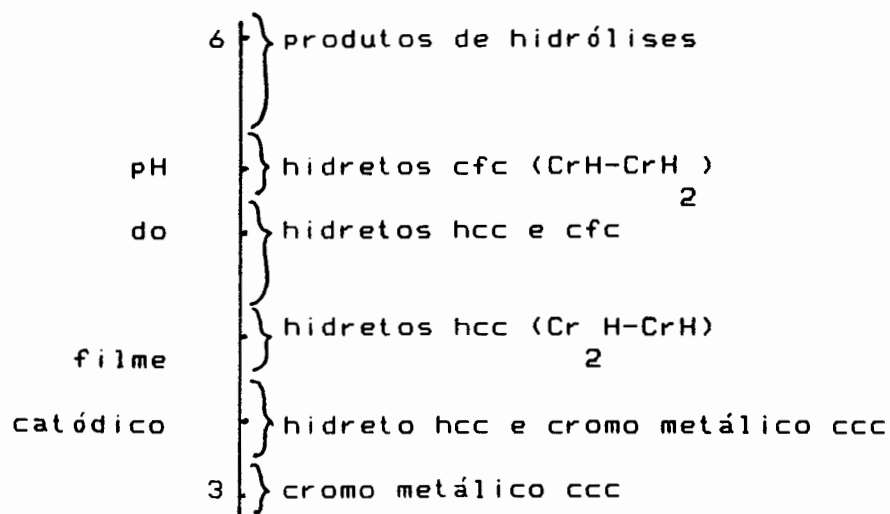
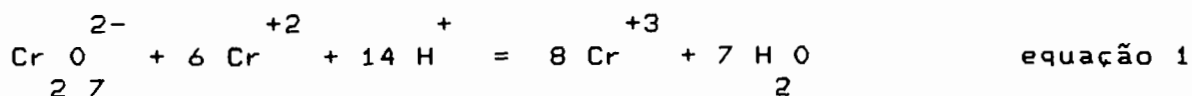


Figura 17 - Representação esquemática da relação entre o pH do filme catódico e a estrutura cristalina encontrada no depósito de cromo [47].

Segundo Snavely [48], a redução do íon Cr+6 ocorre por etapas: Cr+6 → Cr+3 → Cr+2 → Cr 0. Com a agitação vigorosa na superfície do cátodo, provocada pela liberação do hidrogênio, uma parte do cromo divalente escapa para o seio da solução e reage de acordo com a equação 1, aumentando o pH da película catódica.



Baseados nestas considerações, Pearson e Dennis [31] explicam seus resultados com o uso de corrente pulsante. Já que os íons  $\text{Cr}^{+2}$  são atraídos ao cátodo, é improvável que muitos destes escapem do católito. Entretanto, se durante a deposição com corrente pulsante o  $t_{desl}$  for longo, um número grande de íons  $\text{Cr}^{+2}$  pode difundir para fora do católito e aumentar o pH (equação 1). Isto justifica as inclusões de hidretos nas camadas depositadas nestas condições (figura 17). No fim do pulso, dois processos podem ocorrer: (1) a dispersão da camada de difusão, a qual permite a reposição do eletrólito e diminui o pH da película catódica e (2) o escape dos íons  $\text{Cr}^{+2}$  da superfície do eletrodo para o centro do banho, a qual aumenta o pH da película. O resultado líquido destes dois processos opostos sobre o pH da película catódica depende de suas velocidades relativas. No caso do uso de baixas frequências (16 Hz), o  $t_{desl}$  é suficientemente longo para permitir a dispersão da camada de difusão, resultando na redução do pH da película catódica e na deposição de cromo CCC, isento de hidretos. Quando a frequência é aumentada para 100 Hz, a película catódica dispõe de menos tempo para a dispersão e o escape de íons  $\text{Cr}^{+2}$  passa a ser significativo. Isto resulta em um aumento do pH da película catódica, o que promove a incorporação de hidretos no depósito. Com o aumento da frequência, chega-se a um ponto no qual o  $t_{desl}$  fica curto demais para permitir o escape dos íons  $\text{Cr}^{+2}$ . Neste caso o pH da película catódica diminui e o depósito novamente passa a ser cromo CCC sem hidretos.

## 1.10 MECANISMO

Muitos trabalhos existem na literatura sobre o mecanismo de eletrodeposição de cromo a partir de eletrólitos de cromo hexavalente.

Entretanto, segundo Nishimura e col. [49], nenhum mecanismo definitivo foi ainda estabelecido, pois:

1. A forma das curvas de polarização, as quais fornecem efetivos elementos para interpretar reações do processo, são muito mais complexas com os íons de cromo, do que com os outros tipos de íons;
2. A estrutura do filme de cromato formado é muito complexa;
3. O mecanismo de aceleração da eletrodeposição do cromo por íons  $\text{SO}_4^{2-}$  é difícil de elucidar;
4. Os eletrólitos usados são oxidantes e tendem a dissolver o filme de cromato, dificultando as análises.

A seguir apresentamos alguns mecanismos propostos e colaborações de pesquisadores. Observa-se que com o avanço das pesquisas ocorrem interações entre as teorias.

### 1.10.1 DEPOSIÇÃO ATRAVÉS DO $\text{Cr}^{+3}$

Sargent [50], em 1920, considerava que a deposição do cromo somente poderia ocorrer se o íon  $\text{Cr}^{+3}$  fosse formado pela ação do sulfato sobre o hidróxido de cromo, através da redução eletroquímica do cromato. Era assumido que ocorria ainda uma nova etapa de redução a cromo divalente antes de atingir o estado de cromo metálico.

Liebriech, citado por Ryan [51] e Dubpernell [2], propôs em 1934, que os íons  $\text{Cr}^{+3}$  em um filme catódico coloidal, contendo óxido e hidróxido de cromo, eram neutralizados por sulfato, o que facilitaria a deposição do cromo. Ele identificou quatro etapas no mecanismo de redução do íon  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^0$  através de curvas de polarização:

- etapa I: redução parcial do  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$ ;
- etapa II: redução completa do  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$ ;
- etapa III: liberação de hidrogênio e redução do óxido de cromo;
- etapa IV: deposição do cromo acompanhado com liberação de hidrogênio e redução do óxido de cromo.

A distinção entre as etapas I e II, nas curvas de polarização, não é clara e freqüentemente os autores referem-se somente a etapa II, quanto à formação do íon  $\text{Cr}^{+3}$ . Analogamente, a etapa III não é observada, assim os autores consideram apenas a etapa IV, quanto à deposição do cromo [2].

### 1.10.2 REDUÇÃO DIRETA

Kasper [52], em 1932, postulou que o cromo era depositado por redução direta do íon  $\text{Cr}^{+6}$  ao  $\text{Cr}^0$ . Baseou-se em observações de que impurezas metálicas, como cobre, ferro ou zinco, impediam a deposição do cromo a partir de eletrólitos a base de íons  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+2}$ , mas não de  $\text{Cr}^{+6}$ .

Esta opinião foi mantida pelos resultados de Ogburn e Brenner [53] em 1949, pois através do uso do cromo radioativo  $^{51}\text{Cr}$  ( $\text{Cr}^0$ ) mostraram que somente o cromo originalmente no estado hexavalente era depositado no cátodo.

### 1.10.3 REDUÇÃO SUCESSIVA

Ryan [51] cita Birynkov, que em 1941 explicou as três zonas distintas observadas no católito. Birynkov considerava que o hidrogênio liberado no cátodo reduzia o íon  $Cr^{+3}$  a  $Cr^{+2}$ , o qual combinava-se sob a forma do complexo  $Cr(CrO_2)_2(SO_4)_2$ , a partir do qual o cromo metálico era depositado.

### 1.10.4 FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

Devido a analogia entre os ácidos sulfúrico e crômico, Silverman [54], em 1950, propôs a formação de complexos entre íons de cromo e sulfato. Quando a corrente elétrica passava através do eletrólito, íons de sulfato e cromato migravam ao ânodo. A descarga de oxigênio nascente combinada com o ácido crômico ou íon cromato formaria íons  $Cr^{+3}$ , os quais complexariam com o íon sulfato:  $[Cr(H_2O)_2(SO_4)_2]SO_4$ . O cátion ( $Cr^{+3}$ ) então, retornaria a forma sem carga (complexo) e haveria a deposição de cromo no cátodo.

Vários pesquisadores [55-57] evidenciaram que os íons sulfato podem formar complexos com os íons de cromo.

### 1.10.5 REDUÇÃO POR HIDROGÊNIO ATÔMICO

A importância do hidrogênio atômico foi proposta por Snavely [48] em 1947. Ele afirmou que o cromo hexavalente, eletro-reduzido ao estágio intermediário do complexo crômico-cromoso, é novamente reduzido, no católito, pelo hidrogênio



atômico. A redução do íon  $Cr^{+2}$  a  $Cr^0$  ocorre através da formação de hidretos instáveis. Uma nova redução do eletrólito hexavalente resulta da interação do excesso de íons  $Cr^{+2}$ , agitados no cátodo pela liberação de  $H_2$ . Para explicar a ação do sulfato, Snavely propôs que estes íons ( $Cr^{+2}$ ) eram absorvidos dentro do complexo crômico-cromoso prevenindo a dispersão do filme catódico.

#### 1.10.6 FORMAÇÃO DO FILME CROMO-CROMATO

A formação de um filme insolúvel de cromo-cromato no cátodo ( $CrOHCrO_4$ ) foi sugerido por Müller [58] em 1944. Ele postulava que a deposição do cromo somente podia ocorrer se este filme fosse modificado pela adição de sulfato ou outro ânion ao banho.

Dubpernell [2] afirma que, em 1960 vários pesquisadores consideraram que o filme crômico-cromato no cátodo tinha propriedades semicondutoras e que podia ser reduzido diretamente ao estado metálico.

Hoare [59], cita Vagramyan e col., que em 1959, afirmaram que os filmes catódicos formados na presença e na ausência de íons  $SO_4^{2-}$  são totalmente distintos. Na presença do íon  $SO_4^{2-}$  o filme é um complexo coloidal de produtos de redução do ácido crômico, incluindo os íons  $Cr^{+3}$ ,  $Cr^{+6}$  e  $SO_4^{2-}$ . Este filme coloidal é identificado como um filme escuro, o qual pode ser visto saindo do cátodo após a interrupção da corrente elétrica. O filme coloidal escuro é muito solúvel em ácidos crômico e sulfúrico. Na ausência do íon  $SO_4^{2-}$  é formado um filme amorfo a base de óxidos de cromo.

Para explicar a atividade do íon  $\text{SO}_4^{2-}$ , vários mecanismos têm sido propostos. De acordo com eles, este íon interage com o filme catódico, modificando-o de tal forma que a redução a cromo metálico possa ocorrer [59]. Para Müller [60] o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  penetra e modifica a estrutura do filme amorfo. Haring e col., citados por Hoare [59], mencionam que há uma "quebra" do filme protetor. Saiddington e col. [61,62], em 1973, observaram que quando íons  $\text{SO}_4^{2-}$  eram adicionados ao eletrólito de ácido crômico, o filme de óxido amorfo era substituído por um filme viscoso. Hoare [59] menciona que, Weiner e col. sugeriram a ocorrência de uma parcial dissolução do filme. Nishimura e col. [49], em 1987, mencionam que os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  controlam a formação do filme de cromato, agem como redutores da resistência deste filme e catalisam a redução do íon  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^0$ .

Este filme foi detectado por equipamentos capazes de medir a dupla camada elétrica de Helmholtz, por técnicas de interrupção de corrente, por estudos com microscópio ótico e eletrônico [59].

Fink [5], em 1926, considerou ideal a razão 100/1 de  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  para a ação catalítica do íon  $\text{SO}_4^{2-}$ . Este resultado foi reinterado, em 1966 por Griffin, citado por Hoare [59], e por Nishimura e col. [49], em 1987.

Nishimura e col. [49] propuseram um mecanismo para a eletrodeposição do íon  $\text{Cr}^{+6}$  baseados no comportamento de co-deposição do  $\text{Mo}^{+6}$  e  $\text{Re}^{+7}$  com os íons dos metais do grupo do ferro. Estes metais formam complexos aniônicos que são reduzidos aos seus respectivos metais via filme de óxido. Através da análise de curvas de polarização, as quais foram

divididas em quatro etapas distintas, e observação do eletrodo enquanto estas se processavam, eles defendem e citam o mecanismo que já havia sido proposto anteriormente por Reinkowski, em 1954, o qual será exposto a seguir através da análise da figura 18.

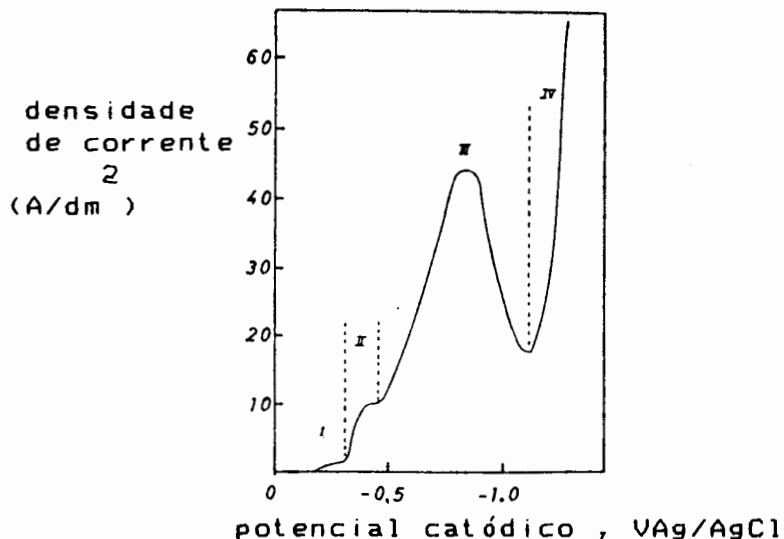


Figura 18 - Curva potencioestática da redução catódica ( $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ ) na razão de 100/1,  $\text{CrO}_3$  50 g/l, 30°C, 0,5 mV/s.

Analisando-se a figura 18 tem-se:

- etapa I : a superfície do eletrodo é coberta com um filme marrom escuro. Não há liberação de  $\text{H}_2$  :  $(\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}^{3+})$
- etapa II : este filme marrom escuro ainda permanece até a primeira metade da etapa II, entretanto  $\text{H}_2$  começa a ser liberado na segunda metade e acaba por remover o filme:  
 $(\text{CrO}_3 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}; 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2)$
- etapa III : a liberação de  $\text{H}_2$  é observada na primeira metade da etapa III, e um filme marrom começa a ser observado na segunda metade desta etapa:  $(2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2; \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}^{3+})$
- etapa IV : a superfície do eletrodo começa a ser coberta por um fino filme marrom, ao mesmo tempo que inicia a deposição do cromo metálico:  $(\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^0)$ .

### 1.10.7 MECANISMO DE HOARE

Hoare assume que a espécie ativa no banho de cromo convencional (de coloração vermelho escuro) é o íon tricromato,  $\text{HCrO}_3^-$ , o qual apresenta a estrutura tetraédrica visualizada na figura 19 [9,59].

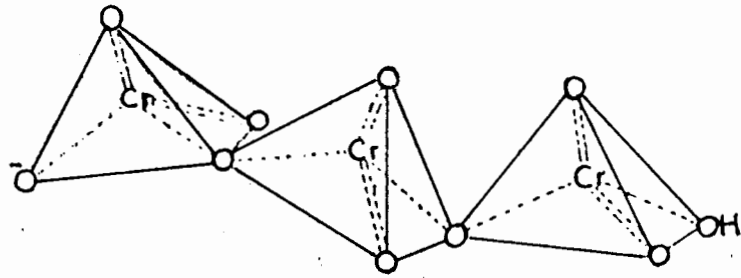


Figura 19 - Estrutura tetraédrica do íon tricromato:  $\text{HCrO}_3^-$

A aproximação deste íon negativo ao cátodo ocorre do lado externo do plano da dupla camada de Helmholtz (segundo seu modelo). Esta camada apresenta a espessura de aproximadamente  $3 \text{ a } 6 \times 10^{-8}$  cm, sendo então possível a transferência de elétrons através dela pelo mecanismo de tunelamento quântico [9,59]. Este fato está representado na figura 20 [9].

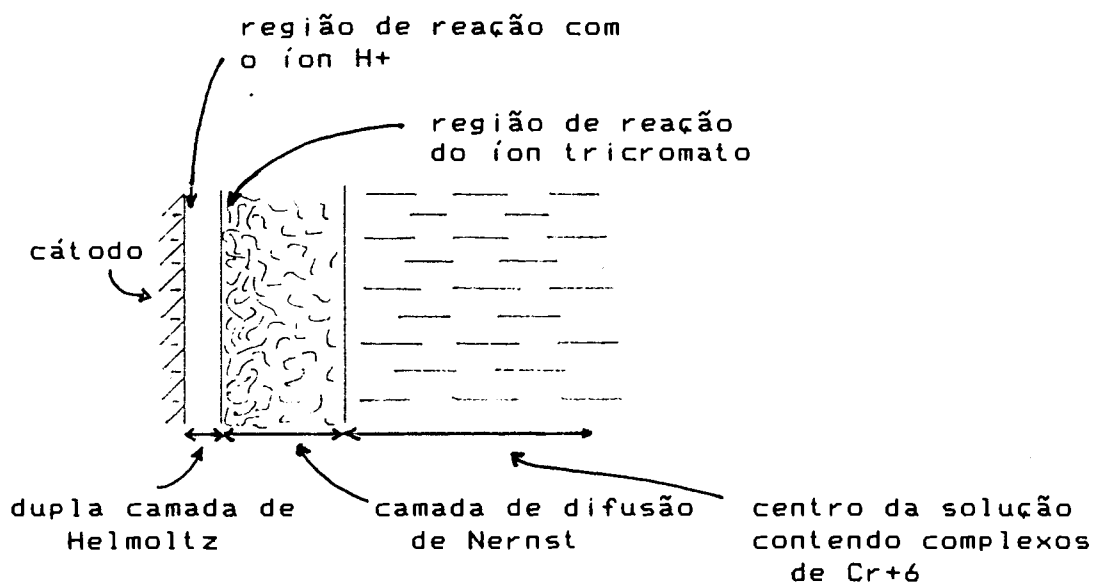


Figura 20 - Visualização simplificada da interface cátodo-solução no banho de cromo.

O mecanismo, proposto por Hoare [59] e mais tarde aceito e complementado por Holden e LaBoda [9,63], estabelece:

1- O cromo metálico é depositado a partir de um filme catódico sem o qual o depósito não é formado;

2- O filme catódico tem como componente principal o íon dicromato-crômico;

3- O filme catódico é requerido para impedir o íon  $Cr^{+3}$  de formar o aquo complexo estável,  $Cr(H_2O)_6^{+3}$ , do qual o cromo metálico não pode ser depositado;

4- baixo valor de pH é requerido para decompor o filme catódico;

5- O sulfato age como catalisador em soluções fortemente ácidas. O íon  $SO_4^{2-}$  é completamente convertido a íon  $HSO_4^-$ , agindo este último como catalisador ativo na descarga do produto de

decomposição do filme catódico. Assim a redução do íon  $\text{Cr}^{+2}$  a cromo metálico ocorre mediante formação do complexo bissulfato-oxi-cromoso. O íon  $\text{HSO}_4^-$  também se complexa com íons policromatos para formar uma distribuição de complexos tricromato-bisulfato no filme catódico.

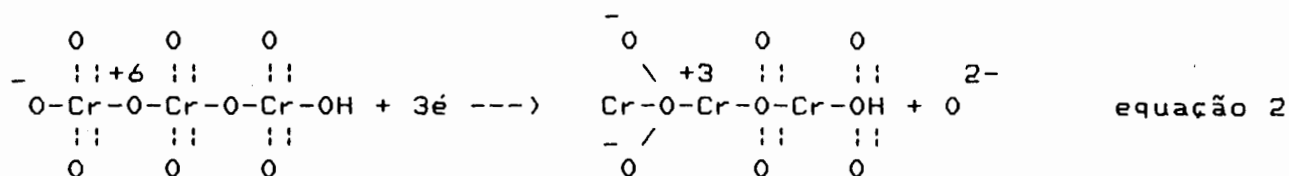
6- O íon  $\text{HSO}_4^-$  também age como agente bloqueador de tal forma que o filme catódico seja regenerado formando assim o complexo com o íon dicromato-crômico.

7- A taxa de deposição do cromo é mantida constante sob determinadas condições experimentais, pois os complexos removidos da solução pelo processo de eletrodeposição são novamente formados por mudança na estabilização do equilíbrio.

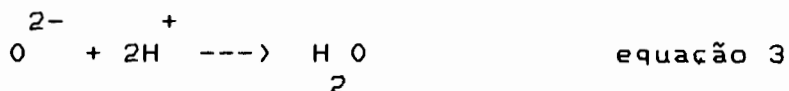
8- 2/3 das transferências de elétrons ocorrem via tunelamento através da dupla camada. Isto explica as altas tensões requeridas para a deposição do cromo e a baixa eficiência de corrente (devido a reação paralela de liberação do  $\text{H}_2$  que pode ocorrer facilmente; ou adsorção do íon  $\text{H}^+$  ).

Hoare [59] propôs um mecanismo para a eletrodeposição do cromo metálico a partir de soluções de íons  $\text{Cr}^{+6}$ , analisando curvas de polarização a estado estacionário obtidas com cátodos de platina em soluções de vários cromatos e em banhos de cromo com conhecidas propriedades industriais. Seu mecanismo segue 7 etapas:

1., 2. e 3. Etapa: o íon Cr<sup>+6</sup> é reduzido sucessivamente aos íons Cr<sup>+5</sup>, Cr<sup>+4</sup> e Cr<sup>+3</sup>, pela transferência unitária do elétron localizado na extremidade do íon tricromato próximo ao plano exterior da dupla camada (Cr<sup>+6</sup>  $\xrightarrow{+e}$  Cr<sup>+5</sup>  $\xrightarrow{+e}$  Cr<sup>+4</sup>  $\xrightarrow{+e}$  Cr<sup>+3</sup>), formando assim o íon dicromato-crômico, conforme equação 2.

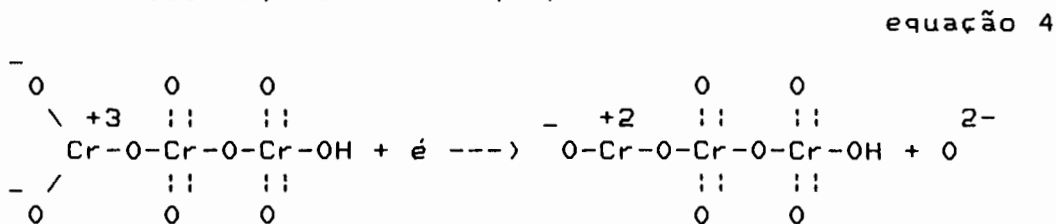


O oxigênio, produto na equação 2, reage imediatamente com íons H<sup>+</sup> para formar água, conforme equação 3:



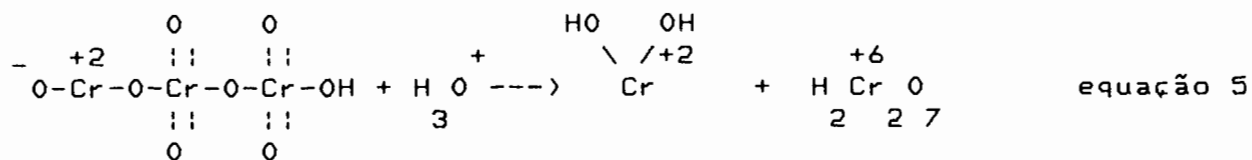
(Para Hoare o produto da equação 2, dicromato-crômico, é o material que compõe o filme catódico.)

4. Etapa: em soluções de ácido forte, o complexo dicromato-crômico é reduzido a dicromato-cromoso pela transferência de outro elétron, conforme equação 4.



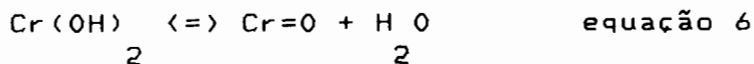
O oxigênio, produto na equação 4, reage imediatamente com íons H<sup>+</sup> para formar água, conforme equação 3.

a  
 5. Etapa: decomposição do dicromato-cromoso através da reação com íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , formando hidróxido de  $\text{Cr}^{+2}$  e dicromato, conforme equação 5.

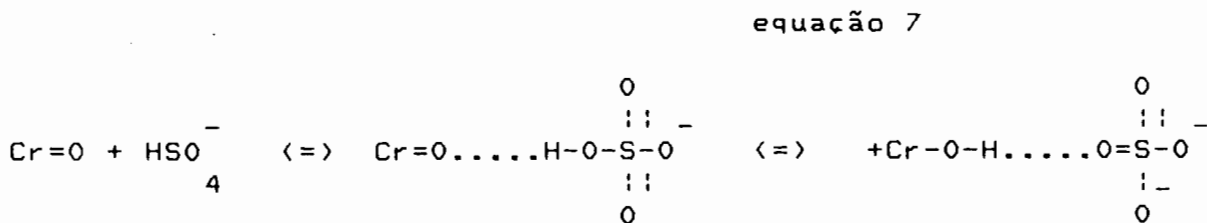


O dicromato formado pode sofrer condensação com outro cromato e regenerar o tricromato.

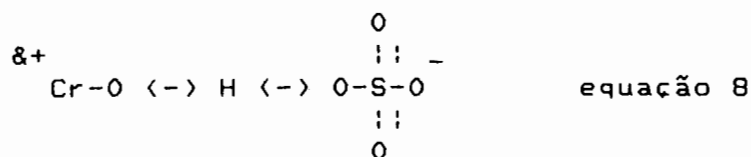
O composto hidróxido de  $\text{Cr}^{+2}$ , produto da equação 5, decompõe-se em  $\text{CrO}$  (cromo negro) e água, conforme equação 6:



a  
 6. Etapa: (é nesta etapa do mecanismo que o íon  $\text{HSO}_4^-$  exerce sua ação catalítica.) Este óxido, produto da equação 6, reage com o íon  $\text{HSO}_4^-$  (proveniente da dissociação iônica do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) através de pontes de hidrogênio, conforme equação 7:



Devido a ressonância, apresentada na equação 7, o complexo será representado conforme equação 8,

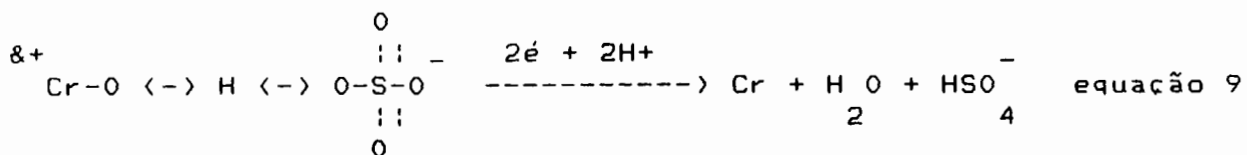




onde as ligações por pontes de hidrogênio são representadas pelas setas, e o dipolo é generalizado com a parcial carga positiva no átomo de cromo, designado pelo símbolo &+.

Através de movimentos próximo ao lado externo da dupla camada de Helmholtz (figura 20), o lado positivo deste complexo pode ser adsorvido na superfície do cátodo, com o deslocamento de uma molécula de água adsorvida, de modo que o tetraédro de sulfato fique estendido para o centro da solução.

<sup>a</sup>  
7. Etapa: dois elétrons podem ser transferidos do cátodo ao complexo e serem adsorvidos pelo íon Cr<sup>+2</sup>, formando sucessivamente íon Cr<sup>+1</sup> e cromo metálico com a regeneração do íon HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, conforme equação 9 .



Para explicar a restrita área de concentração em que o íon HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> é efetivamente um catalisador, Hoare faz um refinamento no seu mecanismo. No modelo proposto foi assumido que somente uma das extremidades do íon tricromato poderia ser reduzida, entretanto ambas podem sofrer redução, formando o íon cromato-dicrômico. Este íon, em soluções ácidas, pode ser decomposto produzindo íons Cr<sup>+3</sup> e cromatos, conforme equação 10:



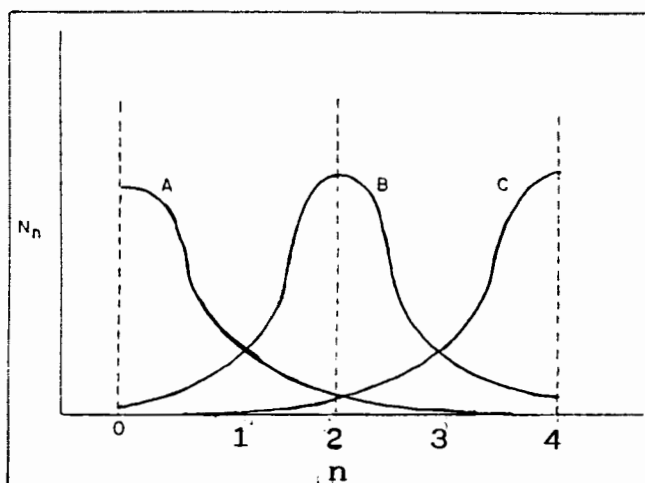


Figura 21 - Curvas ideais de distribuição para o número  $N_n$  (complexo tricromato-oxi-bissulfato) como função do número  $n$  (ligações por pontes de hidrogênio das extremidades  $C=O$  com os íons  $HSO_4^-$ ), para os valores de três razões  $CrO_3 / H_2SO_4$  :  
 A)  $10/1$  , B)  $100/1$  , C)  $1/1$  .

A curva A representa o caso de subcatálise, onde a maioria dos complexos tem um valor de  $n=0$  e corresponde a formação do íon cromato-dicrômico, o qual decompõe-se segundo a equação 10, com a posterior formação do aquo complexo estável. Aqui o cromo metálico não é depositado, e somente ocorre a liberação de  $H_2$  e redução do íon  $Cr^{+6}$  a  $Cr^{+3}$ .

A curva C é a oposição extrema à curva A, representando a supercatálise, caso onde a maioria dos complexos tem  $n=4$  (todas as ligações terminais estão bloqueadas), e onde a maior parte da corrente é consumida na liberação de  $H_2$  com pouca ou nenhuma deposição de cromo metálico.

A curva B representa a situação desejável, onde  $n=2$ , e há a maior chance de se encontrar um complexo com a configuração da equação 11. Aparentemente esta situação é satisfeita quando a razão  $CrO_3 / H_2SO_4$  é de  $100/1$ .

## 1.11 CROMAGEM A ALTA VELOCIDADE

Safranek e Layer determinaram que na eletrodeposição de cromo, tanto a densidade de corrente como a eficiência de deposição podiam ser aumentadas, através de um fluxo rápido de solução, pela intensificação do transporte do íon da espécie ativa e pela redução da espessura da camada de difusão [64].

Quando a solução é agitada a espessura da camada de difusão diminui, permitindo o aumento da difusão das espécies eletroativas, e conseqüentemente o crescimento da eficiência de deposição. Contudo, mesmo com a agitação mais eficiente, a densidade de corrente de deposição é limitada pela resistência interna do eletrólito. Para aumentar a corrente limite, o cátodo e o ânodo devem ser aproximados até 0,25 cm. Sob condições estacionárias, onde uma pequena quantidade de solução permanece entre os eletrodos, a espécie eletroativa é consumida rapidamente e a taxa de deposição decresce gradualmente. Para manter esta taxa constante a solução deve ser forçada a passar no espaço existente entre os eletrodos, para renovação do eletrólito. Este procedimento reduz a espessura do filme catódico e previne o aquecimento ou a vaporização da solução do espaço cátodo-ânodo [9].

Com um baixo fluxo de solução o processo está sob controle da difusão, onde os íons tricromatos são descarregados tão rapidamente quanto eles possam alcançar a zona de reação (figura 20). Se mais íons são fornecidos à zona de reação, por um elevado fluxo de solução, a razão de deposição se elevará.

Eventualmente ocorrerá um fluxo demasiadamente elevado, ocasionando a chegada de um número superior de íons tricromatos do que a capacidade de serem descarregados na zona de reação. Neste ponto o sistema passa do controle por difusão ao controle cinético. Com a elevação da temperatura de operação a viscosidade diminui, a mobilidade iônica aumenta, e a sobretensão de eletrodo do processo diminui. Como resultado tem-se que o ponto de passagem do controle do processo por difusão ao cinético ocorre a um fluxo de solução mais baixo. Se o processo é mantido a uma temperatura elevada, a eficiência e a taxa de deposição são reduzidas devido à competição de reações paralelas [9].

O mecanismo proposto por Hoare, Holden e LaBoda [9], para eletrodeposição do cromo à alta velocidade, assume que a superfície do cátodo esteja coberta por uma camada de moléculas de água adsorvidas. O íon  $H^+$  em solução aquosa é hidratado,  $H_3O^+$ , e pode também ser adsorvido na superfície do cátodo sem retirar a molécula de água do seu lugar. Este mecanismo pode ser visualizado na figura 22 apresentada a seguir.

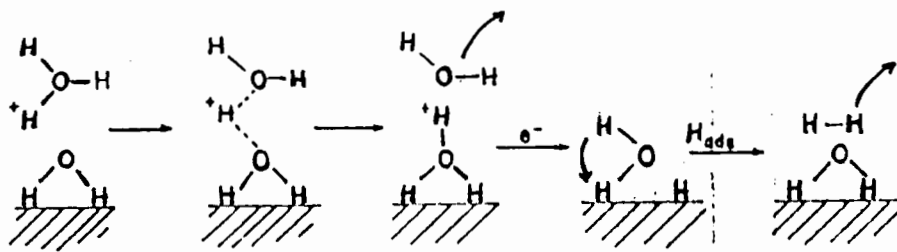


Figura 22 - Representação da adsorção de  $H_2O/H_3O^+$  na superfície do cátodo [9].

Desde que o íon  $H^+$  solvatado possa ser adsorvido no cátodo sem que haja necessidade da saída de uma molécula de água, como foi mostrado na figura 22, elétrons podem ser transferidos diretamente para o íon  $H^+$ , sem que seja por tunelamento, durante a redução destes íons. Entretanto o complexo cromoso-oxi-bissulfato, para que possa ser adsorvido, deve remover uma molécula de água, mecanismo este demonstrado na figura 23.

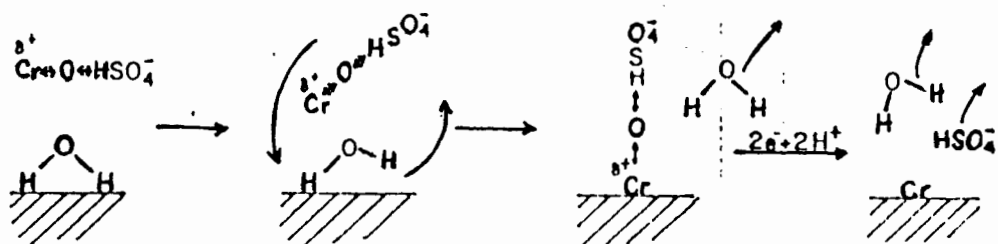


Figura 23 - Mecanismo da redução do íon  $Cr^{+6}$  a cromo metálico por deslocamento de uma molécula de água adsorvida no cátodo [9].

Conseqüentemente a redução do íon  $H^+$  a  $H$  pode ocorrer com mais facilidade que a redução do íon  $Cr^{+6}$  a cromo metálico. Esta é uma das principais razões que explicam porque a eficiência coulômbica é tão baixa para o banho convencional de cromo. Contudo, para banhos de alta velocidade, o elevado fluxo de solução reduz a etapa da difusão (diminui a espessura da camada de difusão) e remove o filme catódico do espaço entre os eletrodos. Como resultado tem-se um aumento da porcentagem da corrente consumida na redução do íon  $Cr^{+6}$  a cromo metálico. Entretanto quando a temperatura é elevada, a taxa de redução de ambos os íons  $H^+$  e  $Cr^{+6}$  também é aumentada; mas a velocidade do processo de redução do íon  $H^+$  eleva-se muito mais que do processo de redução do íon  $Cr^{+6}$ , ocasionando um decréscimo na eficiência da deposição do cromo metálico.

O efeito do fluxo pode ser descrito em termos de encurtamento do caminho de difusão, o qual os complexos de íons tricromatos devem percorrer para atingir o cátodo. O efeito da temperatura pode ser descrito em termos de competição entre duas reações, liberação de H<sub>2</sub> e deposição de cromo.

2

Mediante o emprego das condições operacionais expostas a seguir, foram obtidos depósitos de cromo brilhante [63]:

- célula especial para banho à alta velocidade (fluxo de eletrólito = 6,15 m/s);

- espaço entre ânodo e cátodo: 0,4 cm;

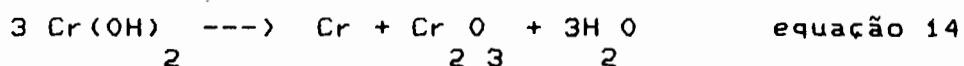
- CrO<sub>3</sub> : 25 g/litro (baixa concentração);

- CrO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 100/1 ;

- tensão aplicada: 7,5 a 12,5 V ;

- temperatura: 79 °C .

LaBoda, Holden e Hoare [63] obtiveram depósitos sombrios e com empolamento quando usaram tensões acima de 12,5 V. Um filme delgado, aderente e de coloração amarela foi depositado, cobrindo parcialmente o depósito de cromo brilhante. Mediante análises de espectroscopia eletrônica Auger e raios X, determinaram que o filme era composto exclusivamente por Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Segundo estes pesquisadores, para elevadas taxas de deposição (9 µm/min), o hidróxido pode ser codepositado com o cromo metálico. Quando a amostra é removida da célula do banho e secada, o filme de hidróxido desidratado decompõe-se a cromo metálico e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de acordo com a equação 14:



## II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 ETAPAS DO TRABALHO EXPERIMENTAL

O trabalho experimental, basicamente, foi desenvolvido em três etapas:

o  
1. Ensaio com Fonte de Corrente Pulsante - realizou-se a eletrodeposição do cromo com diferentes valores de ripple, utilizando a forma de onda de corrente triangular assimétrica, visando repetir as condições de operação que ocorrem na indústria com o uso de retificadores trifásicos com capacitores.

o  
2. Ensaio com Fonte de Tensão - realizou-se a eletrodeposição do cromo com formas de onda provenientes de retificações bifásica ou trifásica, com fases em equilíbrio ou em desequilíbrio, visando repetir as condições de operação industrial quando ocorrem quedas de fases no retificador.

o  
3. Ensaio com Variações nas Condições Iniciais - realizou-se a eletrodeposição do cromo, em distintos substratos, com a fonte de tensão, variando as condições de aplicação da densidade de corrente inicial, visando simular defeitos que podem ocorrer, na fonte, durante a operação industrial.



## 2.2 MATERIAIS UTILIZADOS

### 2.2.1 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Fonte de Corrente Pulsante LACOR - com as formas de onda: senoidal, quadrada, triangular simétrica e triangular assimétrica; ajuste de: frequência, valor de ripple e intensidade de corrente média.

- Fonte de Tensão LACOR - fornece tensão trifásica retificada em ponte de Graetz (6 diodos), com comutação individual de cada enrolamento primário (127 V/220 V/aberto), e comutação individual dos enrolamentos secundários (8 V/12 V/aberto). Estas características permitem simular desequilíbrios entre fases, ou falta de fase, bem como selecionar a tensão de saída. Com isto pode-se realizar ensaios com formas de ondas variadas.

- Fonte de corrente ajustável LACOR - com indicador analógico entre 0 - 10 A.

- Osciloscópio Iwatsu - SS 5705 .

- Amperímetro digital LACOR com escala de 0 - 10 A.

- Reostatos com ajuste manual.

- Rugosímetro SURFTEST II - (Mitutoyo) - Cut - off 0,8 mm, velocidade do cursor 2 e 6 mm/s (Detalhes do

procedimento de leitura da rugosidade média, Ra, encontram-se no Anexo E).

- Microscópio ótico ERNST LEITZ - GMBH D6330 WETZLAR (Detalhes do preparo dos CP para a utilização da técnica micrográfica encontram-se no Anexo E).

- Microscópio eletrônico ZEISS - WEST GERMANY - DSM 940

- Difratorômetro de Raios X SIEMENS - D 500 (Detalhes da técnica de difração de Raios-X, difratograma normal - DN -, difratograma de feixe rasante - DFR -, definição de orientação preferencial; padrões ASTM das estruturas cristalinas dos metais: cromo, níquel, cobre e ferro; e condições operacionais do equipamento encontram-se no Anexo F)

- Balança analítica Sartorius, modelo 2842 - leitura 0,1 mg, carga máxima 160 g.

- Balança semi-analítica eletrônica CG - Libror - L - 600 - capacidade de 600 g e leitura de 0,1 g.

- Multiteste digital FLUKE - 8060 A - 10 Mohm - 4 1/2 dígitos .

- Multiteste analógico KAISE - SK 20 - 20 Kohm/V.

- Medidor de brilho Photovolt - modelo 610 - cabeçote para ângulo de incidência de 45<sup>o</sup> (adaptação LACOR), utilizando-se como padrão vidro preto (ao qual foi atribuído 100 % de brilho), conforme recomendação do fabricante.

- Medidor de espessura de camada Couloscope S , com 0,2 % de precisão. (Método destrutivo que dissolve o depósito com solução eletrolítica).

## 2.2.2 CORPOS DE PROVA (CP)

Os CP utilizados no trabalho estão especificados na tabela 3.

TABELA 3 - Especificação dos CP

N. do CP	Material Base	Revestimento Eletroquímico	Tratamento Térmico
1	aço comum ABNT1010(a)	-	-
2	aço inoxidável ABNT 301(b)	-	-
3	aço comum ABNT1010(a)	níquel sulfamato (c)	desidrogenação (d)
4	aço comum ABNT1010(a)	níquel Watts (c)	desidrogenação (d)
5	cobre	níquel sulfamato	-

(a) constituição química encontra-se na tabela 4.

(b) constituição química encontra-se na tabela 5.

(c) foram realizados pela Seção de Galvanoplastia da Varig - Fundação Ruben Berta - POA, com espessura média de 50 um. As condições operacionais da aplicação dos respectivos banhos encontram-se nas tabelas 20 e 21 no Anexo B.

(d)  $(190 \pm 5)^\circ\text{C}$  por 5 horas em forno elétrico [65].

TABELA 4 - Composições médias especificadas e analisadas do aço ABNT 1010

Elementos	% Especificadas [66]	% Analisadas (*)
Carbono	0,17 - 0,23	0,200
Enxofre	0,050 (máx)	0,0159
Manganês	0,30 - 0,60	0,406
Silício	0,10 (máx)	0,062
Fósforo	0,040 (máx)	0,004
Níquel	não especificado	0,374

\* Análises realizada pelo LACOR através do carbonômetro, espectrógrafo de emissão e espectrofotômetro.

TABELA 5 - Composições médias especificadas e analisadas do aço ABNT 301

Elementos	% Especificadas [67]	% Analisadas (*)
Cromo	16,00 - 18,00	18,30
Níquel	6,00 - 8,00	6,89
Enxôfre(máx)	0,030	0,007
Manganês(máx)	2,00	1,32
Silício	1,00	0,41
Carbono(máx)	0,15	0,14
Fósforo	0,045	0,013

\* Análises realizadas pelo LACOR através do carbonômetro, espectrógrafo de emissão e espectrofotômetro.

### 2.2.2.1 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Os CP, citados na tabela 3, foram limpos de acordo com a seguinte seqüência:

- o  
1. jateamento com grãos de areia entre malhas 90 - 180, e pressão de  $5,9 \cdot 10^5$  Pa ;
- o  
2. limpeza em desengraxante comercial de alta alcalinidade durante 10 min. à  $(85 \pm 5)$  C;
- o  
3. lavagem, em seqüência, em água corrente e deionizada;
- o  
4. ativação anódica, com agitação mecânica do CP, nas condições apresentadas nas tabelas 6 ou 7;
- o  
5. lavagem, em seqüência, em água corrente e deionizada.

TABELA 6 - Condições operacionais da ativação anódica para os CP com revestimento de níquel sulfamato (CP n. 3 e 5)

Composição química da solução (*)	Dens. de Corr. (**)2 (A/dm <sup>2</sup> )	Temperatura (C)	Tempo (s)	Cátodo (do)	Área Cátodo (dm <sup>2</sup> )	Âno (do)	Área Ânodo (dm <sup>2</sup> )	Esp. Ânodo/Cátodo (cm)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25%	60	ambiente (16 a 30)	60	Pb-Sn	0,25	CP	0,049	2,5
HF 4%	80		80	5a7%				

\* Detalhes sobre preparo e análise da solução no Anexo C

\*\* Os CP foram colocados e retirados da cuba de ativação com o sistema elétrico desligado.

TABELA 7 - Condições operacionais da ativação anódica para os CP de aço comum, aço ABNT 301 e revestimento de níquel os Watts (CP n. 1, 2 e 4)

Composição Química da solução (*)	Dens. de Corr. (**)(A/dm)	Temperatura (C)	Tempo (s)	Cátodo	Área do Cátodo (dm)	Âno do	Área do Ânodo (dm)	Espaço entre Ânodo/Cátodo (cm)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4%	40	ambiente (16 a 30)	60	Pb-Sn 5a7%	0,25	CP	0,049	2,5

- \* Detalhes sobre o preparo da solução estão no Anexo C  
 \*\* Os CP foram colocados e retirados da cuba de ativação com o sistema elétrico desligado.

Utilizou-se CP na forma de discos com espessura de 1 mm e diâmetro de 27 mm. Para manter constante a área e a distância entre os eletrodos, nos processos de ativação e de eletrodeposição do cromo, os CP foram adaptados a um suporte de polipropileno, conectado a um fio de cobre encapado; o qual pode ser visto na figura 24. A área útil foi de 0,049 dm<sup>2</sup>.



Figura 24 - CP adaptado ao suporte de polipropileno com conexão a um fio de cobre

A figura 25 mostra o CP na cuba de ativação e sua ligação com a fonte de corrente.

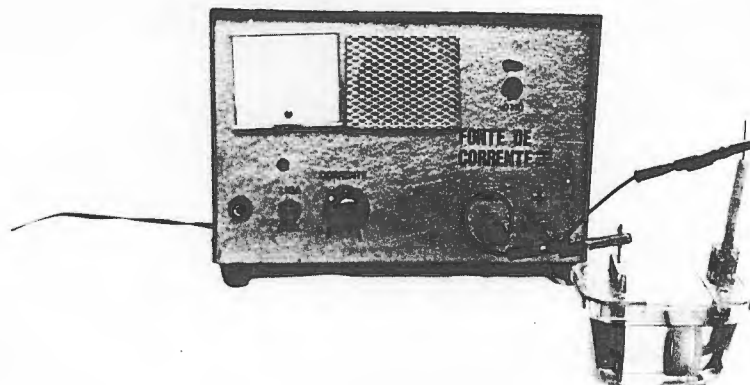


Figura 25 - Montagem para a ativação anódica

Os CP foram então inspecionados visualmente e se apresentaram com superfície homogênea e de coloração cinza-claro, sem pites, falhas ou partículas residuais. Durante a inspeção os CP foram mantidos molhados.

### 2.3 CROMAGEM PADRÃO

O processo de eletrodeposição do cromo foi realizado imediatamente após o término da ativação anódica, nunca excedendo o tempo de 3 minutos; a fim de evitar a oxidação da superfície recém ativada. A tabela 8 apresenta as condições operacionais da cromagem.

TABELA 8 - Condições operacionais da cromagem padrão

Composição química da solução (*)	: Convencional Diluído (item 1.1)
Temperatura	: (55±5) °C
Tempo de permanência do CP no banho antes do início do processo	: 2 minutos
Densidade de corrente inicial (flash) (**)	: 62 A/dm <sup>2</sup>
Tempo de duração do flash	: 60 segundos
Densidade de corrente normal	: 40 A/dm <sup>2</sup>
Tempo de duração do ensaio	: 50 minutos
Ânodo (***)	: Pb - Sn(5 a 7%)
Cátodo	: CP
Área do ânodo	: 0,25 dm <sup>2</sup>
Espaço entre ânodo/cátodo	: 2,5 cm
Volume de solução	: 200 ml

\* Detalhes de preparo e análise da solução encontram-se no Anexo C.

\*\* O CP foi colocado e retirado do banho com o sistema elétrico desligado.

\*\*\* Detalhes a respeito do ânodo encontram-se no Anexo D.

Após a cromagem os CP foram lavados, em seqüência, com água corrente, álcool e então secados em jato de ar quente.



### 2.3.1 CROMAGEM PADRÃO COM FONTE DE CORRENTE PULSANTE

Fizeram-se as seguintes opções na realização dos ensaios com fonte de corrente pulsante:

o  
1. forma de onda triangular assimétrica: por ser esta a que mais se assemelha a forma de onda encontrada em um retificador trifásico, de onda senoidal, com o uso de capacitor (figura 6 - item 1.2.1);

o  
2. frequência de ripple de 360 Hz: por ser esta a frequência de ripple de um retificador trifásico de onda completa, em uma rede elétrica de frequência 60 Hz.

o  
3. definição de ripple n.7 (exposta no item 1.3:  $\% \text{ ripple} = \frac{V_{ca}}{V_{cc}}$ ), devido à facilidade de medição com o auxílio do multiteste digital (que fornece o valor eficaz de tensão ca) e do multiteste analógico de bobina móvel (que fornece o valor médio de tensão cc);

o  
4. CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato : tabela 3);

o  
5. condições operacionais da cromagem padrão (tabela 8). A figura 26 mostra graficamente o comportamento da densidade de corrente média em função do tempo, durante os ensaios: permanência do CP no banho por 2 minutos (antes do início do processo), elevação de 0 a  $62 \text{ A/dm}^2$  em 2 segundos, manutenção dos  $62 \text{ A/dm}^2$  por 60 segundos (flash), redução de  $62 \text{ A/dm}^2$  a  $40 \text{ A/dm}^2$  em 2 segundos, manutenção dos  $40 \text{ A/dm}^2$  por 50 minutos.

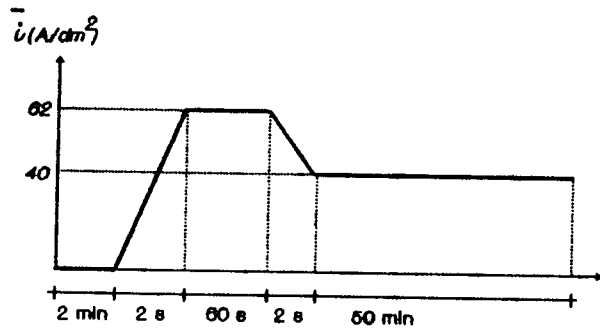


Figura 26 - Gráfico da densidade de corrente média x tempo, com a fonte de corrente pulsante

O controle da intensidade de corrente foi realizado através do amperímetro da fonte, que fornecia o valor médio da corrente aplicada.

Os valores de ripple de tensão foram obtidos com medições entre os eletrodos (cátodo/ânodo). Os valores de ripple de corrente foram obtidos com medições sobre um resistor de 0,1 ohm colocado em série com o circuito do sistema. Durante todos os ensaios e medições fez-se uso do osciloscópio a fim de visualizar as formas de onda de tensão e de corrente que estavam sendo obtidas. As figuras 27 e 28 mostram a montagem dos sistemas para as respectivas medições de ripple de tensão e de corrente, durante a execução dos ensaios.

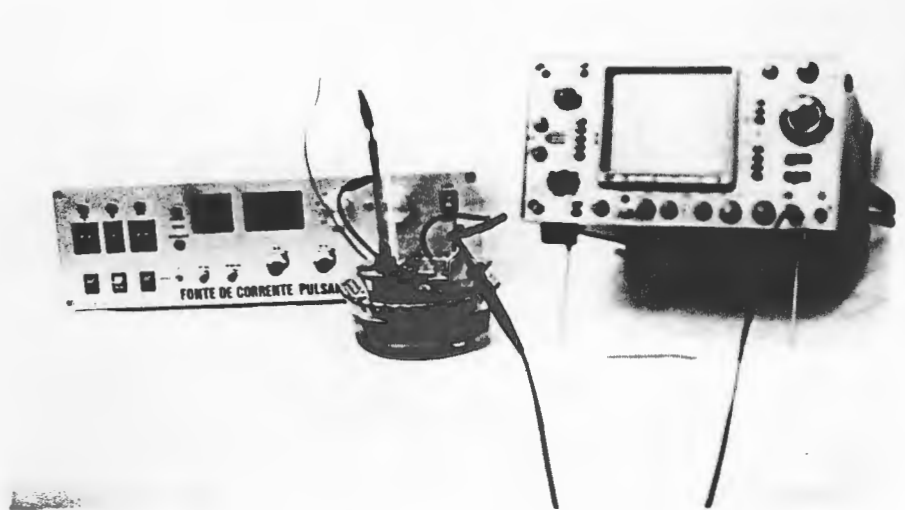


Figura 27 - Montagem do sistema para a medição do valor de ripple de tensão durante os ensaios com fonte de corrente pulsante.

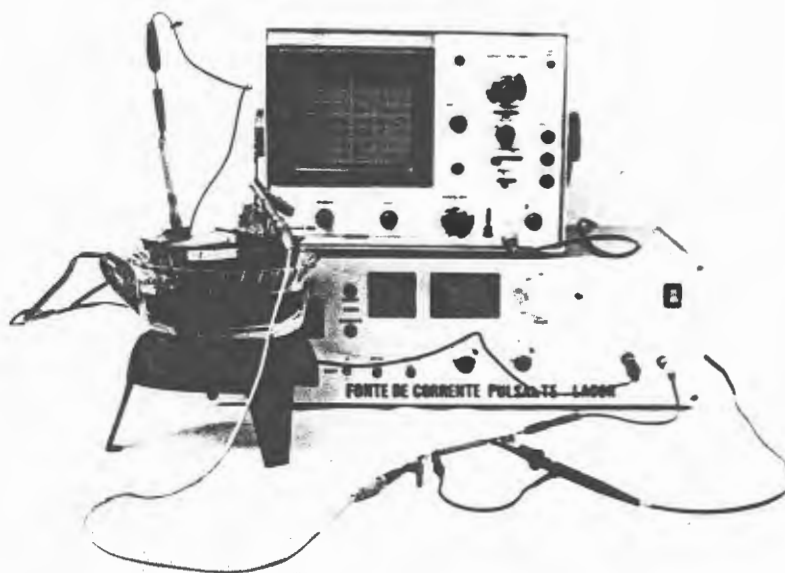


Figura 28 - Montagem do sistema para a medição do valor de ripple de corrente durante os ensaios com fonte de tensão ( $R = 0,1 \text{ ohm}$ ).

A tabela 9 apresenta os ensaios que foram realizados com a fonte de corrente pulsante e os respectivos valores de ripple.

TABELA 9 - Ensaio com Fonte de Corrente Pulsante

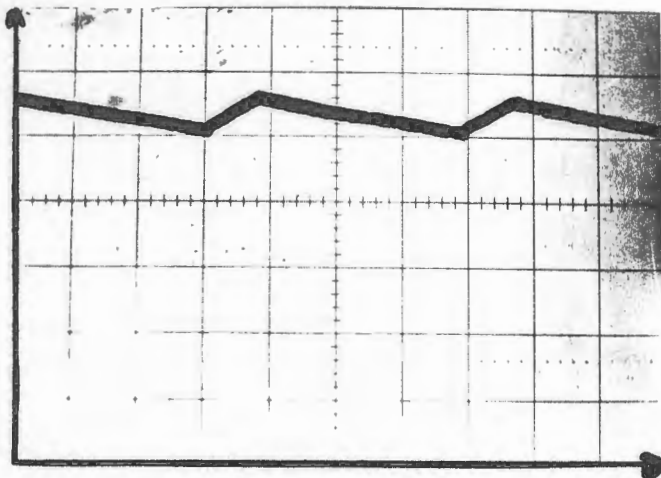
Ensaio (*)	Ripple de Corrente	Ripple de Tensão
A	2,5 %	1,5 %
B	5 %	2 %
C	10 %	2,5 %
D	20 %	4 %
E	30 %	6 %

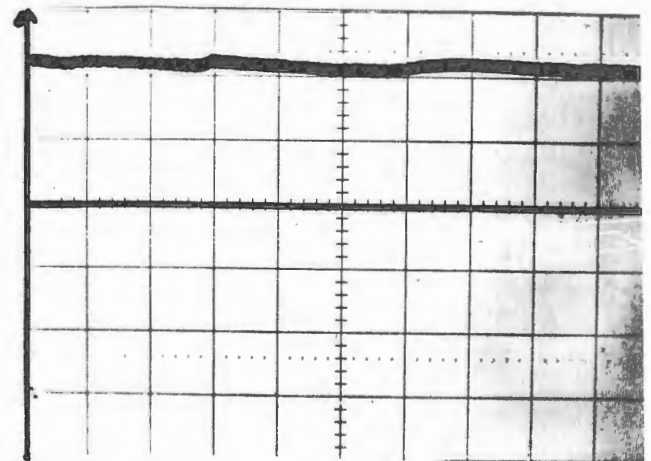
Ensaio (*)	Ripple de Corrente	Ripple de Tensão
F	40 %	11 %
G	45 %	13 %
H	50 %	14 %
I	55 %	16 %

\* Os ensaios foram repetidos em média três vezes cada um.

As figuras 29, 30 e 31 mostram as respectivas curvas de corrente e de tensão, dos ensaios A, E e I, visualizadas no osciloscópio, para a densidade de corrente de  $40 \text{ A/dm}^2$ . Para a obtenção destas curvas utilizou-se um CP com área útil de  $0,03 \text{ dm}^2$ .

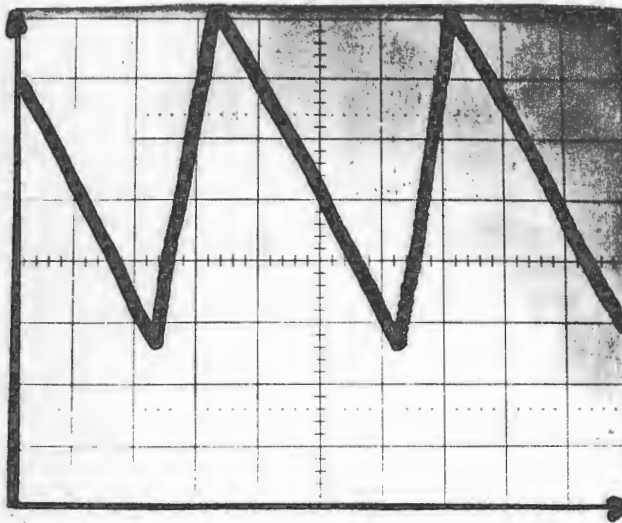


a-  
esc.horiz.:2ms/div  
esc.vertic.:0,2A/div

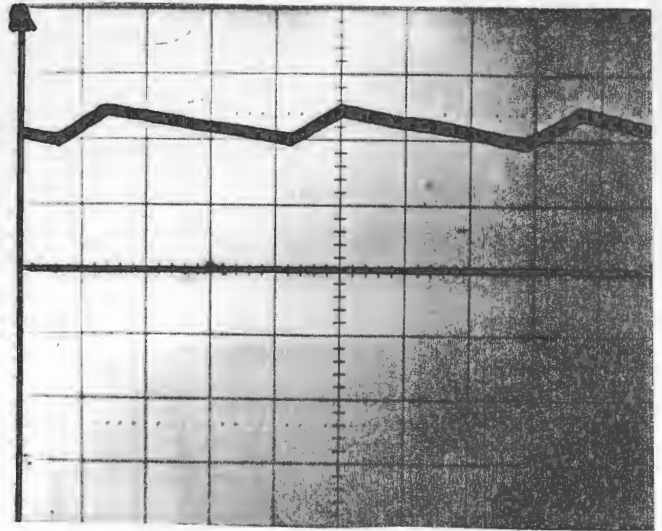


b-  
esc.horiz.:2ms/div  
esc.vertic.:2V/div

Figura 29 - Ensaio A: a- curva de corrente , b- curva de tensão

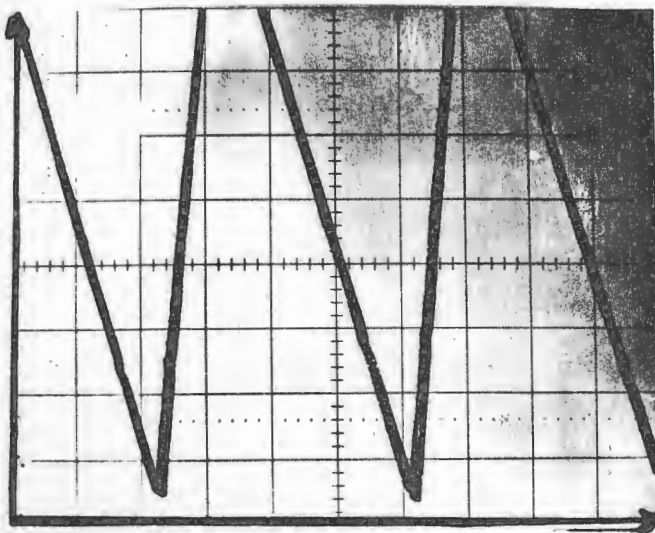


a-  
 esc.horiz.: 2ms/div  
 esc.vertic.: 0,2A/div

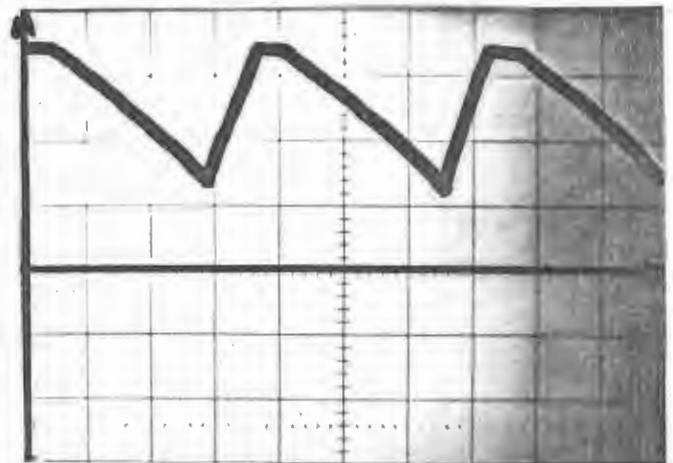


b-  
 esc.horiz.: 2ms/div  
 esc.vertic.: 2V/div

Figura 30 - Ensaio E: a- curva de corrente , b- curva de tensão



a-  
 esc.horiz.: 2ms/div  
 esc.vertic.: 0,2A/div



b-  
 esc.horiz.: 2ms/div  
 esc.vertic.: 2V/div

Figura 31 - Ensaio I: a- curva de corrente, b- curva de tensão

### 2.3.2 CROMAGEM PADRÃO COM FONTE DE TENSÃO

Devido as características da fonte de tensão, puderam ser realizados ensaios com distintas formas de onda, provenientes de retificação :

- a) trifásica, com fases em equilíbrio, e frequência de ripple 360 Hz (seis vezes a frequência da rede 60 Hz);
- b) trifásica, com fases em desequilíbrio, e frequência de ripple 360 Hz (seis vezes a frequência da rede 60 Hz);
- c) bifásica, e frequência de ripple 120 Hz (duas vezes a frequência da rede 60 Hz).

Utilizou-se estas formas de onda visando repetir as condições de operação industrial, quando ocorrem quedas de fases no retificador.

Fizeram-se as seguintes opções na realização dos ensaios com fonte de tensão:

- o  
1. uso da definição de ripple n. 7 (exposta no item 1.3 :  
 $\% \text{ ripple} = V_{ca}/V_{cc}$ );
- o  
2. uso dos CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato : tabela 3);
- o  
3. aplicação das condições operacionais da cromagem padrão (tabela 8). A figura 32 mostra graficamente o comportamento da densidade de corrente média em função do tempo, durante os ensaios: permanência do CP no banho por 2 minutos (antes do

início do processo), aplicação súbita de  $62 \text{ A/dm}^2$  (devido ao fato do equipamento possuir apenas a chave liga/desliga) e sua manutenção por 60 segundos (flash), redução de  $62 \text{ A/dm}^2$  a  $40 \text{ A/dm}^2$  em 2 segundos (ajuste manual através de reostatos), manutenção dos  $40 \text{ A/dm}^2$  por 50 minutos.

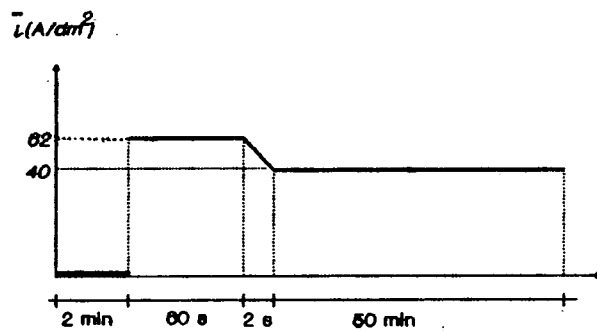
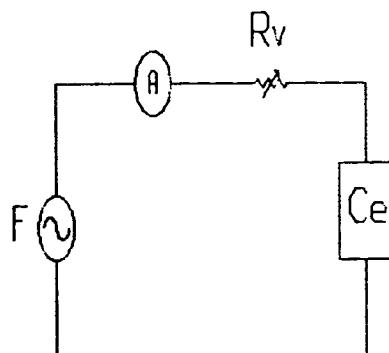


Figura 32 - Gráfico da densidade de corrente média x tempo, com a fonte de tensão

O esquema elétrico do sistema está na figura 33.



Ce - cuba eletrolítica  
 Rv - resistor variável  
 (ajuste de corrente)  
 A - amperímetro  
 F - fonte

Figura 33 - Esquema elétrico da fonte de tensão

O controle da intensidade de corrente foi realizado mediante acoplamento, em paralelo, de reostatos (Rv) ao sistema, e sua leitura através de amperímetro, o qual fornecia o valor médio da corrente aplicada.

As medições de ripple de tensão e de corrente foram realizadas do mesmo modo como nos ensaios com a fonte de corrente pulsante (item 2.3.1). Também foi utilizado osciloscópio nas medições e ensaios, para se visualizar a forma da onda usada. As figuras 34 e 35 mostram a montagem do sistema, para as respectivas medições de ripple de tensão e de corrente, durante a execução dos ensaios.

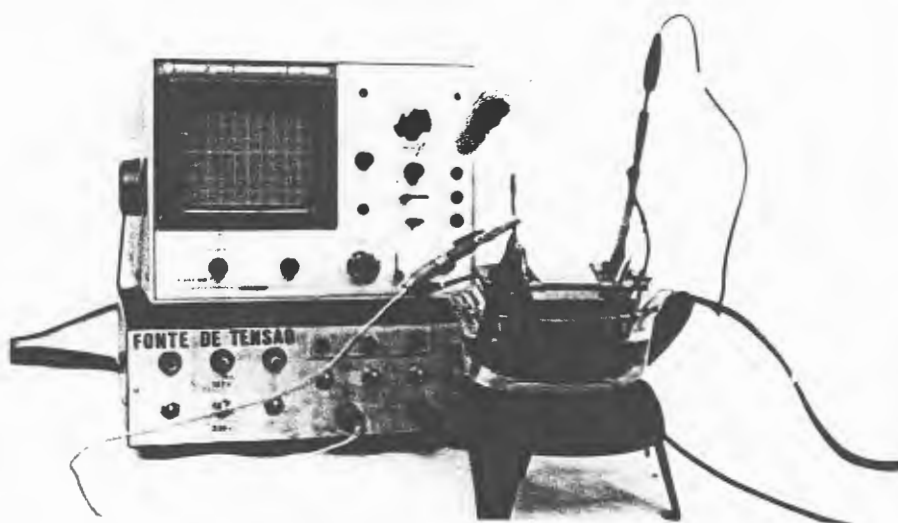


Figura 34 - Montagem do sistema para a medição do valor de ripple de tensão durante os ensaios com fonte de tensão.

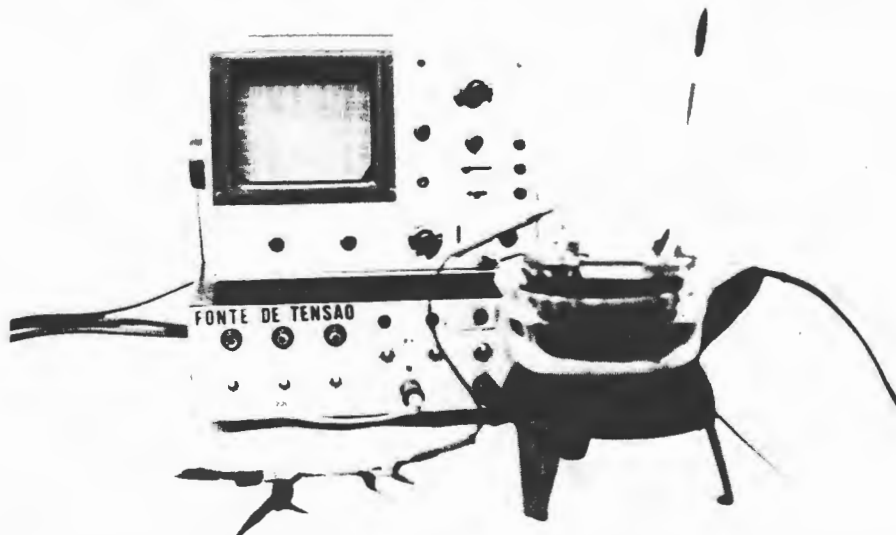


Figura 35 - Montagem do sistema para a medição do valor de ripple de corrente durante os ensaios com fonte de tensão (R = 0,1 ohm).



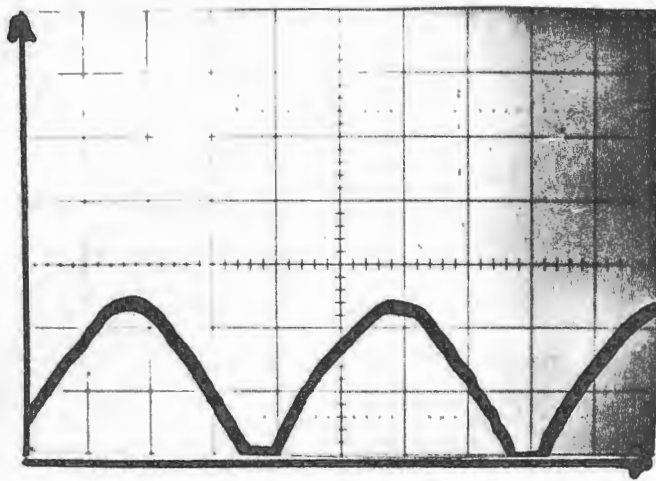
Na tabela 10 estão os ensaios que foram realizados com fonte de tensão, com os respectivos valores de ripple e forma de retificação de corrente elétrica.

TABELA 10 - Ensaio com Fonte de Tensão

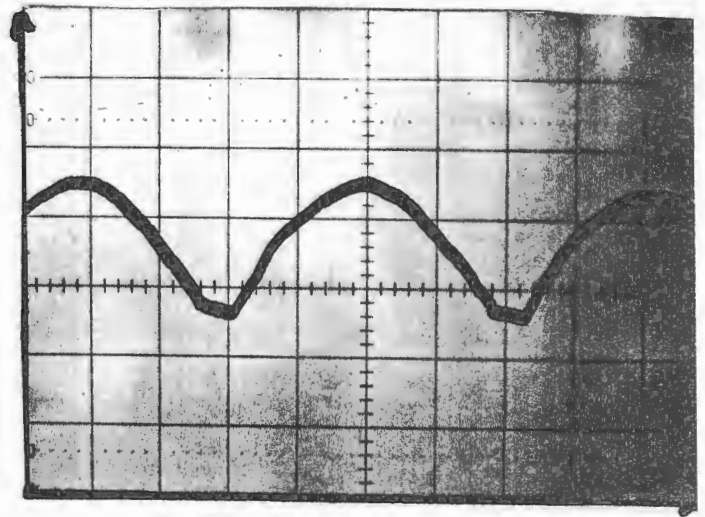
Ensaio (*)	Forma de Retificação	Ripple de Tensão	Ripple de Corrente
L	trifásica em equilíbrio	3 %	6 %
M	trifásica em desequilíbrio	9 %	15,5 %
N	trifásica em desequilíbrio	8,5 %	18 %
J	bifásica	35 %	75 %

\* Os ensaios foram repetidos no mínimo duas vezes cada um.

As figuras 36, 37, 38 e 39 mostram as respectivas curvas de corrente e de tensão dos ensaios J, L, M e N, visualizadas no osciloscópio, para a densidade de corrente de  $40 \text{ A/dm}^2$ . Para a obtenção destas curvas utilizou-se um CP com  $0,05 \text{ dm}^2$  área útil de  $0,05 \text{ dm}^2$ .

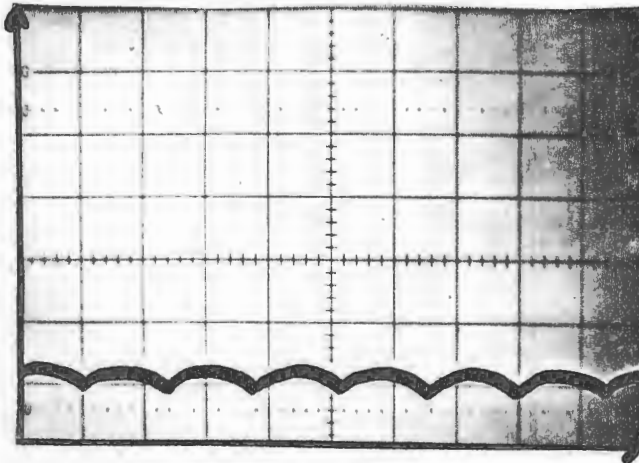


a-  
 esc.horiz.:2ms/div  
 esc.vertic.:2A/div

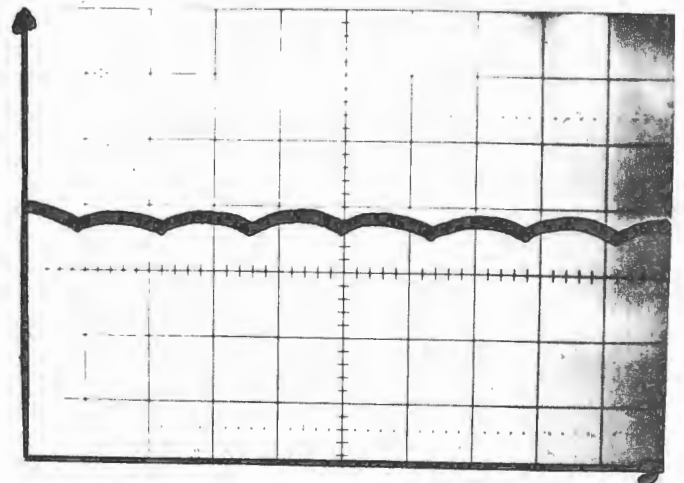


b-  
 esc.horiz.:2ms/div  
 esc.vertic.:1V/div

Figura 36 - Ensaio J: a- curva de corrente , b- curva de tensão

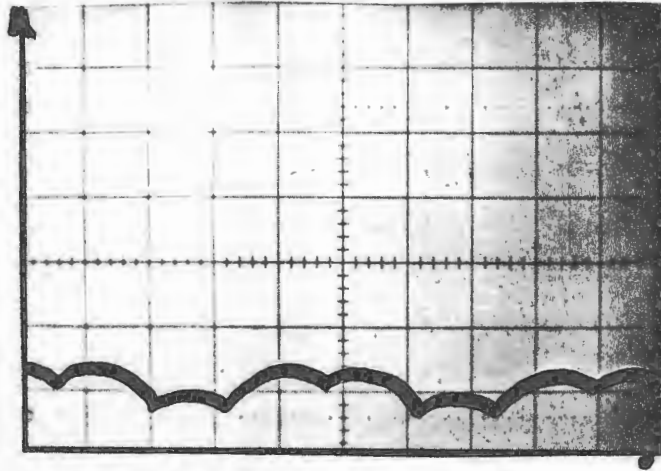


a-  
 esc.horiz.:2ms/div  
 esc.vertic.:2A/div

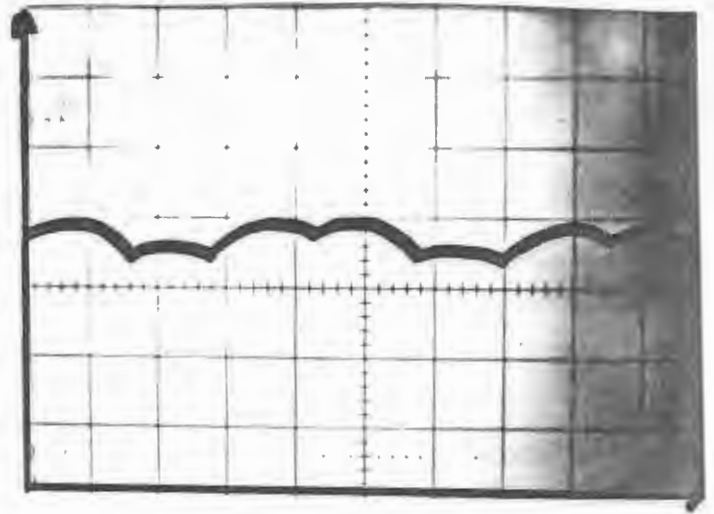


b-  
 esc.horiz.:2ms/div  
 esc.vertic.:1V/div

Figura 37 - Ensaio L: a- curva de corrente , b- curva de tensão

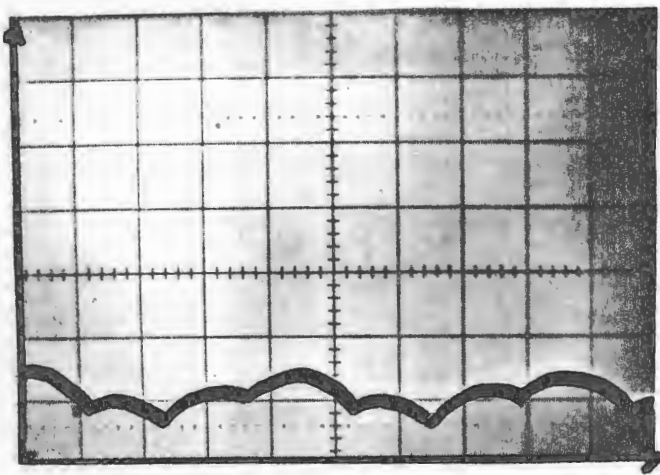


a-  
esc.horiz.:2ms/div  
esc.vertic.:2A/div

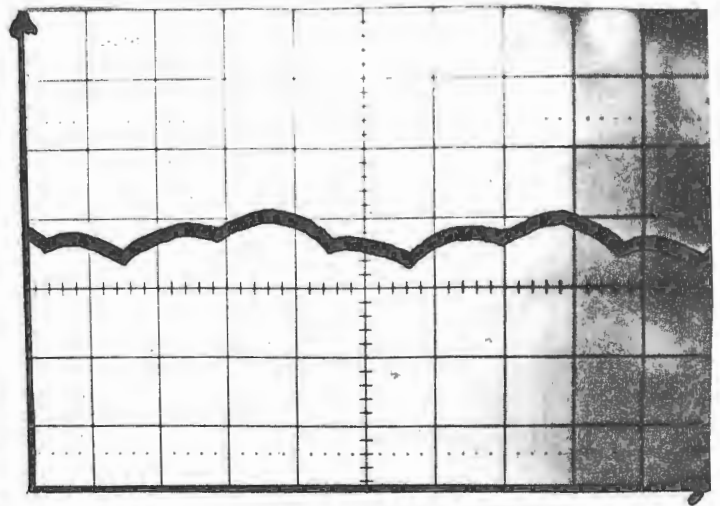


b-  
esc.horiz.:2ms/div  
esc.vertic.:1V/div

Figura 38 - Ensaio M: a- curva de corrente, b- curva de tensão



a-  
esc.horiz.:2ms/div  
esc.vertic.:2A/div



b-  
esc.horiz.:2ms/div  
esc.vertic.:1V/div

Figura 39 - Ensaio N: a- curva de corrente, b- curva de tensão

## 2.4 CROMAGEM NÃO PADRÃO COM VARIACÕES NAS CONDIÇÕES INICIAIS

Operadores do processo de cromagem em instalações industriais, registraram elevadíssimas densidades de corrente aplicadas no instante do acionamento do sistema elétrico. A fim de verificar se estas condições podem causar problemas de não aderência no depósito de cromo, foram realizados ensaios com variações nas condições iniciais. Nestes ensaios manteve-se o flash da cromagem padrão (em valor e tempo de duração).

Estes ensaios distinguem-se da cromagem padrão (tabela 8 - item 2.3) nas seguintes condições: a) eliminação do tempo de repouso do CP no banho antes do início do processo, b) aplicação de elevada densidade de corrente por alguns segundos, antes do flash, ou seja, sobre-flash.

Fizeram-se as seguintes opções na realização dos ensaios de cromagem não padrão com variações nas condições iniciais:

- o  
1. fonte de tensão;
  
- o  
2. forma de onda proveniente de retificação trifásica, com as fases em equilíbrio, e frequência de ripple de 360 Hz (seis vezes a frequência da rede 60 Hz)
  
- o  
3. definição de ripple n. 7 (exposta no item 1.3 :  $\% \text{ ripple} = V_{ca}/V_{cc}$ ).

- De acordo com as opções 1.<sup>o</sup>, 2.<sup>o</sup> e 3.<sup>o</sup> realizadas anteriormente, executaram-se as medições dos valores de ripple, obtendo-se : ripple de tensão 3 % e ripple de corrente 6 %.

4.<sup>o</sup> uso dos CP n.<sup>os</sup> 1, 2, 3, 4 e 5 (tabela 3). A fim de estudar a influência do substrato foram utilizados distintos CP (aço comum, aço inoxidável, níquel eletrodepositado do banho de sulfamato e do banho de Watts). Com o objetivo de estudar a influência do material base, realizaram-se ensaios em CP com um mesmo substrato (níquel eletrodepositado do banho de sulfamato), sobre distintos materiais base (aço comum e cobre).

A tabela 11 apresenta as especificações do ensaios de cromagem não padrão com variações nas condições iniciais:

TABELA 11 - Ensaios com Variações nas Condições Iniciais

Ensaio	Tempo de repouso do CP no banho antes do início	Valor do sobre-flash por 1 segundo (A/dm <sup>2</sup> )
0	2 min. (padrão)	240
P	0 s	0 (padrão)
Q	0 s	240

As figuras 40 a 42 mostram graficamente o comportamento da densidade de corrente média em função do tempo, para os ensaios 0, P e Q.

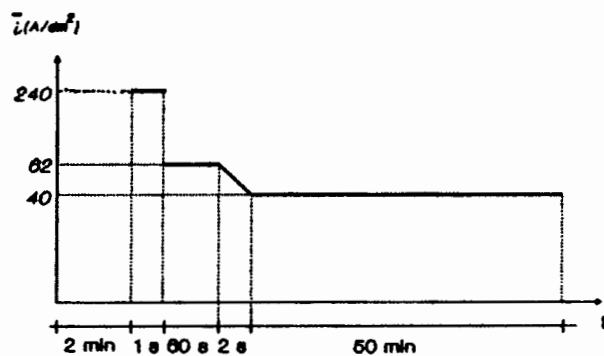


Figura 40 - Gráfico da densidade de corrente média x tempo, para o ensaio O.

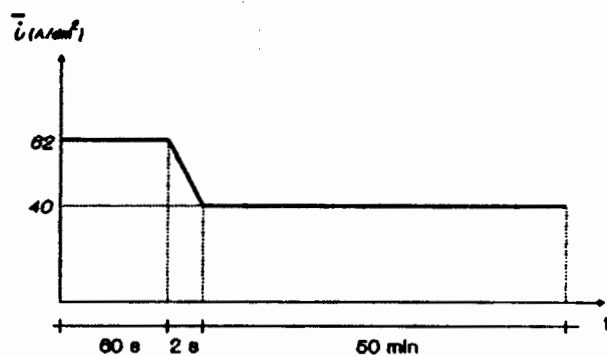


Figura 41 - Gráfico da densidade de corrente média x tempo, para o ensaio P.

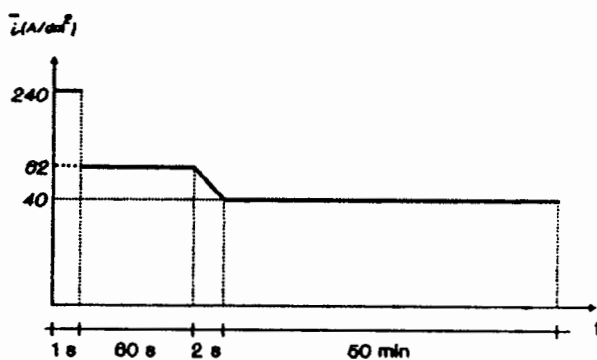


Figura 42 - Gráfico da densidade de corrente média x tempo, para o ensaio Q.

### III. RESULTADOS

Dentro da metodologia usada no capítulo II, os CP, após os respectivos ensaios de cromagem, foram avaliados quanto ao (à):

- brilho da superfície (através de medidor de brilho),
- rugosidade média (Ra) da superfície (através de rugosímetro),
- espessura do depósito (através de medidor destrutivo de camada),
- trincas da secção transversal (através de técnica micrográfica, por microscópio ótico, m.o.),
- morfologia e tamanho de grãos da superfície (através de microscópio eletrônico de varredura, m.e.v.),
- estrutura cristalina (através de difração de raios X).

#### 3.1 ENSAIOS COM FONTE DE CORRENTE PULSANTE

Na busca do objetivo principal do presente trabalho (estudar o problema de não aderência entre os eletrodepósitos de cromo e de níquel), partiu-se da hipótese que o ripple era a causa do problema. Por isso, nos ensaios iniciais (ensaios A, B, C, D, E, F, G, H e I) foi empregado uma fonte de corrente pulsante regulável, que permitiu variar os ripples de corrente entre 2,5 e 55%, e como consequência os de tensão entre 1,5 e 16%. Com estes ensaios não se conseguiu provocar descascamento do depósito de cromo.

Definidas as opções na realização dos ensaios com fonte de corrente pulsante (item 2.3.1), obtiveram-se os seguintes resultados de brilho, rugosidade média (Ra) e espessura média dos depósitos em função do valor de ripple, na tabela 12.

TABELA 12 - Resultados de brilho, rugosidade média (Ra) e espessura média dos depósitos obtidos com fonte de corrente pulsante e forma de onda triangular assimétrica, em função dos valores de ripple de corrente e de tensão.

Ensaio	Ripple de corrente	de tensão	Brilho (%)	Rugosidade média (Ra) (um)	Espessura média (um)
A	2,5%	1,5%	67	1,0	28,6
B	5,0%	2,0%	57	1,2	21,5
C	10%	2,5%	81	1,2	21,0
D	20%	4,0%	43	1,2	19,2
E	30%	6,0%	33	1,1	17,5
F	40%	11%	46	1,3	16,5
G	45%	13%	87	1,3	16,3
H	50%	14%	61	1,2	16,0
I	55%	16%	83	1,1	14,5

Analisando-se a tabela 12 observa-se que, com a elevação do valor de ripple :

- o brilho não apresenta relação definida;
- a rugosidade não sofre alteração significativa;
- a espessura da camada eletrodepositada diminui, o que pode ser melhor visualizado através do gráfico da figura 43, apresentado a seguir;



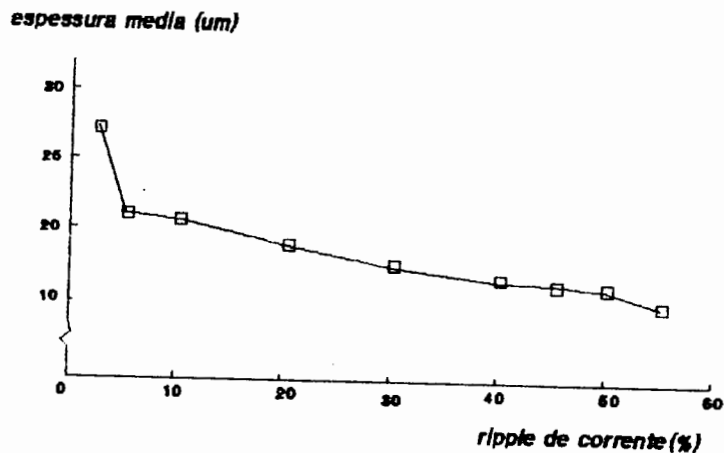


Figura 43 - Gráfico da espessura do depósito de cromo x valor de ripple, obtidos nos ensaios com fonte de corrente pulsante e forma de onda triangular assimétrica.

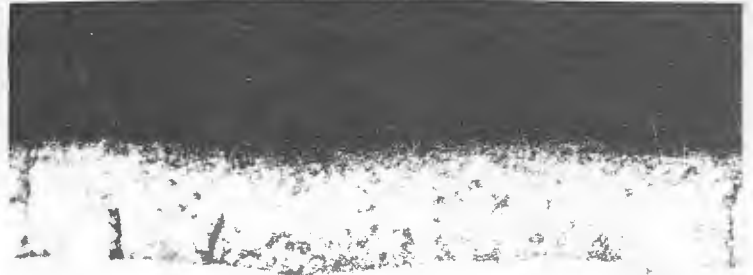
Analisando-se a figura 43 constata-se que a redução no valor da espessura do depósito de cromo, não ocorre linearmente com o aumento do valor de ripple. Há uma acentuada diminuição da espessura quando os valores de ripple de corrente passam de 2,5% para 5,0% (ou de 1,5% para 2,0% , rip. de tensão - tabela 12).

### 3.1.1 ANÁLISE AO MICROSCÓPIO ÓTICO (m.o.)

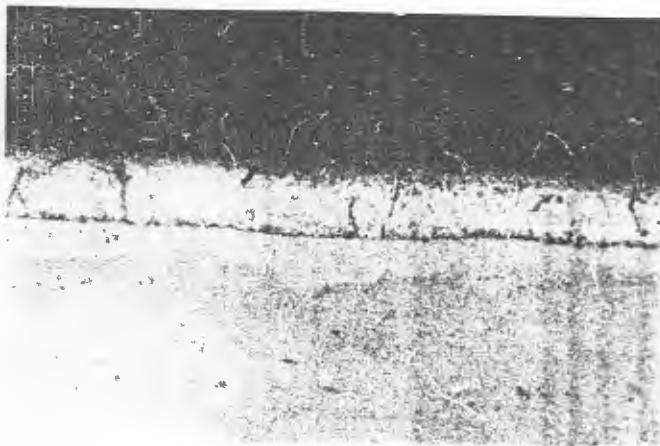
Com a finalidade de estudar a secção transversal dos depósitos, analisaram-se por microscopia ótica, os CP submetidos aos ensaios A, B, C, D, E, F, G, H e I , da tabela 12, nas figuras 44 e 45 .



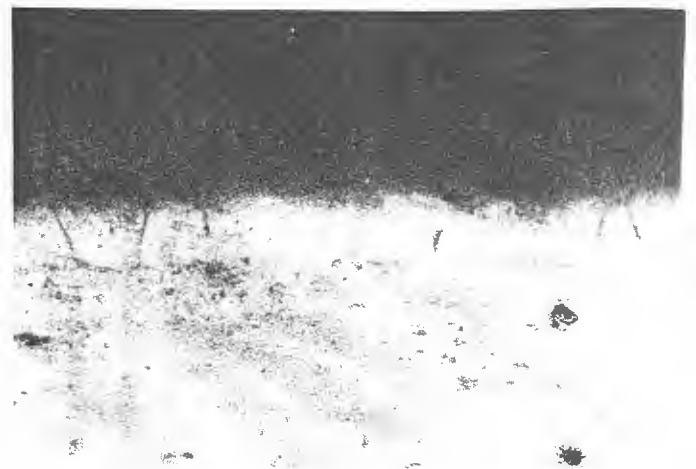
a- (1000X)



b- (1000X)



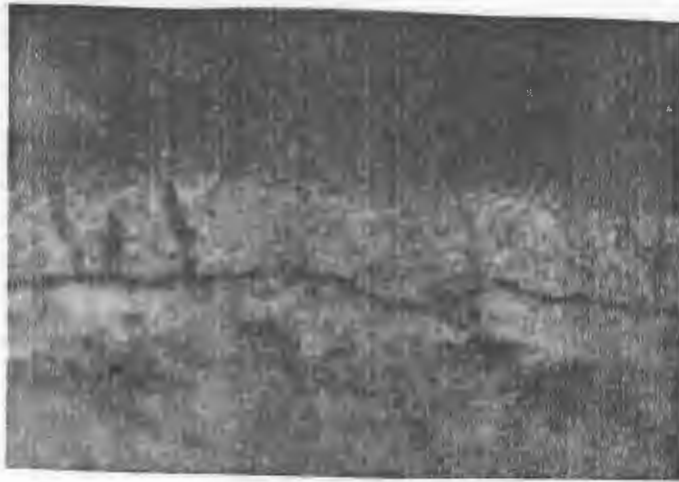
c- (500X)



d- (500X)

Figura 44 - Depósito de cromo sobre substrato de níquel, em corte transversal, ao m.o. :

- a- Ensaio A (ripple corr. 2,5% e de tensão 1,5%)
- b- Ensaio B (ripple corr. 5% e de tensão 2%)
- c- Ensaio C (ripple corr. 10% e de tensão 2,5%)
- d- Ensaio D (ripple corr. 20% e de tensão 4%)



a- (1000X)



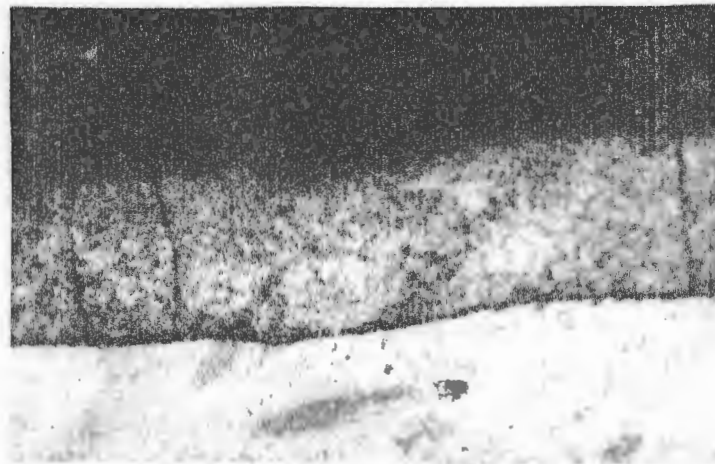
b- (1000X)



c- (500X)



d- (1000X)



e- (1000X)

Figura 45 - Depósito de cromo sobre substrato de níquel, em corte transversal, ao m.o. :

- a- Ensaio E (ripple corr. 30% e de tensão 6%)
- b- Ensaio F (ripple corr. 40% e de tensão 11%)
- c- Ensaio G (ripple corr. 45% e de tensão 13%)
- d- Ensaio H (ripple corr. 50% e de tensão 14%)
- e- Ensaio I (ripple corr. 55% e de tensão 16%)

Analisando-se as figuras 44 e 45 verificam-se a ocorrência de três tipos de trincas que seccionam o depósito de cromo:

1. do substrato à superfície;
2. do substrato ao meio do depósito;
3. do meio do depósito à superfície.

Observa-se uma leve tendência do aumento do primeiro tipo de trinca, em detrimento do segundo e terceiro, com a elevação do valor de ripple.

A espessura dos depósitos não deve ser analisada através das figuras 44 e 45, pois não houve precisão na posição do corte do CP. Observou-se apenas que a espessura aumenta nas bordas e extremidades, como indica a literatura [68,69]. As medidas de espessura média que devem ser levadas em consideração encontram-se na tabela 12.

### 3.1.2 ANÁLISE AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (m.e.v.)

Com a finalidade de estudar as características da superfície do depósito de cromo, analisaram-se por microscopia eletrônica os CP submetidos aos ensaios da tabela 12 (A, B, C, D, E, F, G, H e I), nas figuras 46 a 54. Nestas figuras pode-se visualizar nódulos (grânulos ou grãos) e trincas intragranulares.

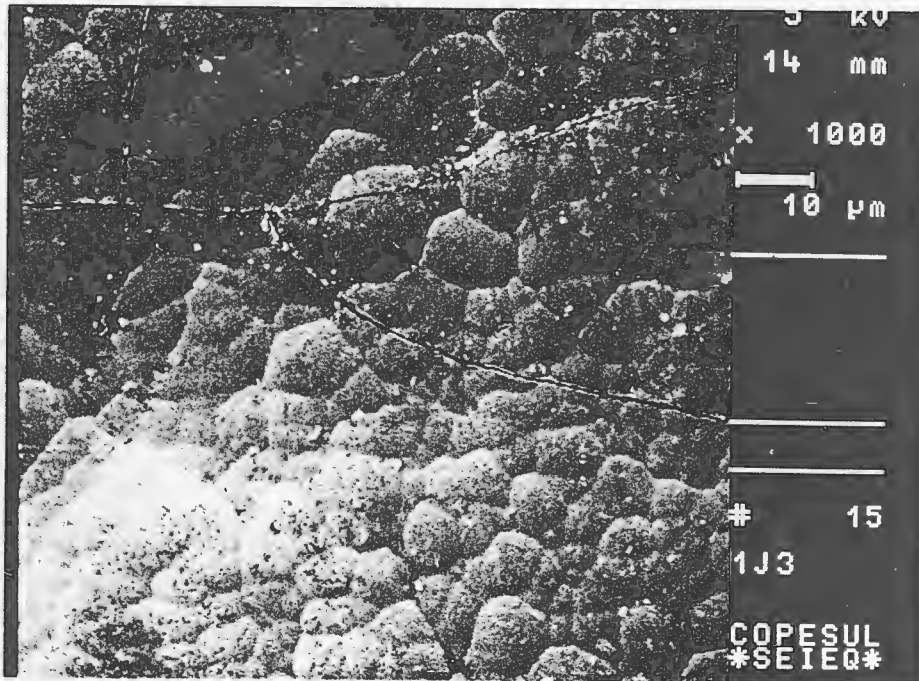


Figura 46 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio A (ripple corr. 2,5% e de tensão 1,5%)

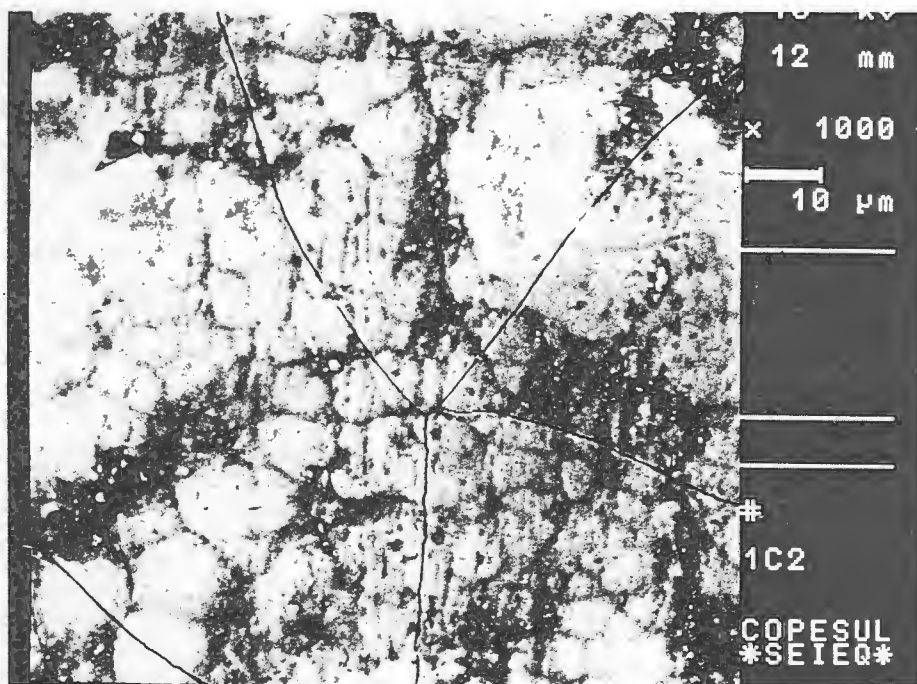


Figura 47 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio B (ripple corr. 5% e de tensão 2%)

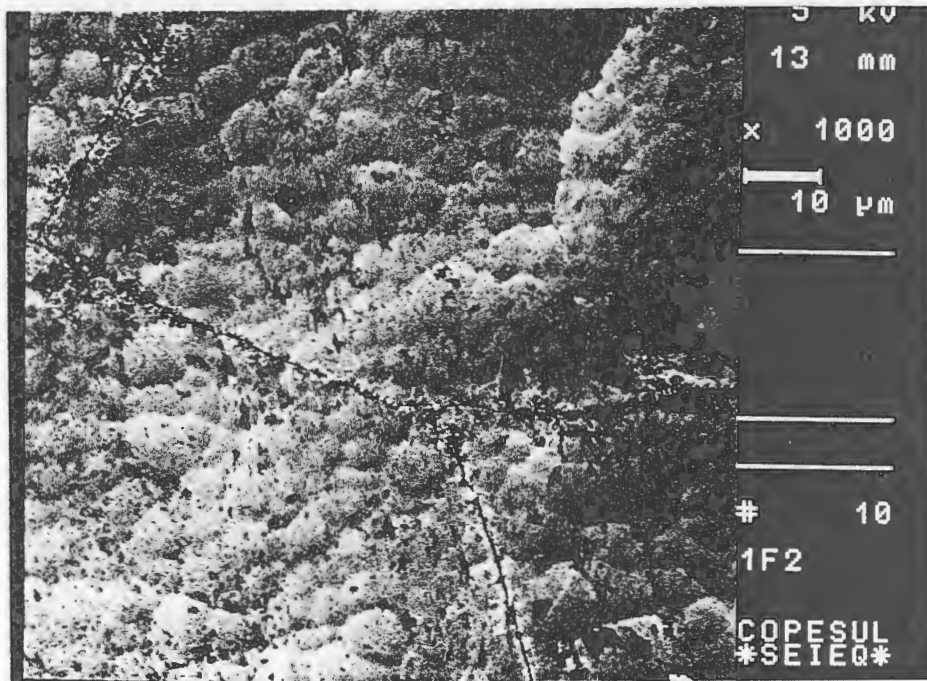


Figura 48 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio C (ripple corr. 10% e de tensão 2,5%)

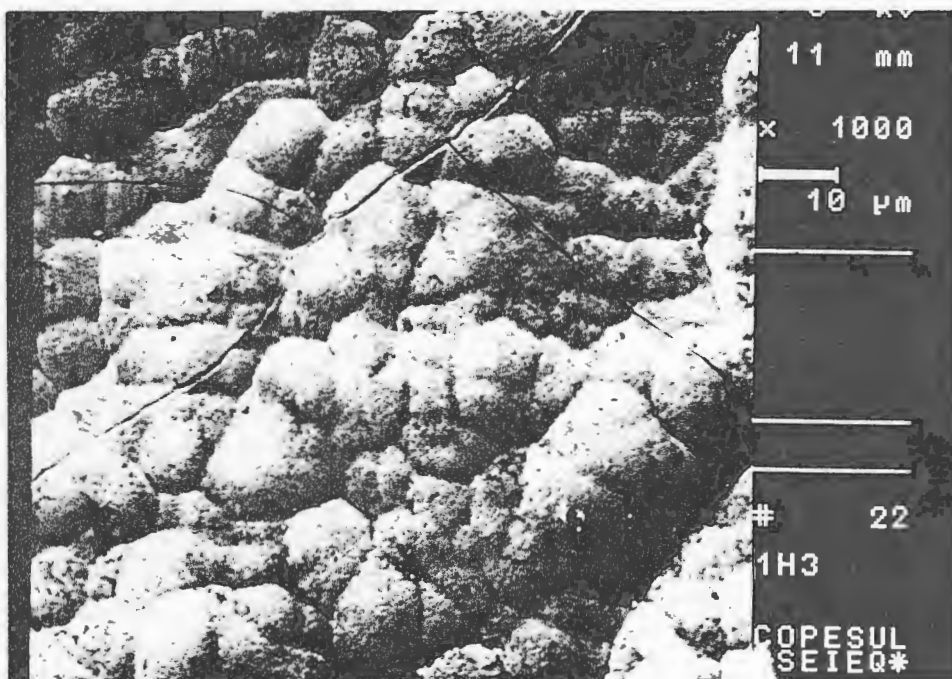


Figura 49 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio D (ripple corr. 20% e de tensão 4%)

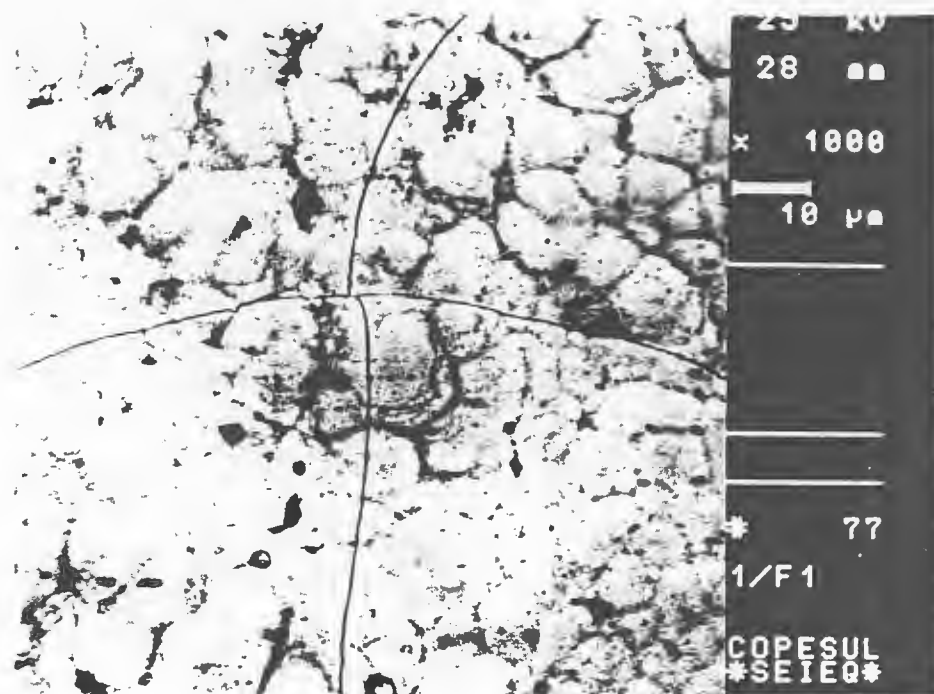


Figura 50 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio E (ripple corr. 30% e de tensão 6%)

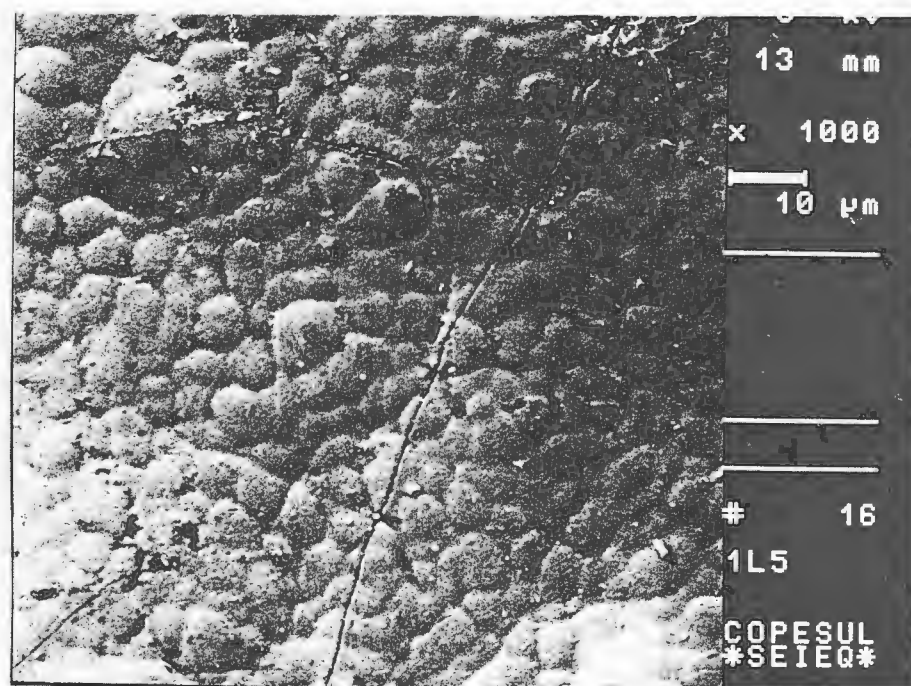


Figura 51 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio F (ripple corr. 40% e de tensão 11%)

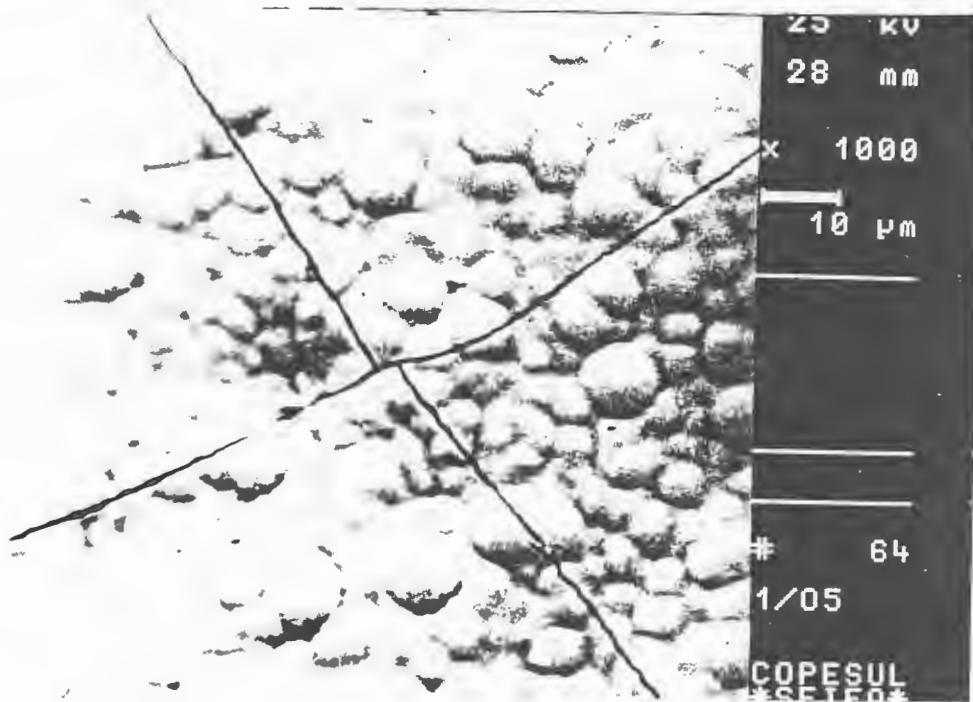


Figura 52 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio G (ripple corr. 45% e de tensão 13%)

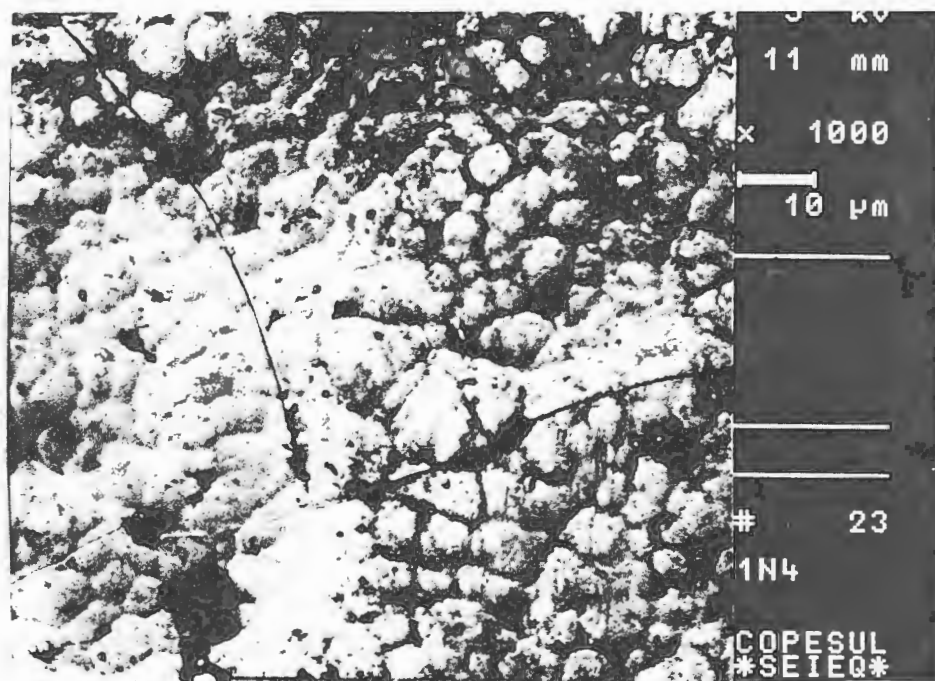


Figura 53 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio H (ripple corr. 50% e de tensão 14%)



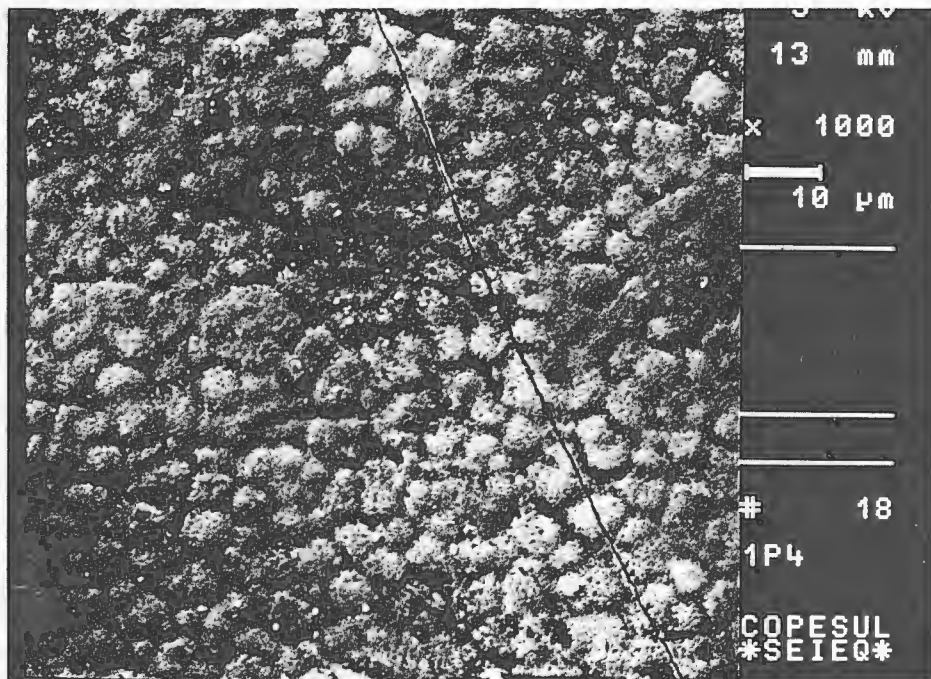


Figura 54 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio I (ripple corr. 55% e de tensão 16%)

Analisando-se as figuras 46 a 54 observa-se:

- presença de nódulos (grânulos ou grãos) em todos os depósitos;
  - presença de trincas intragranulares em todos os depósitos;
  - oscilação no tamanho dos nódulos com o aumento do valor de ripple, ou seja, não apresenta relação definida com o ripple.
- Este mesmo comportamento verificou-se para o brilho (tabela 12). Segundo a literatura [33] é atribuído aos nódulos do depósito de cromo a propriedade de refletir a luz (brilho).

### 3.2 ENSAIOS COM FONTE DE TENSÃO

Devido ao fato de não ter-se conseguido provocar descascamento do depósito de cromo nos ensaios realizados com a fonte de corrente pulsante, levantou-se então a hipótese que talvez a faixa de ripple empregada não tivesse magnitude suficiente. Por isso foi realizada uma nova série de experimentos (ensaios J, L, M e N) empregando-se uma fonte de tensão regulável, que permitiu variar os ripples de tensão entre 3 e 35%, e como consequência os de corrente entre 6 e 75%. Também nestes experimentos não se conseguiu provocar descascamento do depósito de cromo.

Definidas as opções na realização dos ensaios com fonte de tensão (item 2.3.2) deve-se salientar que, devido as características desta fonte, utilizaram-se formas de ondas diferentes (provenientes de distintas retificações da corrente elétrica) em cada ensaio. Os resultados de brilho, rugosidade média ( $R_a$ ) e espessura média dos depósitos em função do valor de ripple, para os ensaios obtidos com esta fonte, encontram-se na tabela 13.

TABELA 13 - Resultados de brilho, rugosidade média (Ra) e espessura média dos depósitos obtidos com fonte de tensão, com diferentes formas de onda, em função dos valores de ripple de tensão e de corrente.

Ensaio	Forma de Retificação (*)	Ripple de tensão	Ripple de corrente	Brilho (%)	Rugosidade média (Ra) (um)	Espessura média (um)
L	trifásica em equilíbrio	3 %	6 %	148	1,0	24,0
M	trifásica em desequilíb.	9 %	15,5 %	130	1,2	28,8
N	trifásica em desequilíb.	8,5 %	18 %	163	1,2	29,2
J	bifásica	35 %	75 %	9	1,2	19,8

\* As figuras 36 a 39 (item 3.2) mostram as formas de ondas utilizadas em cada ensaio.

A tabela 13 será analisada de duas formas: 1- em função do valor de ripple, para retificações trifásicas (ensaios L, M e N) e 2- em função da forma de retificação utilizada, bifásica (ensaio J) ou trifásica (ensaios L, M e N). Então tem-se:

1- Nos depósitos obtidos com formas de onda, provenientes de retificações trifásicas da corrente elétrica (ensaios L, M e N), observou-se que com o aumento do valor de ripple:

- o brilho não apresenta relação definida;
- a rugosidade média (Ra) não sofre alteração significativa;
- a espessura média do depósito aumenta.

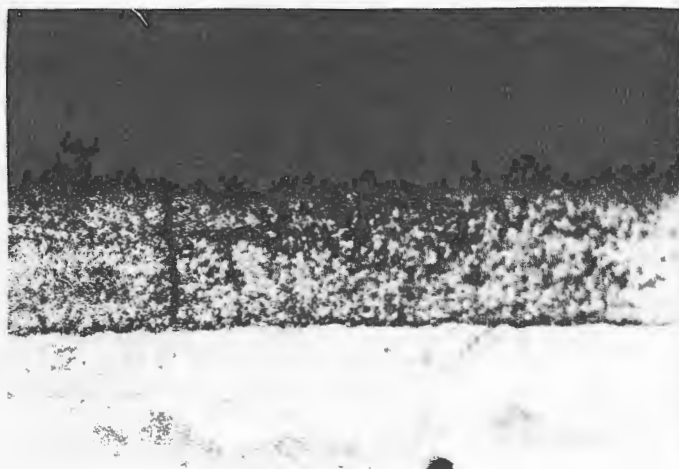
2- Em relação aos depósitos obtidos com retificação trifásica (ensaios L, M e N), observou-se que aquele obtido com forma de onda, proveniente de retificação bifásica (ensaio J), apresenta:

- acentuada diminuição no brilho e na espessura média do depósito;
- inalteração significativa na rugosidade média (Ra).

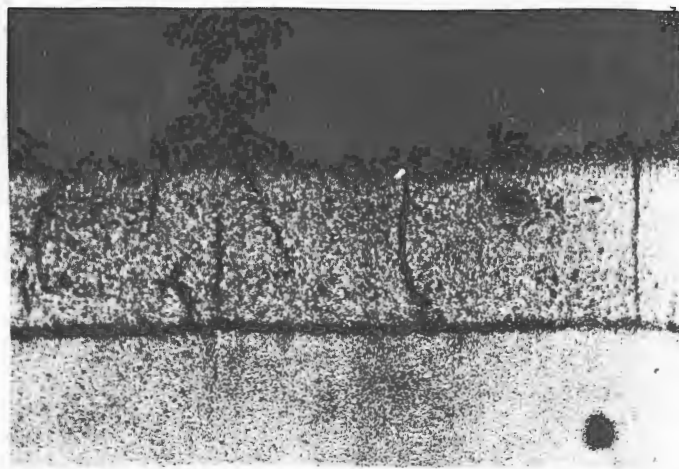
Deve-se salientar que a forma de onda de corrente elétrica, proveniente de retificação bifásica, adquire periodicamente o valor nulo (figura 36a), o que não ocorre com as outras formas de onda utilizadas (figuras 37a, 38a e 39a).

### 3.2.1 ANÁLISE AO MICROSCÓPIO ÓTICO (m.o.)

Com a finalidade de estudar a secção transversal dos depósitos obtidos com fonte de tensão (tabela 13), analisaram-se os CP por microscopia ótica. A figura 55 apresenta vistas da secção transversal dos CP submetidos aos ensaios L, M, N e J, ao m.o.



a-



b-



c-



d-

Figura 55 - Depósito de cromo sobre substrato de níquel, em corte transversal, ao m.o. (1000X):

- a- Ensaio L (rip:corr.6%, ten.3% - retif.trif.)
- b- Ensaio M (rip:corr.15,5%, ten.9% - retif.trif.)
- c- Ensaio N (rip:corr.18%, ten.8,5% - retif.trif.)
- d- Ensaio J (rip:corr.75%, ten.35% - retif.bif.)

Analisando-se a figura 55 observa-se a ausência de trincas no depósito de cromo obtido no ensaio J (retificação bifásica). Nos depósitos dos ensaios L, M e N (retificações trifásicas), constata-se a presença dos três tipos de trincas, citados na análise das figuras 44 e 45 (item 3.1.1). Portanto, neste último caso, verificaram-se semelhanças com os depósitos obtidos com fonte de corrente pulsante, onde utilizou-se forma de onda triangular assimétrica (figuras 29 a 31 - item 2.3.1). Deve-se observar que tanto as formas de onda, provenientes de retificação trifásica, como a triangular assimétrica, não adquirem o valor nulo de corrente elétrica.

Salienta-se que informações a respeito da espessura dos depósitos, devem ser obtidas na tabela 13 e não na figura 55.

### 3.2.2 ANÁLISE AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (m.e.v.)

Com a finalidade de estudar a superfície dos depósitos de cromo, obtidos com fonte de tensão - ensaios L, M, N e J (tabela 13) - analisaram-se os CP submetidos a estes ensaios por microscopia eletrônica. As figuras 56 a 59 apresentam vistas da superfície destes depósitos, ao m.e.v.. Nelas pode-se visualizar nódulos (grânulos ou grãos) e a presença de trincas (figuras 56 a 58) ou a ausência destas (figura 59).

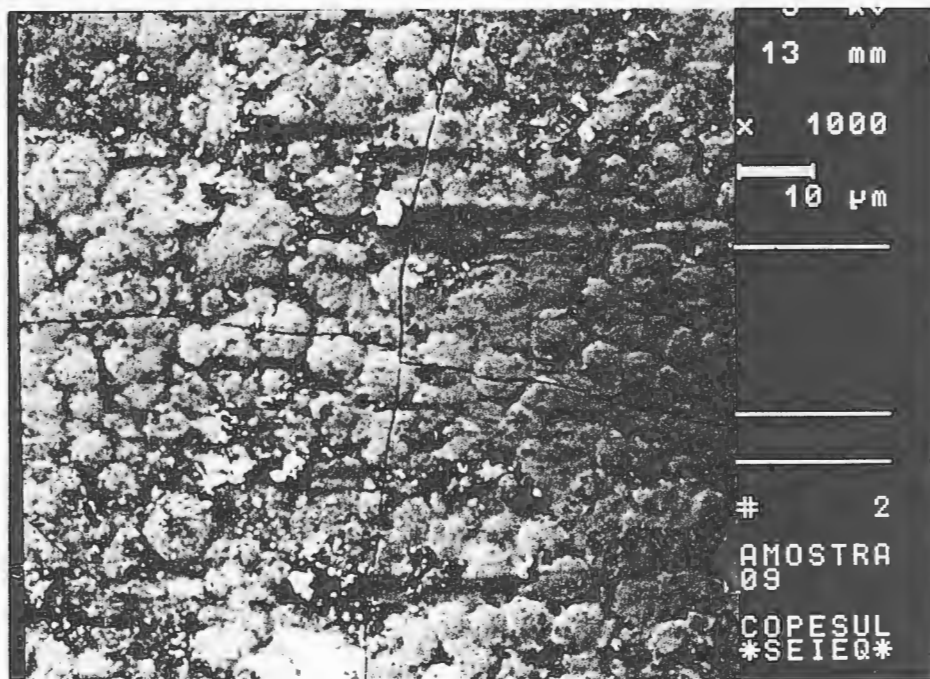


Figura 56 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio L (ripple corr. 6% e de tensão 3%)

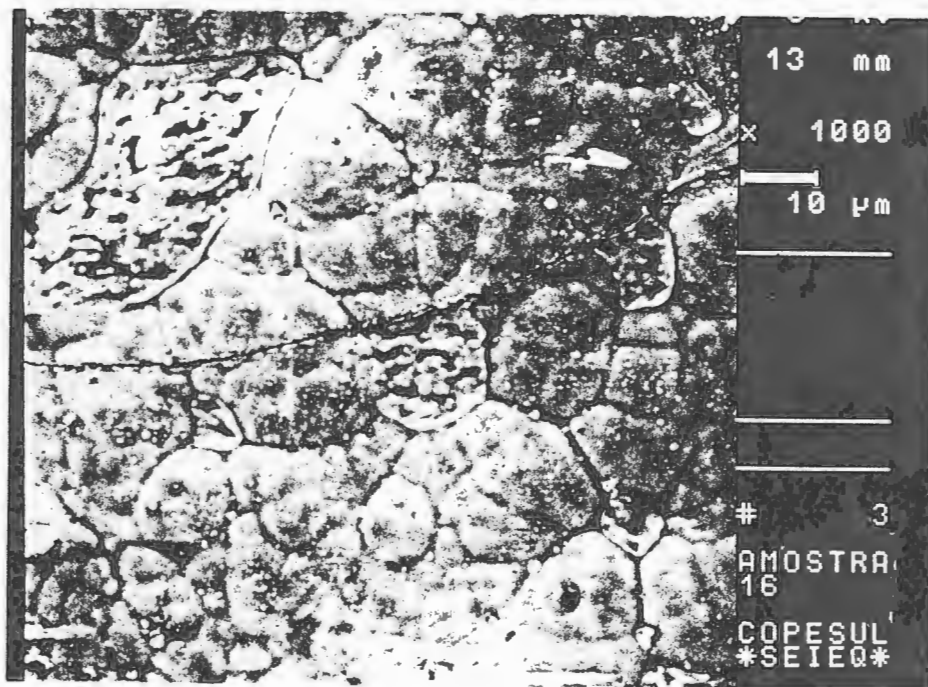


Figura 57 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio M (ripple corr. 15,5% e de tensão 9%)

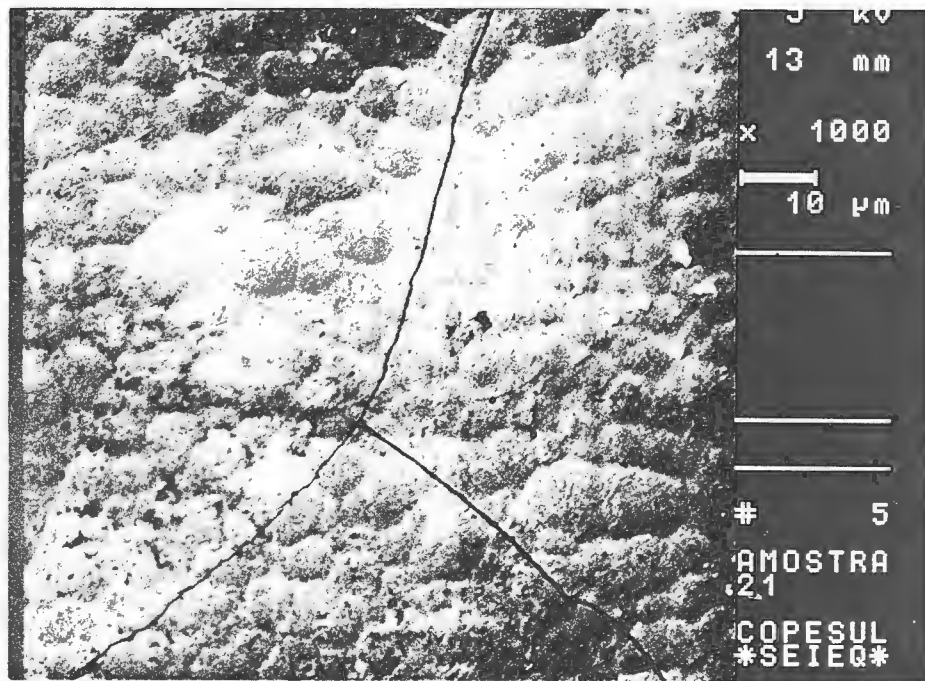


Figura 58 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio N (ripple corr. 18% e de tensão 8,5%)

Nos depósitos dos ensaios L, M e N, figuras 56 a 58, visualizam-se trincas intragranulares e nódulos. Também pode-se constatar oscilações no tamanho dos nódulos com o aumento do valor de ripple. Esta oscilação também foi verificada para o brilho nos três ensaios (tabela 13).

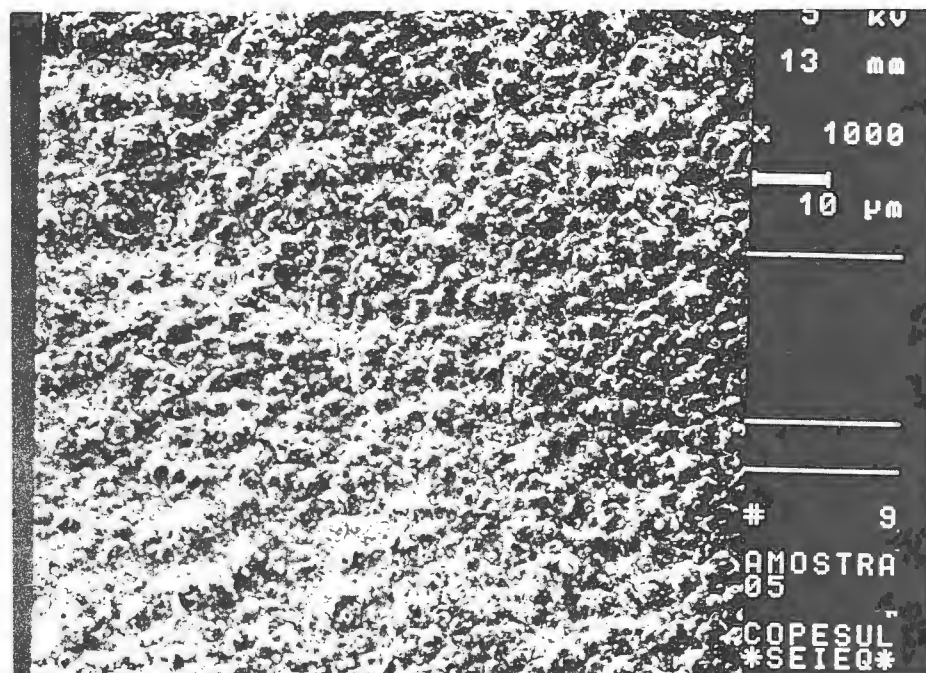


Figura 59 - Vista da superfície do depósito de cromo ao m.e.v. Ensaio J (ripple corr. 75% e de tensão 35%)



Analisando-se a figura 59 constatam-se a ausência de trincas e a presença de nódulos de tamanho reduzido, no depósito de cromo obtido no ensaio J (retificação bifásica). Para os depósitos realizados com fonte de tensão, o ensaio J foi o que obteve nódulos de menor tamanho e também menor brilho (tabela 13).

Com a finalidade de estudar mais profundamente as características das trincas presentes nos depósitos, utilizou-se um recurso do equipamento, m.e.v. Realizou-se uma varredura linear da superfície do depósito obtido com o ensaio N, obtendo-se o perfil da trinca visualizada na figura 58. Portanto através figura 60, constata-se que as trincas penetram no depósito de cromo em forma de cunha, como cita a literatura [38].

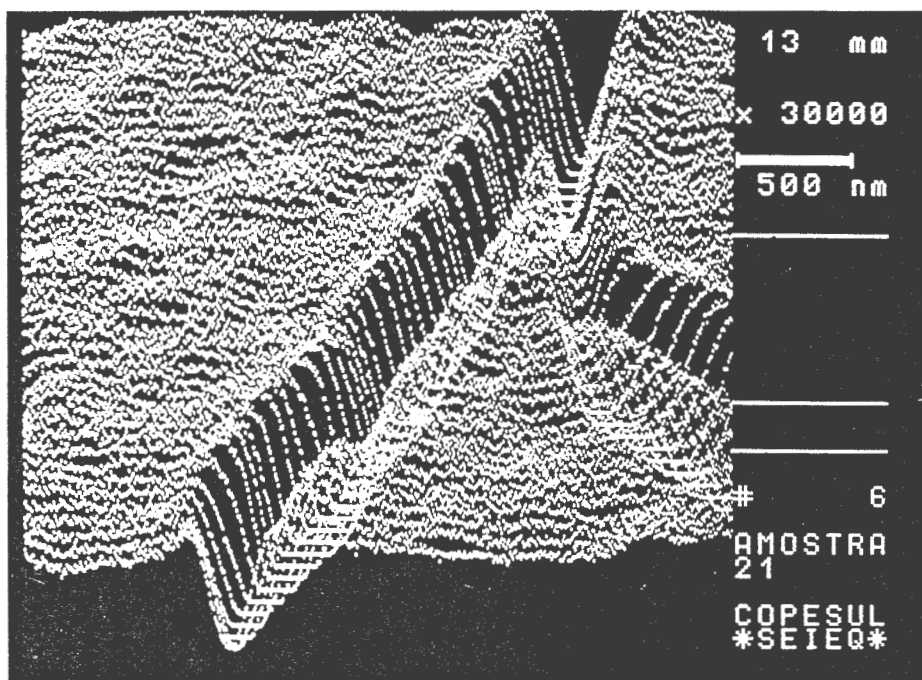


Figura 60 - Perfil da trinca do depósito obtido no ensaio N (figura 58), ao m.e.v.

A figura 61 apresenta a largura média aproximada da trinca visualizada nas figuras 58 e 60. Através de recurso do equipamento, m.e.v., a largura da trinca é indicada pela distância entre as duas linhas pontilhadas, na escala em questão, 200 nm (0,2 um).

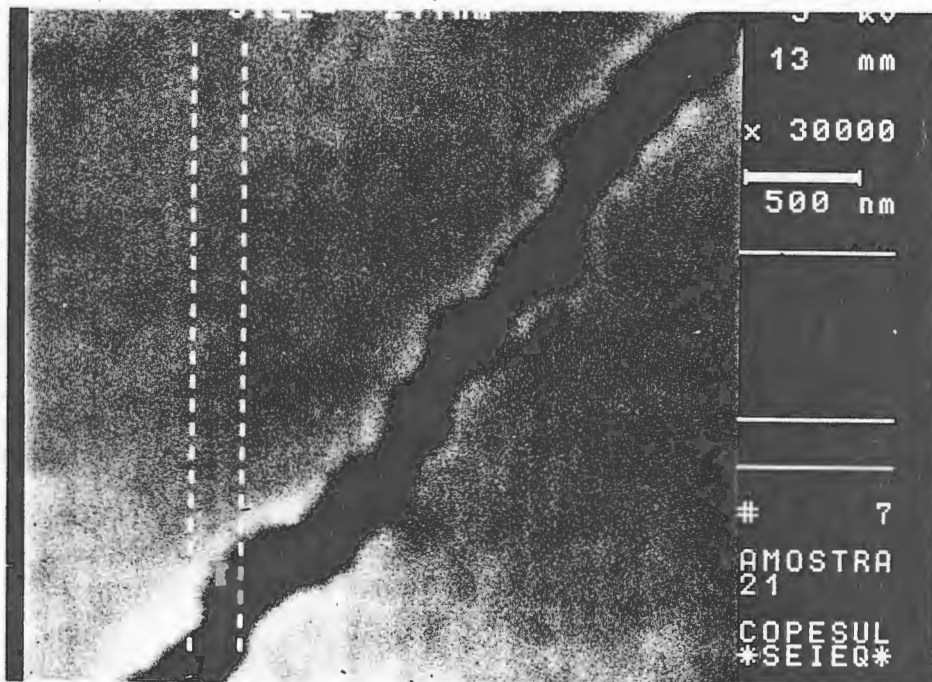


Figura 61 - Aproximação da largura média da trinca do depósito obtido no ensaio N (figura 58), ao m.e.v. : largura  $\approx$  200 nm (0,2 um)

### 3.2.3 ANÁLISE CRIStALOGRAFICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Com a finalidade de estudar a estrutura cristalina dos depósitos de cromo, realizaram-se análises por difração de raios X. As figuras 62 e 63 apresentam os difratogramas dos depósitos de cromo obtidos com o ensaio J (retificação bifásica - ripple corr. 75% e de tensão 35%) e ensaio L (retificação trifásica - ripple corr. 6% e de tensão 3%).

Intensidade  
(U.A.)

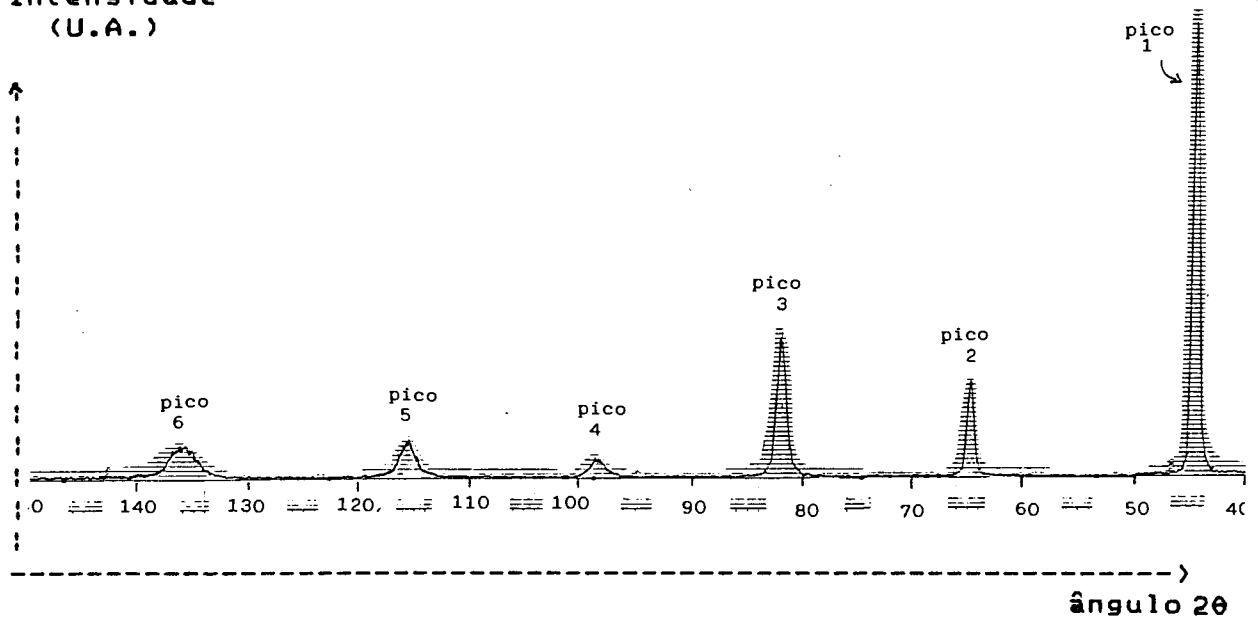


Figura 62 - Difratograma normal (DN) do depósito de cromo obtido no ensaio J (retif. bifásica - ripple corr. 75% e de tensão 35%)

Intensidade (U.A.)

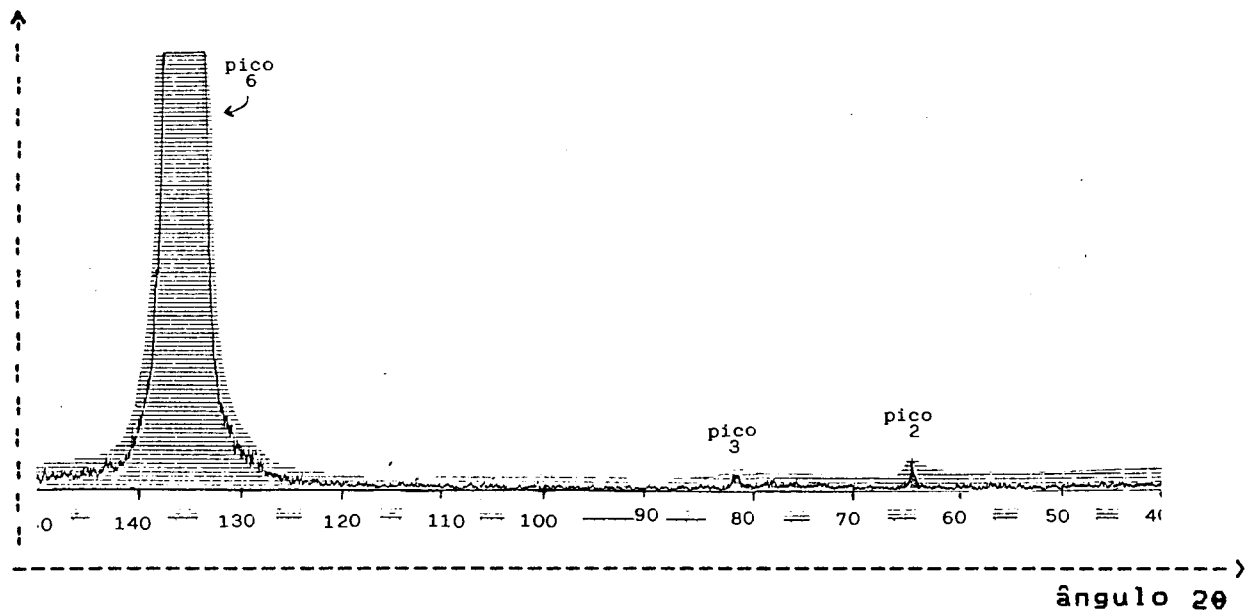


Figura 63 - Difratograma normal (DN) do depósito de cromo obtido no ensaio L (retif. trifásica - ripple corr. 6% e de tensão 3%).

Analisando-se os difratogramas das figuras 62 e 63 obtém-se os dados expostos na tabela 14.

TABELA 14 - Análise dos difratogramas dos CP dos ensaios J e L

pico	Índice (hkl)	Ensaio J		Ensaio L		Padrão ASTM(**)	
		d(*)	Intens.(%)	d(*)	Intens.(%)	d(*)	Intens.(%)
1	110	2,030	100	---	---	2,039	100
2	200	1,4385	20	1,4375	fraco	1,4419	16
3	211	1,1741	30	1,1740	fraco	1,1774	30
4	220	1,0183	4	---	----	1,0195	18
5	310	0,9103	7	---	----	0,9120	20
6	222	0,8310	7	0,8312	forte	0,8325	6

\* d = distância interplanar ( em Å ).

\*\* dados da ficha padrão ASTM n. 6-694, do cromo metálico de estrutura cristalina ccc que se encontra no Anexo F.

No espectro do CP do ensaio J (figura 62), são observados seis picos de difração, com posições e intensidades relativas, de acordo com as observadas para o cromo metálico de estrutura cristalina ccc, segundo dados da ficha padrão ASTM (tabela 14), para a faixa de "d" analisada. A diferença das intensidades relativas dos picos 4 e 5, entre o difratograma do ensaio J e o padrão ASTM, pode ser atribuído ao efeito de texturização, ou seja, orientação preferencial dos grãos no eletrodepósito do ensaio J, que mesmo com pequena intensidade faz-se presente.

No espectro do CP do ensaio L (figura 63), em contraste com o espectro do CP J, são observados apenas três picos, que embora apresentando "d" de acordo com o esperado para o cromo CCC, não possuem a relação entre as intensidades relativas do espectro padrão (tabela 14). Esta situação é típica de um material com elevado grau de texturização.

É importante salientar que as escalas de intensidade dos espectros J e L são diferentes. Portanto se na obtenção do difratograma do ensaio L, fossem usadas as mesmas condições, que para o difratograma do ensaio J, seria obtido essencialmente um único pico.

#### 3.2.4 MEDIÇÃO DO POTENCIAL DO CORPO DE PROVA ( $E_{CP}$ )

Durante a execução dos ensaios, realizaram-se medições do potencial do CP ( $E_{CP}$ ), com o objetivo de verificar os valores de potenciais adquiridos. Estes potenciais foram medidos contra o eletrodo de referência, tipo calomelano saturado ( $V_{ECS}$ ), com o auxílio de um registrador X(t).

A figura 64 apresenta o gráfico  $E_{CP}$  ( $V_{ECS}$ ) x t(min) obtido durante a execução do ensaio L (retificação trifásica, ripple de corr. 6% e de tensão 3%), sobre CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato), tabela 13.

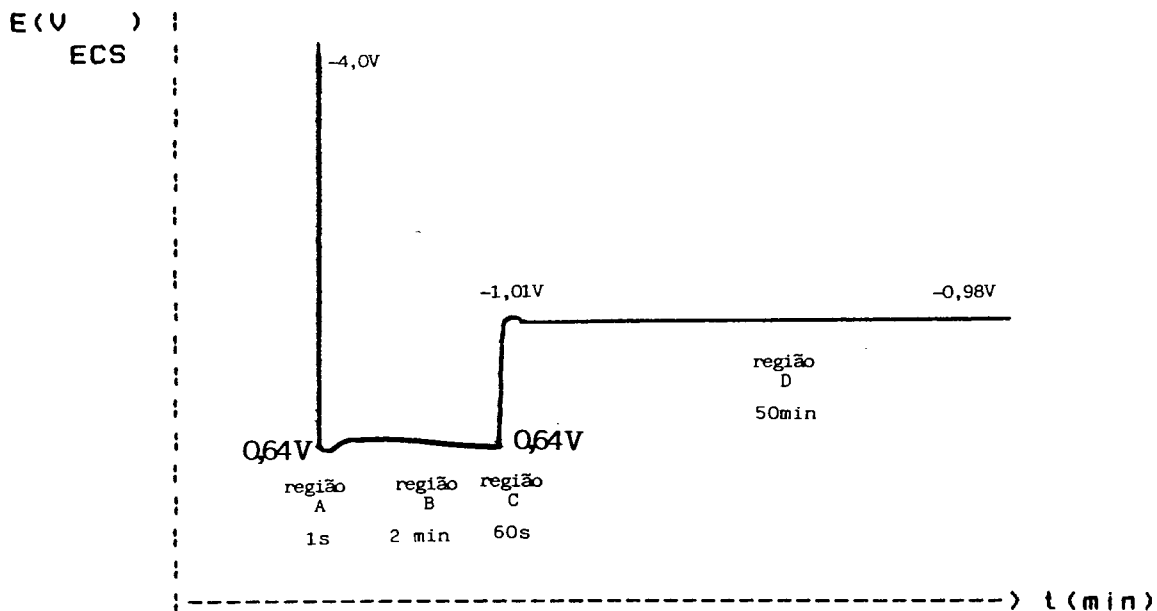


Figura 64 - Gráfico E (V) x t(min) do ensaio L (retif. CP ECS trifás. ripple de corr. 6% e de tensão 3%) sobre CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato)

Analisando-se o gráfico da figura 64 por regiões, tem-se:

- região A : imersão do CP no interior do banho com o sistema elétrico desligado. Observa-se uma mudança brusca do potencial, variando de aproximadamente  $-4,0$  V para  $+0,64$  V, portanto  $\Delta V = 4,64$  V.
- região B : estabilização do  $E_{CP}$ , por 2 minutos. O potencial apresentou pequena variação, retornando ao valor  $+0,64$  V, portanto este é o  $E_{cor}$ .
- região C : aplicação do flash ( $62$  A/dm<sup>2</sup> por 60 s). O potencial do CP adquire o valor de  $-1,01$  V.
- região D : a densidade de corrente é reduzida para  $40$  A/dm<sup>2</sup> por 50 minutos (tempo de duração do ensaio). O CP adquire o potencial constante de  $-0,98$  V.

### 3.3 ENSAIOS COM VARIAÇÕES NAS CONDIÇÕES INICIAIS

Determinado que o ripple não era a causa do problema de não aderência dos depósitos de cromo, resolveu-se investigar a influência de variáveis operacionais no início do processo de cromagem, que, pela observação da ocorrência industrial, parecia ser a etapa crítica. Por isso foi arbitrado um valor fixo de ripple (ripple de corr. 6% e de tensão 3%), próximos daqueles utilizados industrialmente. Assim executaram-se ensaios com sobre-flash ( $240 \text{ A/dm}^2$  por 3 s) e sem tempo de repouso do CP no banho antes do início do processo (ensaios O, P e Q). Todos os ensaios de cromagem com variações nas condições iniciais foram realizados sobre distintos substratos, a fim de verificar a influência destes, na aderência dos depósitos. Também buscaram-se informações a respeito da influência do metal base do CP. Para isso utilizaram-se CP de diferentes metais base, com o mesmo revestimento (substrato para a cromagem). Com estes ensaios conseguiu-se provocar descascamento do depósito de cromo.

Definidas as opções na realização destes ensaios (item 2.4), obtiveram-se os seguintes resultados quanto a aderência e espessura dos depósitos (que permaneceram sobre o substrato após o descascamento), para os ensaios com variações nas condições iniciais, em função dos CP utilizados, na tabela 15.

TABELA 15 - Resultados de aderência e espessura para os ensaios com variações nas condições iniciais em função do CP

N. CP (a)	Ensaio O (b)	Ensaio P (b)	Ensaio Q (b)
1 (aço ABNT1010)	aderência: boa e = (c)	aderência: boa e = (c)	aderência: leve ruptura nas bordas e = (c)
2 (aço ABNT 301)	aderência: boa e = (c)	aderência: leve ruptura nas bordas e = (c)	aderência: ruptura e pouco descascam. e = 2 um
3 (ABNT1010/ Ni sulfa- mato)	aderência: boa e = (c)	aderência: leve ruptura nas bordas e = (c)	aderência: ruptura e descascamento e = 0,6 a 8 um
4 (aço ABNT1010/ Ni Watts)	aderência: descascamento acentuado e = 5 um	aderência: descascamento acentuado e = 5 um	aderência: descascamento acentuado e = 0,6 um
5 (Cu/ Ni sulfa- mato)	aderência: boa e = (c)	aderência: leve ruptura nas bordas e = (c)	aderência: ruptura e descascamento e = 0,5 a 7 um

- a) A especificação dos CP encontra-se na tabela 3 (item 2.2.1).
- b) Ensaios obtidos com fonte de tensão, ripple corr. 6% e de tensão 3%, retificação trifásica em equilíbrio, e condições operacionais de acordo com a tabela 11 (item 2.4): ensaio O (sobre-flash de 240 A/dm<sup>2</sup>, com tempo de repouso do CP), ensaio P (sem sobre-flash, sem tempo de repouso do CP), ensaio Q (sobre-flash de 240 A/dm<sup>2</sup>, sem tempo de repouso do CP).
- c) Realizaram-se medições de espessura somente nos CP que apresentaram descascamento do depósito, na camada que permaneceu aderida ao substrato.



Analisando-se a tabela 15 constatou-se que, nos depósitos que apresentaram problemas de não aderência, com ruptura e descascamento do eletrodepósito, permaneceu aderida ao substrato, uma camada com as características do depósito de cromo. A espessura desta camada apresentou variações (0,6 a 8<sup>os</sup> um), sendo às vezes em um mesmo CP (ensaio Q sobre os CP n. 3 e 5). Para um mesmo ensaio, observa-se que o problema de não aderência dos depósitos, apresenta uma acentuação, iniciando com uma leve ruptura nas bordas e culminando com o descascamento total do depósito. A seguinte ordem crescente foi obtida para este problema: CP n. 1, 2, 3 e 4 . O CP n.5 apresentou resultados idênticos ao CP n.3. Para um mesmo CP, verifica-se que o problema aumenta do ensaio O ao P e culmina no ensaio Q, com exceção do CP n. 4 que apresentou total descascamento em todos os ensaios.

A figura 65 apresenta os CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetidos ao ensaio Q, da tabela 15. Verifica-se que a ruptura e descascamento do depósito pode ocorrer de formas diferentes para um mesmo ensaio e CP.

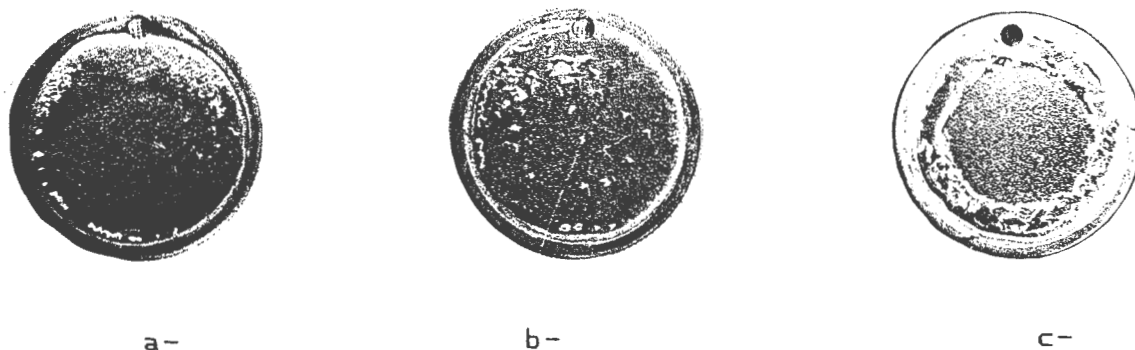


Figura 65 - Formas diferentes da ruptura e descascamento do depósito de cromo nos CP n. 3 (aço ABNT1010 / Ni sulfamato) submetidos ao ensaio Q - (aumento 1x) :

a- ruptura nas bordas  
 b- ruptura nas bordas e no centro  
 c- descascamento em toda borda.

### 3.3.1 ANÁLISE AO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO (m.e.v.)

Com a finalidade de estudar a superfície dos depósitos obtidos nos ensaios com variações nas condições iniciais (ensaios O, P e Q da tabela 15) realizou-se análise por microscopia eletrônica. As figuras 66 e 69 mostram, ao m.e.v., a superfície do depósito obtido com o ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre o CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) . Nestas figuras pode-se visualizar a ruptura do depósito de cromo no CP apresentado na figura 65 b-.

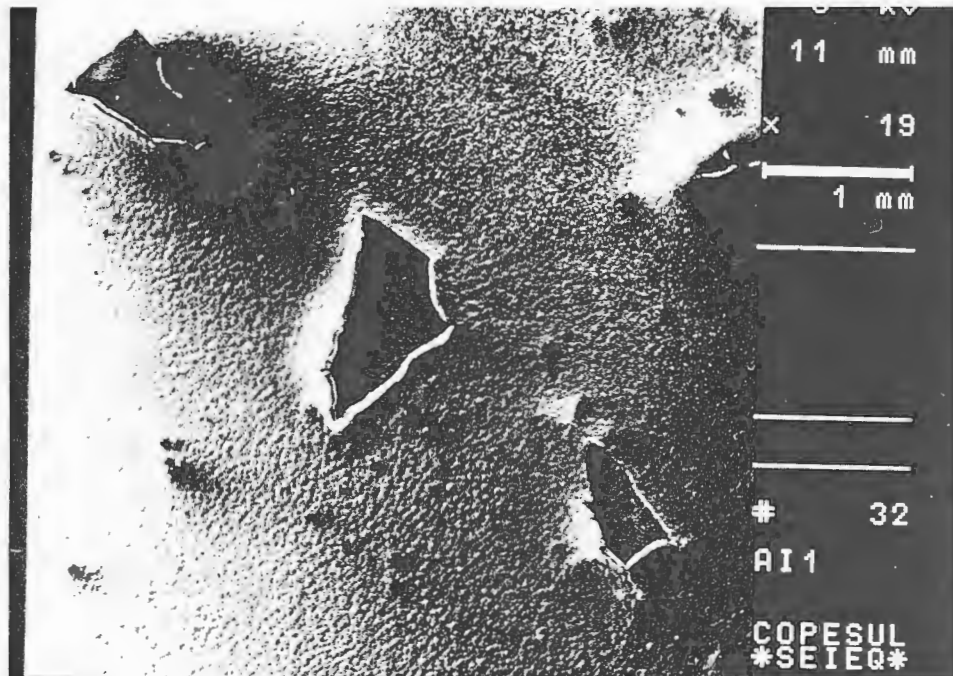


Figura 66 - Visualização da ruptura do depósito de cromo, ao m.e.v., do CP n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash, sem tempo de repouso do CP)

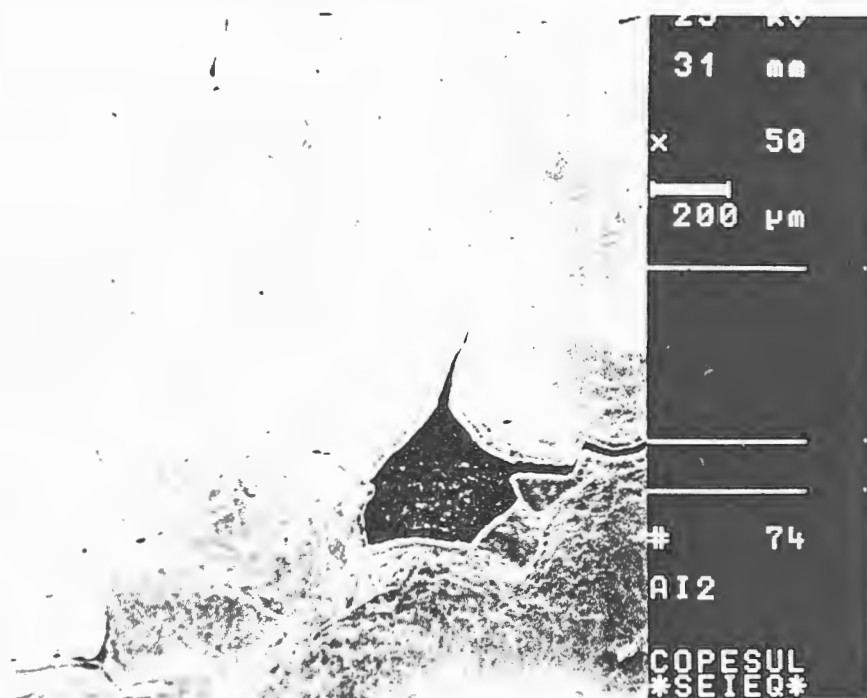


Figura 67 - Visualização da ruptura do depósito de cromo, ao m.e.v., do CP n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash, sem tempo de repouso do CP)

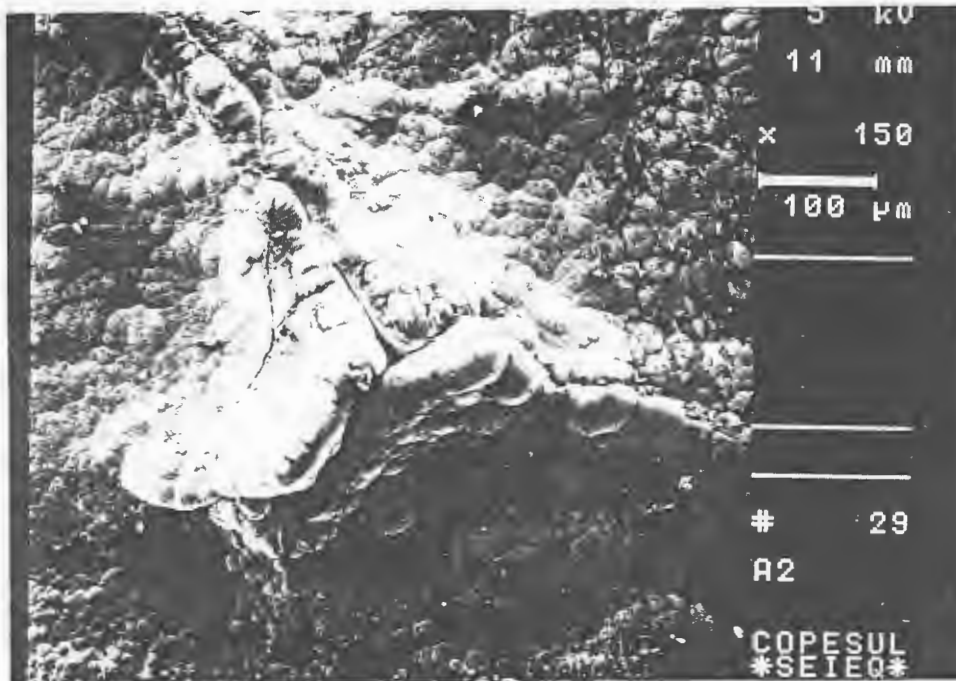


Figura 68 - Visualização do "início" da ruptura do depósito de cromo, ao m.e.v., do CP n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash, sem tempo de repouso do CP)

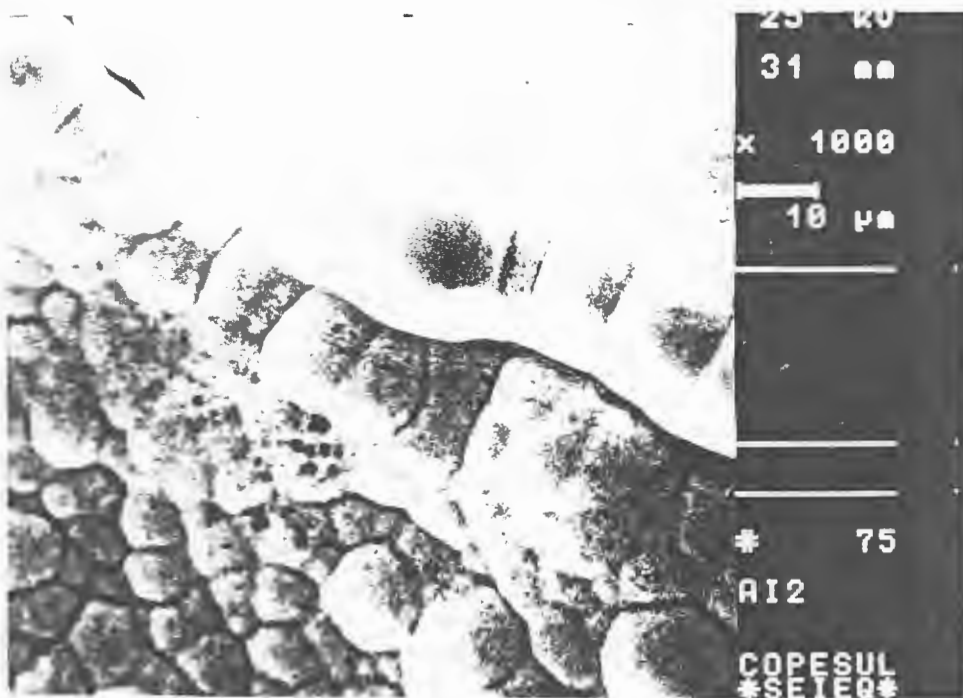


Figura 69 - Visualização do "início" da ruptura do depósito de cromo, ao m.e.v., do CP n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash, sem tempo de repouso do CP)

As figuras a seguir apresentam vistas da superfície do depósito de cromo obtidos com os ensaios O, P e Q (tabela 15) nas regiões onde ocorreram ruptura e descascamento. A figura 70 mostra a região do CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), onde permaneceu aderido ao substrato, um depósito de cromo com espessura de 8 um. A figura 71 mostra a região do CP n. 4 (aço ABNT 1010 / Ni Watts) submetido ao ensaio O (com sobre-flash e com tempo de repouso do CP), onde permaneceu aderido ao substrato, um depósito de 5 um. A figura 72 mostra a região do CP n. 2 (aço ABNT 301) submetido ao ensaio P (sem sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), onde permaneceu aderido ao substrato, um depósito de 2 um.

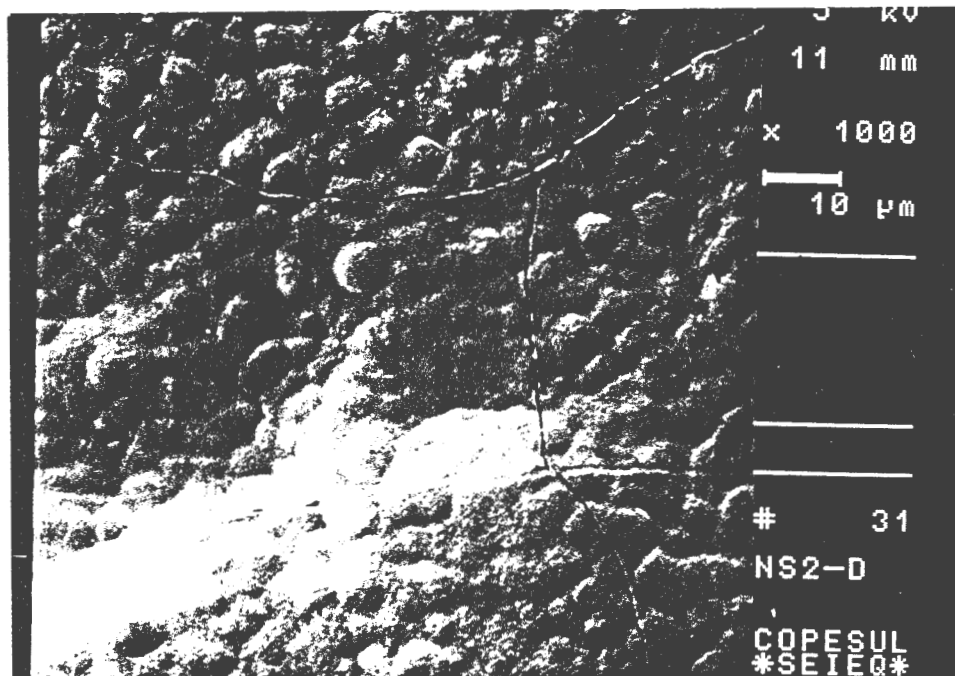


Figura 70 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu descascamento, permanecendo um depósito com 8 um. Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato), ao m.e.v.

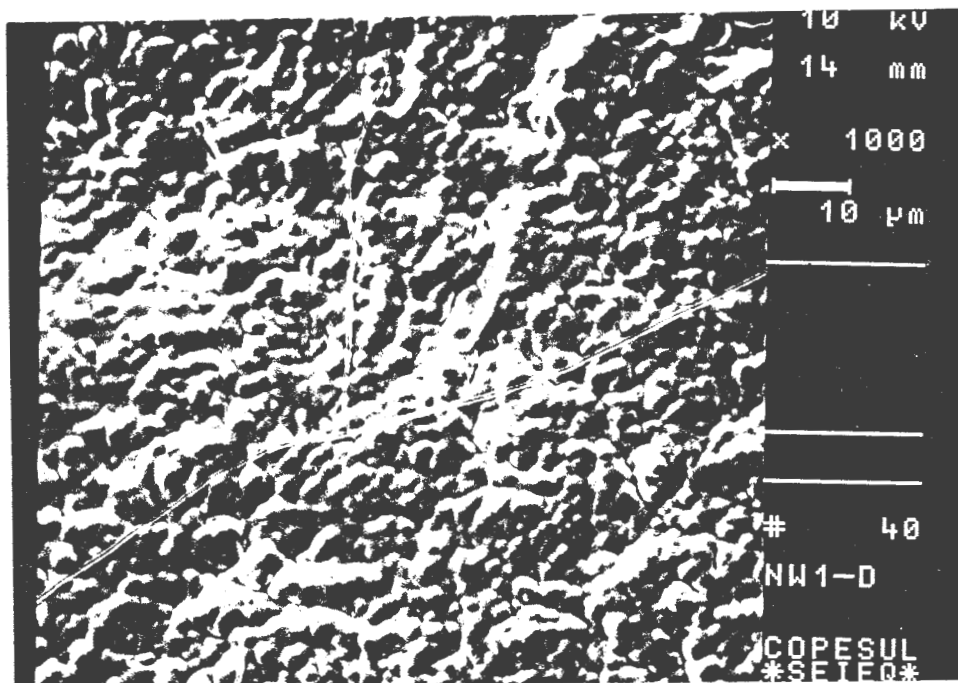


Figura 71 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu descascamento, permanecendo um depósito com 5 μm. Ensaio 0 (com sobre-flash e com tempo de repouso do CP) sobre CP n. 4 (aço ABNT 1010 / Ni Watts), ao m.e.v.

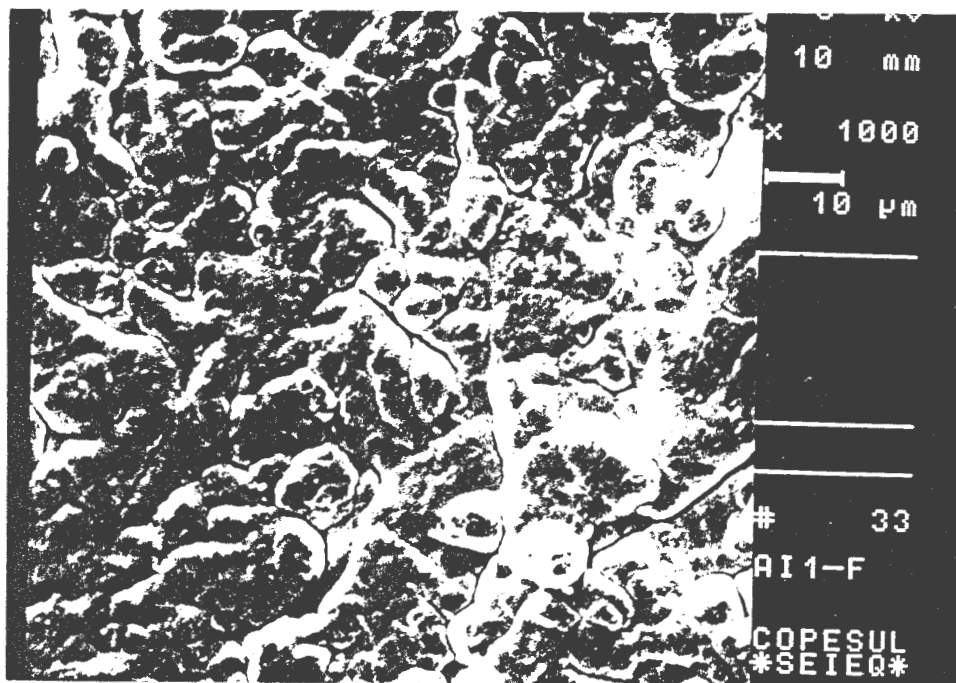


Figura 72 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu descascamento, permanecendo um depósito com 2 μm. Ensaio P (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n. 2 (aço ABNT 301), ao m.e.v.

Analisando-se as figuras 70 a 72, constata-se a presença de trincas intragranulares nos depósitos com maior espessura ( $e = 8 \text{ um}$  e  $5 \text{ um}$ ); e a aparente tendência a formação destas no depósito com  $e = 2 \text{ um}$ . Observa-se também a presença de nódulos em todos os depósitos.

As figuras 73, 75 e 77 apresentam vistas da superfície do depósito de cromo, em regiões com acentuado descascamento, permanecendo apenas um filme de cromo com baixa espessura. Estes depósitos foram obtidos com o ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso) sobre os CP n. 4, 2 e 3<sup>os</sup>. As figuras 74, 76 e 78 mostram vistas da superfície dos substratos destes CP, sobre os quais os depósitos foram realizados. Analisando-se aos pares estas figuras, 73 - 74 e 75 - 76, observa-se a semelhança entre as estruturas cristalinas da superfície do substrato e dos depósitos de cromo. Estes depósitos apresentam espessuras iguais ou inferiores a  $1 \text{ um}$ . O par de figuras 77 - 78 não apresenta semelhança entre suas estruturas cristalinas, podendo-se visualizar nódulos (grãos) na superfície do depósito de cromo, o qual apresenta espessura igual a  $3 \text{ um}$ .

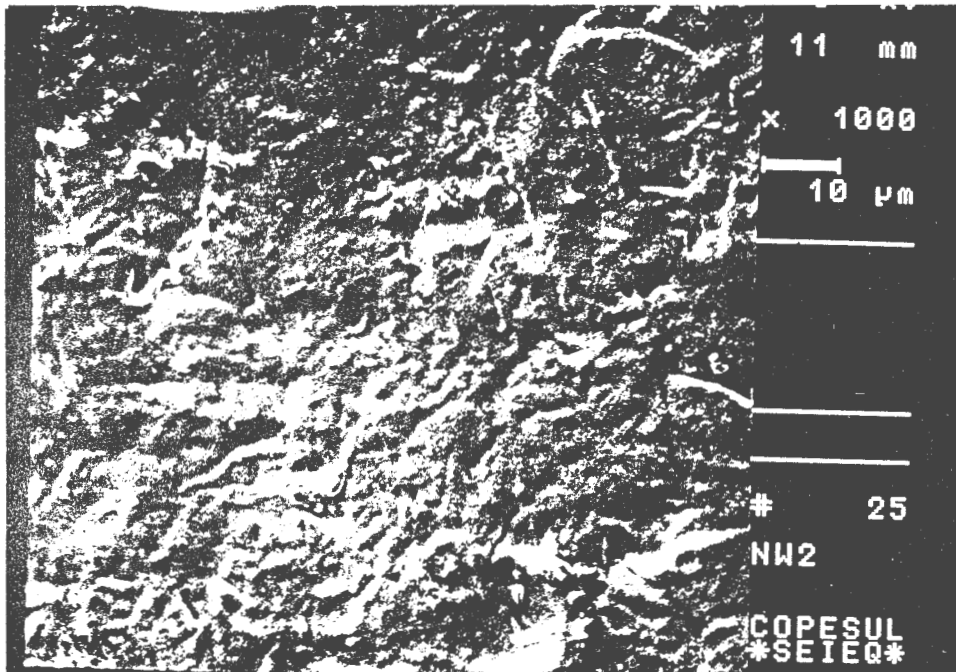


Figura 73 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu acentuado descascamento, permanecendo depósito com  $0,6 \mu\text{m}$ . Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n. 4 (aço ABNT 1010 / Ni Watts), ao m.e.v.

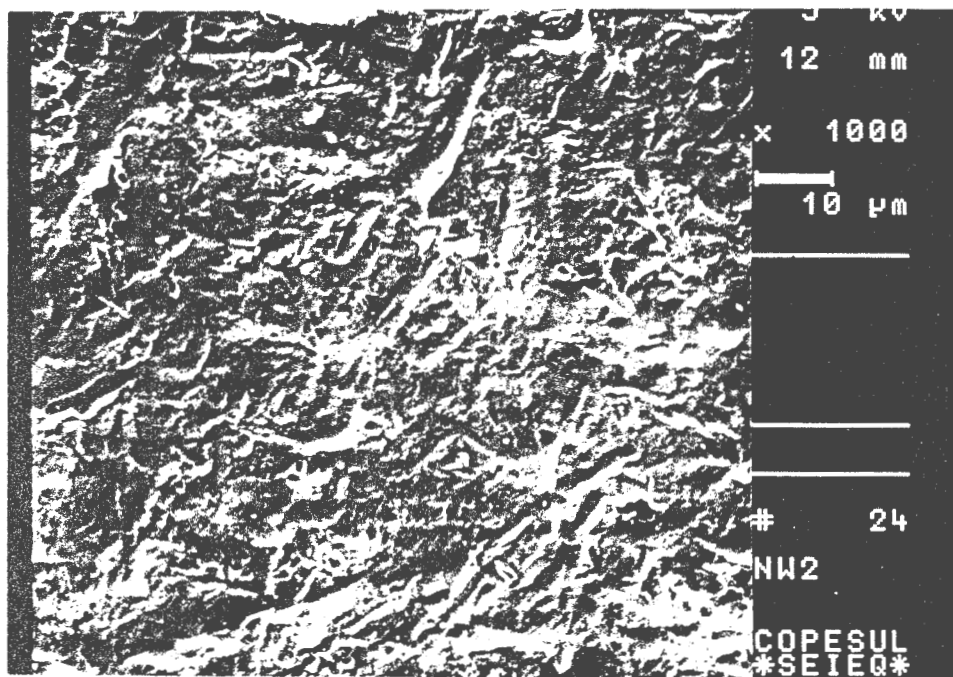


Figura 74 - Visualização da superfície do substrato Ni Watts, após a ativação anódica, ao m.e.v.



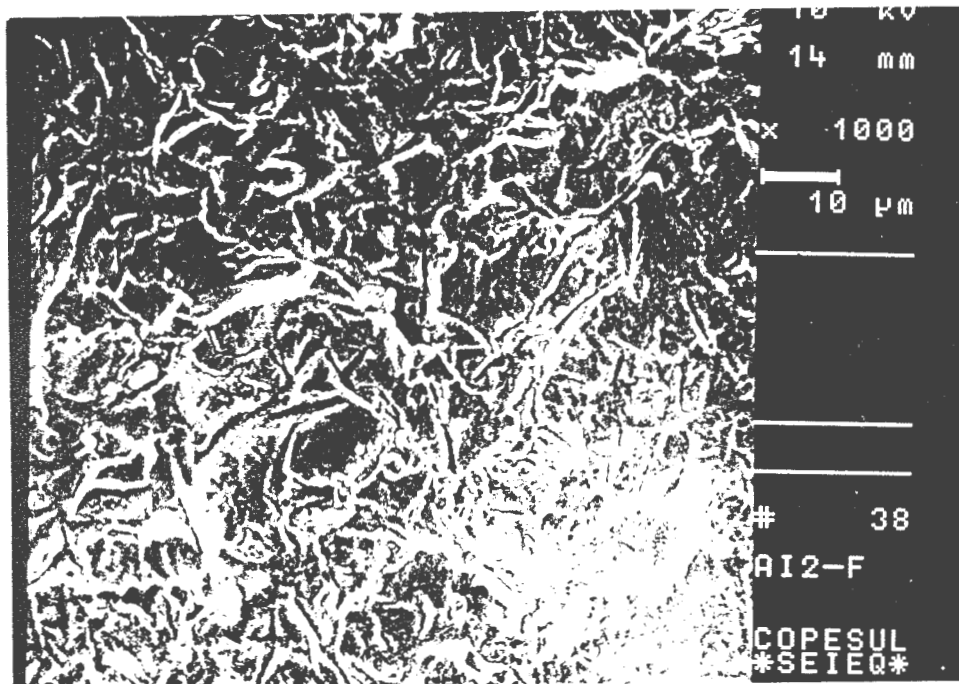


Figura 75 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu descascamento, permanecendo um depósito com 1  $\mu$ m. Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n. 2 (aço ABNT 301), ao m.e.v.

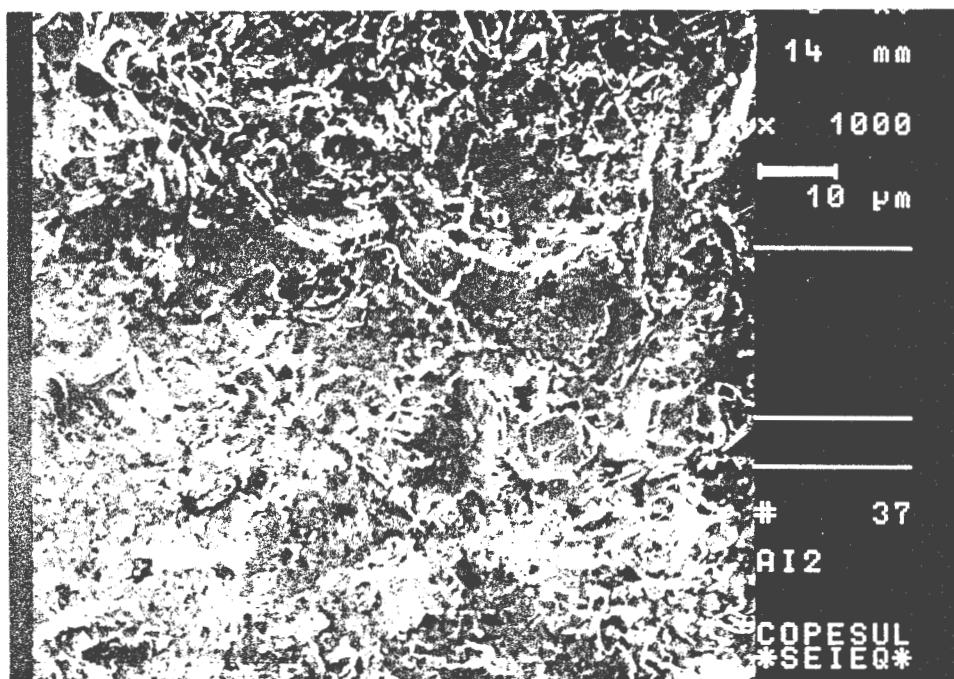


Figura 76 - Visualização da superfície do substrato de aço ABNT 301, após a ativação anódica, ao m.e.v.

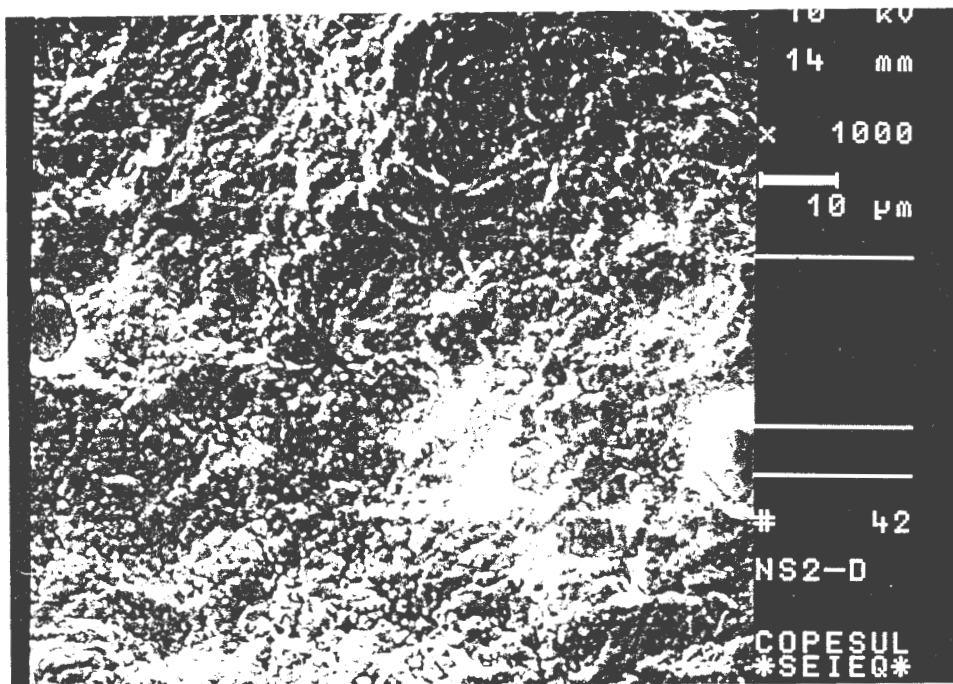


Figura 77 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde ocorreu descascamento, permanecendo um depósito com 3  $\mu\text{m}$ . Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n. 3 (aco ABNT 1010 / Ni sulfamato), ao m.e.v.

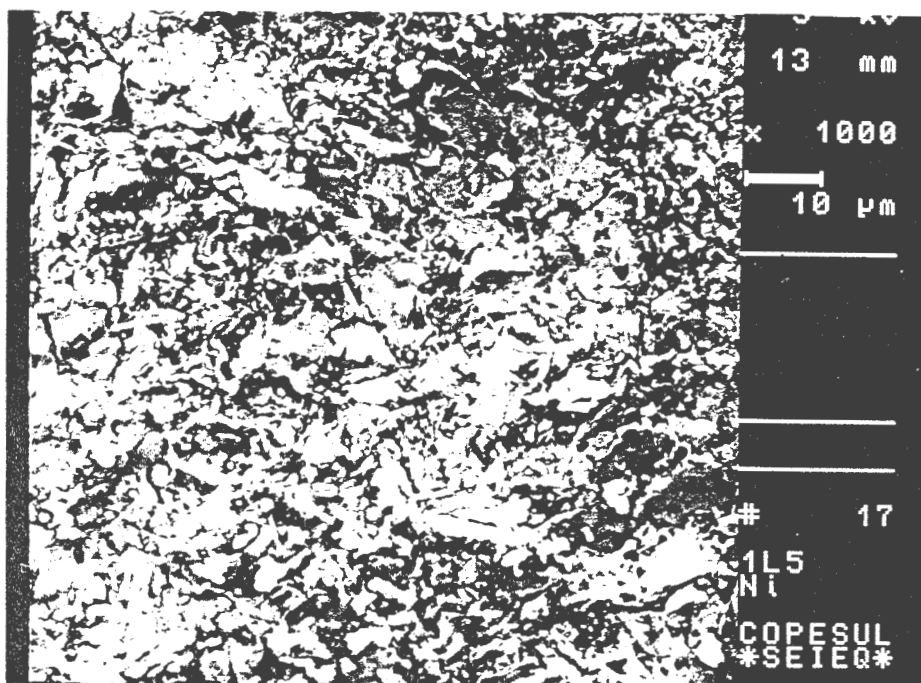


Figura 78 - Visualização da superfície do substrato de Ni sulfamato após a ativação anódica, ao m.e.v.

As figuras a seguir apresentam vistas da superfície dos depósitos de cromo obtidos com os ensaios O, P e Q (tabela 15), nas regiões onde não ocorreram rupturas e descascamentos. Estes depósitos apresentam uma espessura média de 24  $\mu\text{m}$ . As figuras 79 a 82 mostram os depósitos obtidos com o ensaio Q, sobre os CP<sup>os</sup> n. 1, 2, 3 e 5. A figura 83 mostra o depósito obtido com o ensaio O sobre o CP<sup>o</sup> n. 4 e a a figura 84, o ensaio P sobre o CP<sup>o</sup> n. 2.

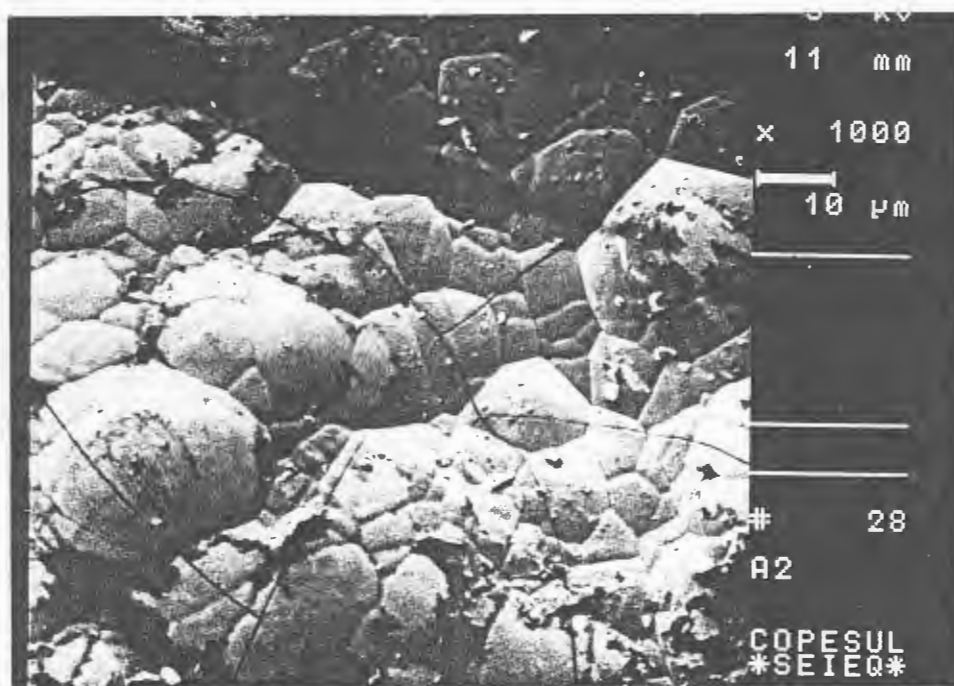


Figura 79 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), sobre CP<sup>o</sup> n. 1 (aço ABNT 1010), ao m.e.v.

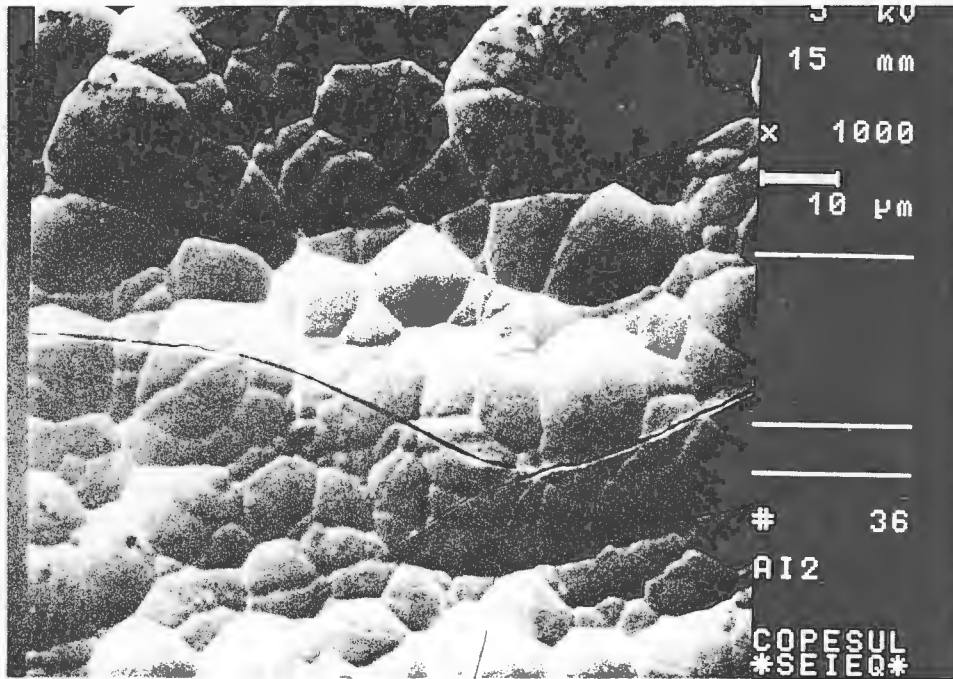


Figura 80 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), sobre CP n. 2 (aço ABNT 301), ao m.e.v.

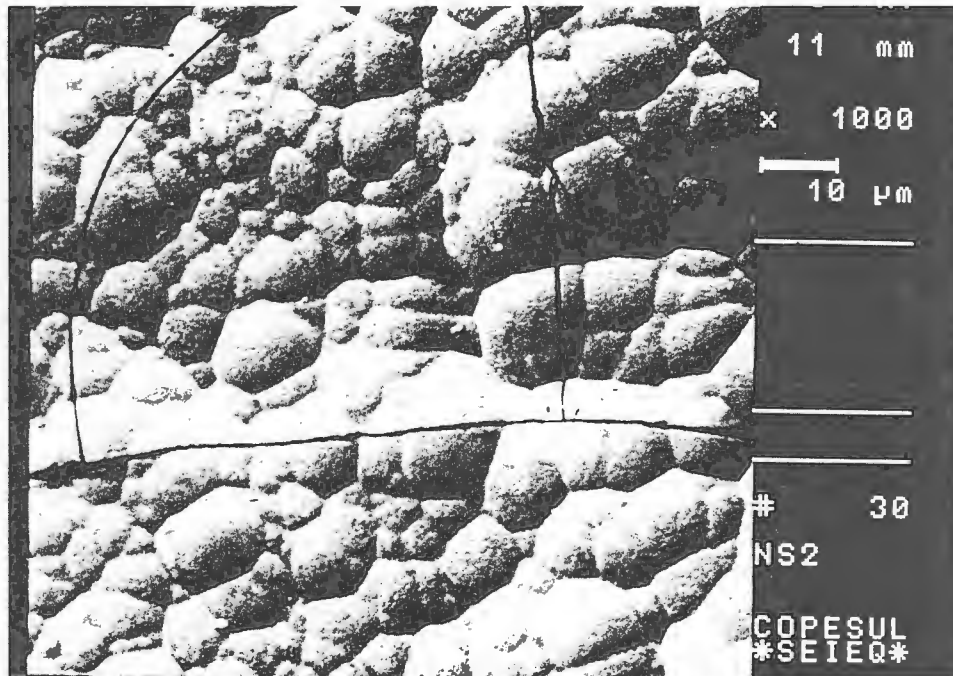


Figura 81 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), sobre CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato), ao m.e.v.

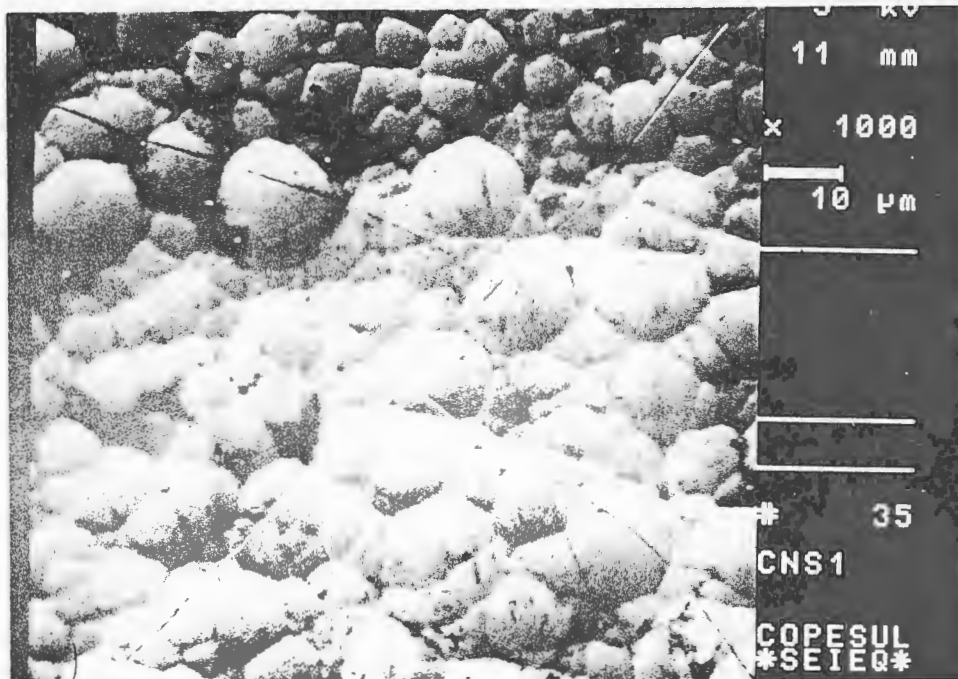


Figura 82 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), sobre CP  
 o  
 n. 5 (cobre / Ni sulfamato), ao m.e.v.

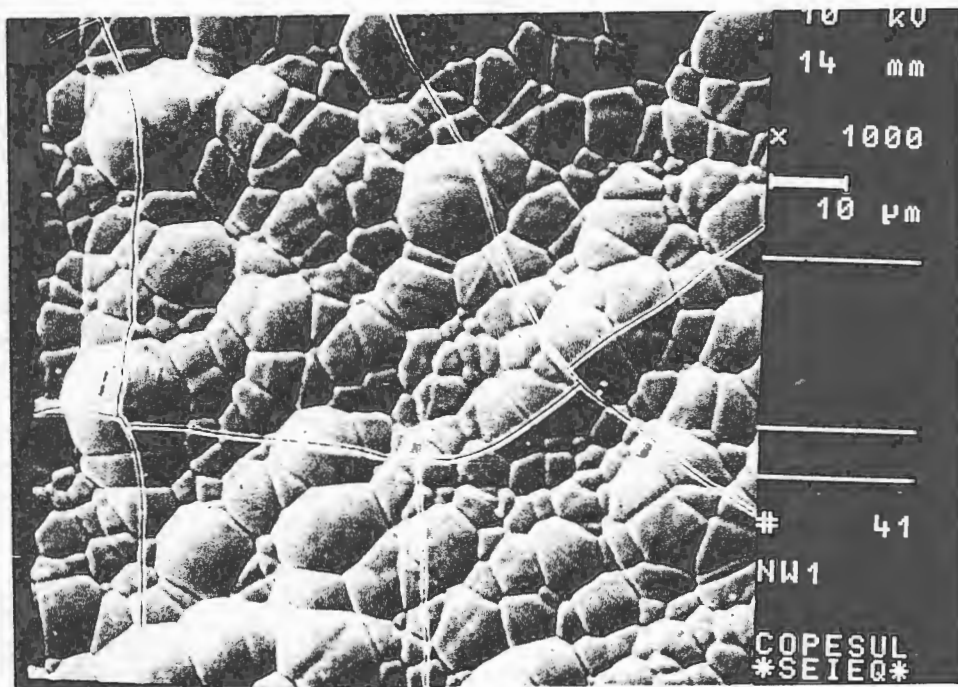


Figura 83 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio Q (com sobre-flash e com tempo de repouso do CP), sobre CP  
 o  
 n.4 (aço 1010 / Ni Watts), ao m.e.v.

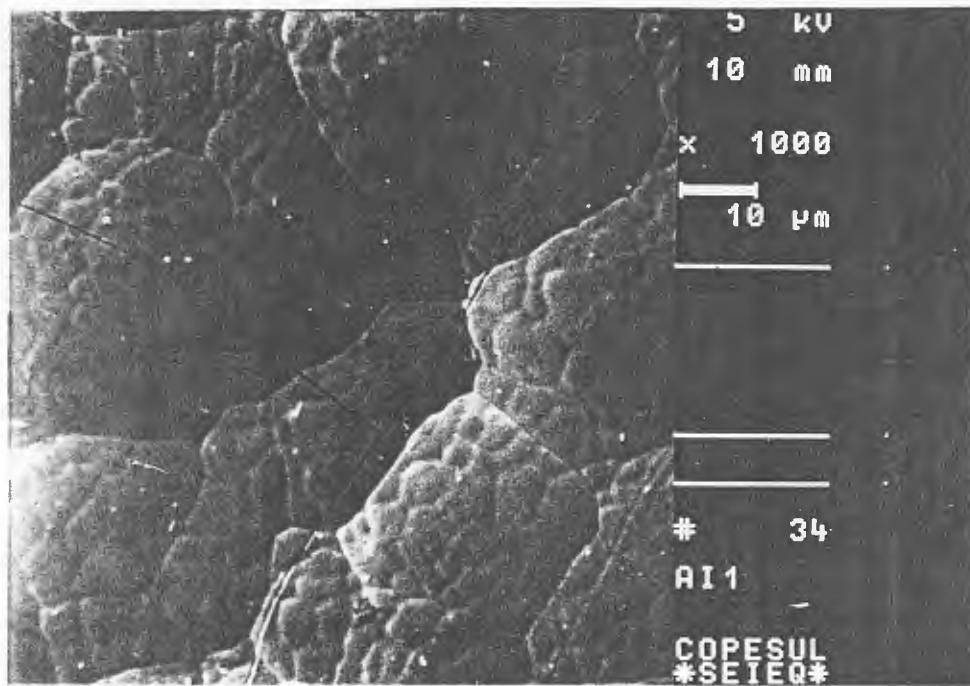


Figura 84 - Vista da superfície do depósito de cromo na região onde não ocorreu descascamento: Ensaio P (sem sobre-flash e sem tempo de repouso do CP), sobre CP 0 n. 2 (aço 301), ao m.e.v.

Analisando-se as figuras 79 a 84, as quais apresentam vistas da superfície dos depósitos de cromo obtidos com os ensaios O, P e Q, nas regiões que não apresentaram ruptura e descascamento, constata-se:

- a presença de trincas intragranulares em todos os depósitos;
- a presença de nódulos (grãos ou grânulos) em todos os depósitos;
- a semelhança entre o tamanho dos grãos nos depósitos obtidos com o ensaio Q sobre vários CP (figuras 79 a 82);
- a semelhança entre o tamanho dos grãos nos depósitos obtidos com os ensaios Q e O (figuras 79 a 83);
- a formação distinta dos grãos no depósito obtido com o ensaio P onde ocorrem pequenos grãos dentro de grãos maiores (figura 84).

### 3.3.2 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Com a finalidade de verificar a estrutura cristalina do depósito que permaneceu aderido ao substrato, após o descascamento (ensaios da tabela 15), realizou-se análise por difração de raios X. Especificamente procurou-se identificar o cromo metálico ccc, como constituinte majoritário, pois este foi encontrado nos depósitos, obtidos com fonte de tensão, e que não apresentaram problemas de aderência (ensaios da tabela 13). Também buscou-se indícios da presença de óxidos, a fim de explicar a falta de aderência na eletrodeposição.

A figura 85 mostra o difratograma do substrato de Ni sulfamato (revestimento presente nos CP n. 3 e 4).

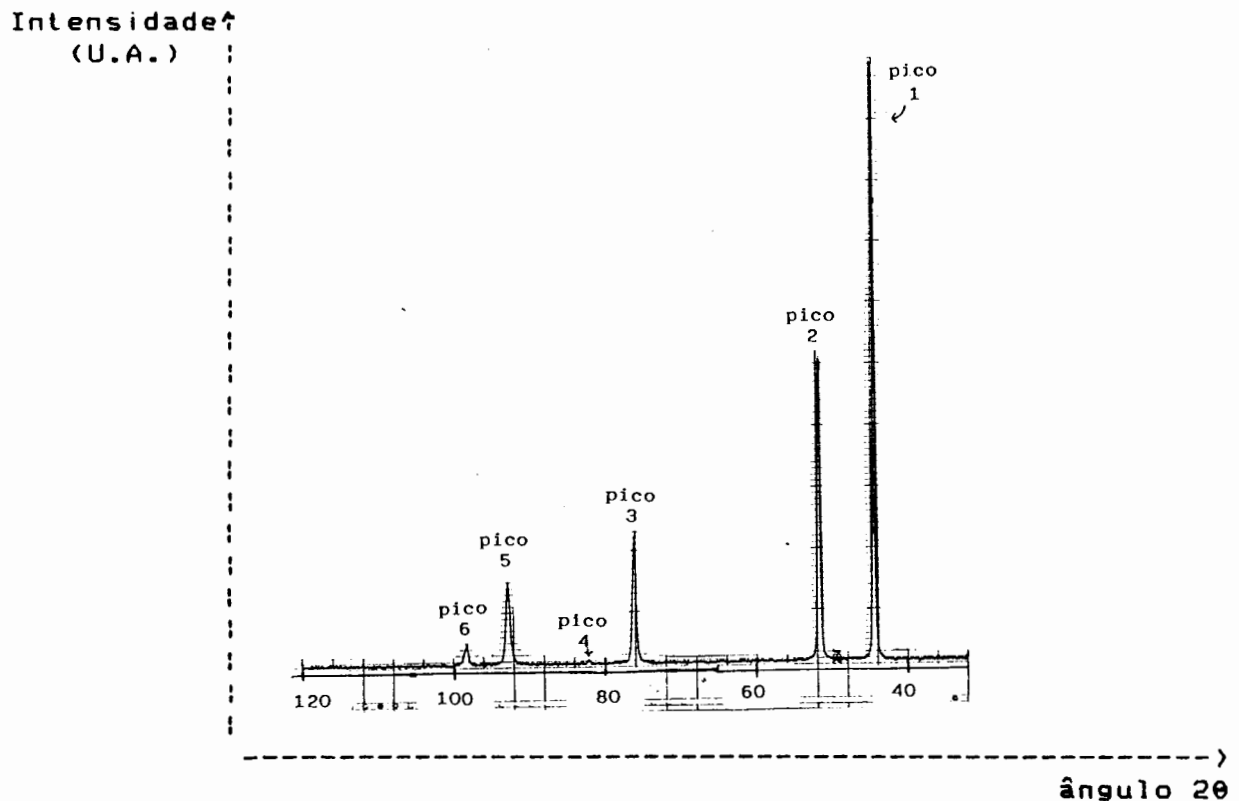


Figura 85 - Difratograma normal (DN) do substrato de Ni sulfamato

A tabela 16 apresenta os valores de distância interplanar "d" dos picos observados (no difratograma da figura 85) e dos picos das estruturas cristalinas do níquel e ferro, aos quais supôs-se ser a origem dos picos observados. O valor "d" de todos os picos do níquel e do ferro encontram-se tabelados nas fichas padrões ASTM n. 4-850 e 6-696, que se encontram no Anexo F.

TABELA 16 - Análise do difratograma (DN) do substrato de Ni sulfamato

pico	"d" observado	"d" Ni (*)	"d" Fe (*)	I/Io (**)
1	2,052	2,034	2,0268	100 %
2	1,772	1,762		
3	1,251	1,246		
4	1,174		1,1702	30 %
5	1,070	1,0624		
6	1,021	1,0172		

(\*) Valores de distância interplanar "d" (em Å), tabelados nas fichas padrões ASTM que se encontram no Anexo F.  
 (\*\*) Intensidade relativa.

Através da análise realizada na tabela 16 pode-se identificar, no difratograma da figura 85, a estrutura cristalina cúbica do níquel. O pico 4 foi atribuído à estrutura cristalina do ferro (elemento majoritário do aço, que se encontrava abaixo da camada de níquel) e o pico 1 à sobreposição dos picos de maior intensidade do ferro e do níquel. Supõe-se que os demais picos característicos do ferro não estão presentes, devido a sua reduzida intensidade relativa.



A figura 86 mostra o difratograma da região onde ocorreu descascamento do depósito de cromo, no CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP).

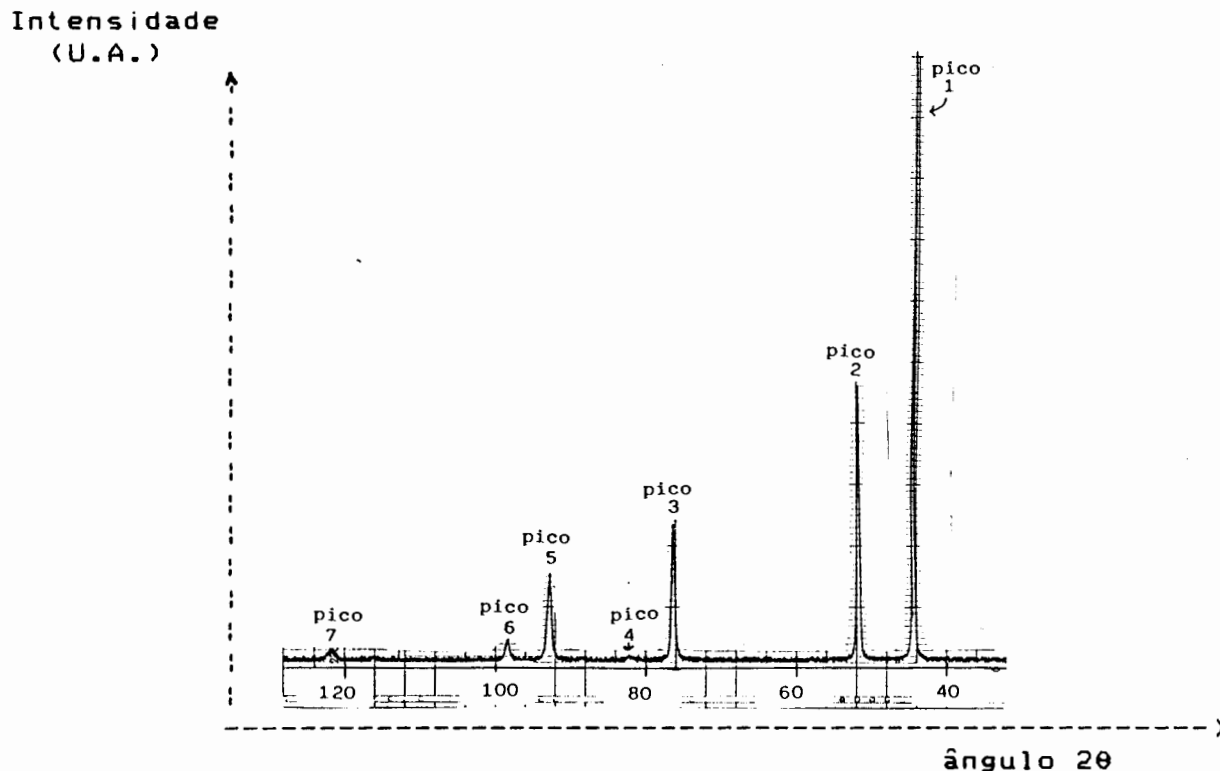


Figura 86 - Difratograma normal (DN) da região em que ocorreu descascamento do depósito de cromo, no CP n.3 (aço ABNT 1010/ Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP).

Pode-se afirmar que o difratograma da figura 86 é semelhante ao da figura 85, diferindo-se apenas, quanto a presença do pico 7. Este pico, posicionado no ângulo  $2\theta = 123$ , não se encontra no difratograma do substrato de níquel (figura 85), porque o ângulo utilizado limitou-se a  $2\theta = 120$ . A tabela 17 apresenta os valores de distância interplanar "d" dos picos

observados (no difratograma da figura 86) e dos picos das estruturas cristalinas do cromo, níquel e ferro, aos quais supõe-se ser a origem dos picos observados. O valor "d" de todos os picos do cromo, níquel e do ferro encontram-se tabelados nas fichas padrões ASTM n. 6-694, 4-850 e 6-696, que se encontram no Anexo F.

TABELA 17 - Análise do difratograma (DN), da região em que ocorreu descascamento do depósito de cromo, no CP<sup>o</sup> n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso)

pico	"d" observado	"d"Cr(*) - I/Io(**)	"d"Ni(*)	"d"Fe(*) - I/Io(**)
1	2,052	2,039 - 100 %	2,034	2,0268 - 100 %
2	1,772		1,762	
3	1,251		1,246	
4	1,174	1,1774 - 30 %		1,1702 - 30 %
5	1,070		1,0624	
6	1,021		1,0172	
7	0,882		0,8810	

(\*) Valores de distância interplanar "d" (em Å), tabelados nas fichas padrões ASTM que se encontram no Anexo F.

(\*\*) Intensidade relativa.

Através da análise realizada na tabela 17, do difratograma da figura 86 (realizado na geometria DN, feixe com ângulo de incidência normal sobre o CP), não pode-se afirmar que haja a presença de cromo metálico. Isto deve-se as possíveis sobreposições dos picos característicos do cromo com os do níquel

e do ferro (picos 1 e 4). Supõe-se que os demais picos das estruturas do cromo e do ferro, não se encontrem neste difratograma, devido a suas reduzidas intensidades relativas.

A figura 87 mostra o difratograma do substrato de Ni Watts (revestimento do CP n. 4).

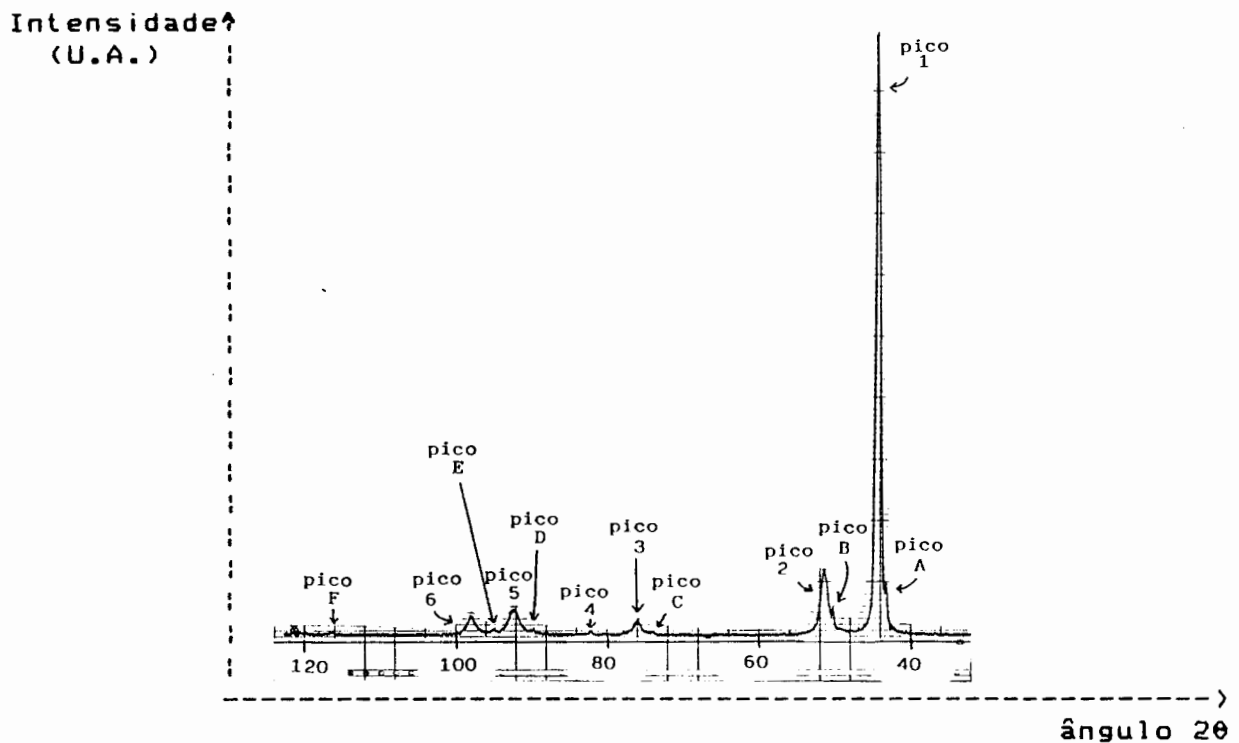


Figura 87 - Difratograma normal (DN) do substrato de Ni Watts (revestimento do CP n.4).

Verifica-se que este difratograma assemelha-se ao da figura 85 (substrato de Ni sulfamato), diferindo-se quanto a presença dos picos A, B, C, D, E e F. Estes picos foram identificados como sendo do cobre metálico (constituente presente na amostra, abaixo da camada de níquel Watts - de acordo com a tabela 21 no Anexo B), devido a semelhança entre os valores de

distância interplanar "d", tabelados na ficha padrão ASTM n. 4-<sup>o</sup> 836 do cobre (que se encontra no Anexo F). Assim tem-se :

- pico A : "d" observado= 2,087 A<sup>o</sup> e "d" Cu= 2,088 A<sup>o</sup>
- pico B : "d" observado= 1,807 A<sup>o</sup> e "d" Cu= 1,808 A<sup>o</sup>
- pico C : "d" observado= 1,280 A<sup>o</sup> e "d" Cu= 1,278 A<sup>o</sup>
- pico D : "d" observado= 1,089 A<sup>o</sup> e "d" Cu= 1,090 A<sup>o</sup>
- pico E : "d" observado= 1,045 A<sup>o</sup> e "d" Cu= 1,0436 A<sup>o</sup>
- pico F : "d" observado= 0,903 A<sup>o</sup> e "d" Cu= 0,9038 A<sup>o</sup>

O difratograma da figura 87 (substrato de Ni Watts), em relação ao difratograma da figura 85 (substrato de Ni sulfamato) apresenta o alargamento dos picos 1 , 2 , 3 , 5 e 6 . Pode-se atribuir este fato aos picos característicos do cobre, localizados em ângulos muito próximos, dificultando a sua resolução. Também observa-se a redução nas intensidades relativas dos picos 2 , 3 e 5 , que pode ser devido as características de texturização provenientes de cada banho de eletrodeposição (banho de níquel sulfamato e de níquel Watts). A tabela 16, apesar de não apresentar os picos característicos do cobre, pode ser utilizada para auxiliar a análise da figura 87.

A figura 88 mostra o difratograma da região onde ocorreu acentuado descascamento do depósito de cromo, no CP n. 4<sup>o</sup> (aço ABNT 1010 / Ni Watts), submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP).

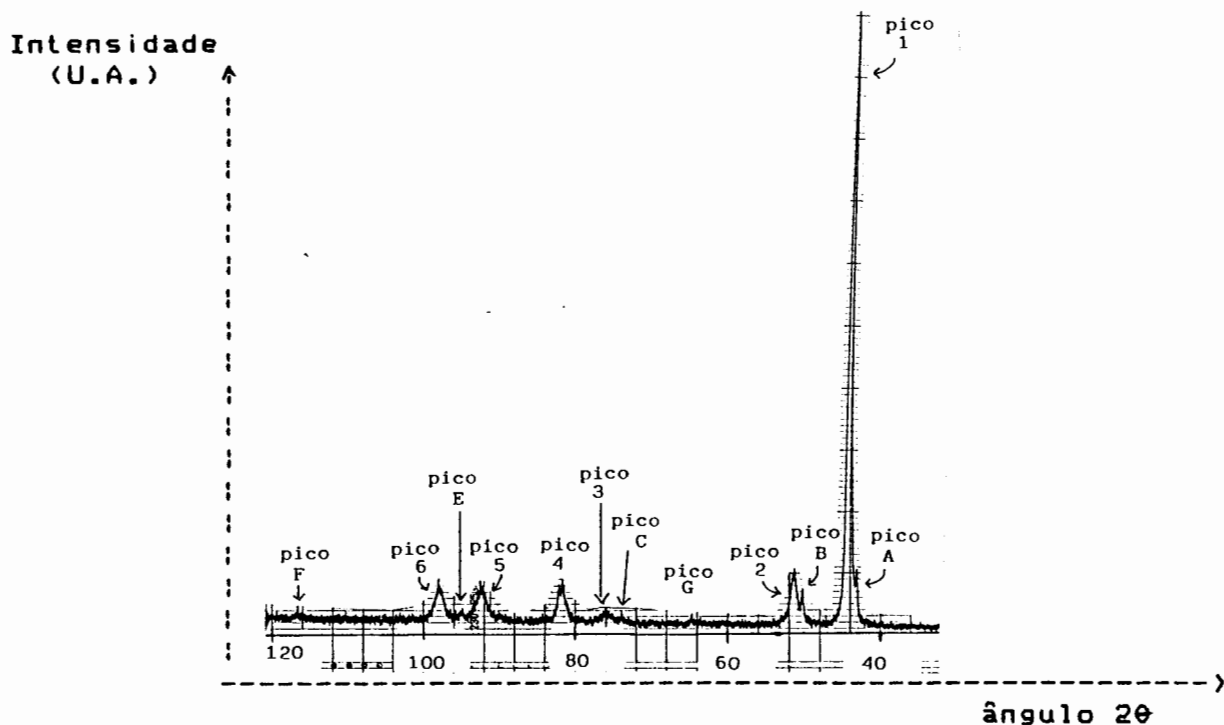


Figura 88 - Difratograma normal (DN) da região com acentuado descascamento do depósito de cromo, do CP n.4 (aço ABNT 1010 / Ni Watts), submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso).

Apesar o elevado grau de ruído no difratograma da figura 88, pode-se afirmar que este é semelhante ao difratograma da figura 87, diferindo-se quanto a presença do pico G e a ausência do pico D. O pico G pode ser atribuído à estrutura do cromo e do ferro pois: "d" observado = 1,474 Å, "d" Cr = 1,4419 Å e "d" Fe = 1,4332 Å (segundo as fichas padrões ASTM n. 6-694 e 6-696). A ausência do pico D e o alargamento do pico 4 (e o aumento de sua intensidade relativa) pode ser devido ao ruído do difratograma e ao efeito de texturização da amostra. A tabela 17, apesar de não citar os picos característicos do cobre, pode auxiliar na análise do difratograma da figura 88.

Através da análise do difratograma da figura 89, realizado na geometria DN (feixe com ângulo de incidência normal

sobre o CP), não pode-se afirmar que haja a presença de cromo metálico. Isto deve-se a possíveis sobreposições dos picos característicos do cromo com os do níquel e ferro.

Como não foi possível identificar a presença de cromo metálico, nos difratogramas obtidos com feixe de incidência normal sobre o CP (DN), utilizou-se a técnica de difração na geometria DFR (feixe de incidência com ângulo rasante). Esta técnica permite detectar mais intensamente a superfície do CP. A figura 89 mostra o difratograma DFR do CP n. 4 submetido ao ensaio Q, o qual apresentou descascamento acentuado do depósito de cromo, permanecendo apenas uma camada de 0,6 um de espessura aderida ao substrato (tabela 15). Esta camada não pode ser identificada no difratograma DN da figura 88.

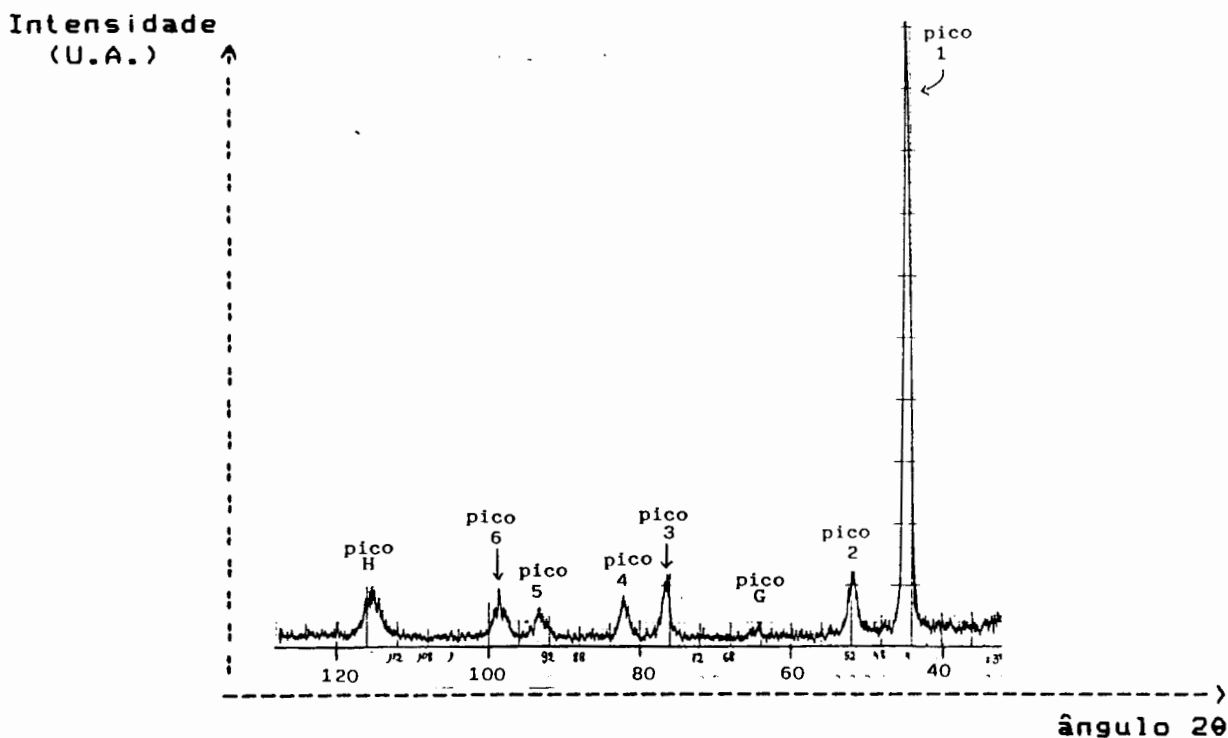


Figura 89 - Difratograma de feixe rasante (DFR) da região com acentuado descascamento do depósito de cromo, do CP n. 4 (aço ABNT 1010/ Ni Watts) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso).

Analisando-se os picos observados no difratograma da figura 89, verifica-se a ausência dos picos característicos do cobre (picos A, B, C, D, E e F do difratograma das figuras 87 e 88), embora o cobre encontre-se presente neste CP, abaixo da camada de níquel Watts. Portanto está assegurado que os picos de importância significativa, no difratograma da figura 89, são das estruturas cristalinas que se encontram sobre a camada de cobre. Também observa-se neste difratograma DFR, em relação ao DN (figura 88), o surgimento do pico H e o aumento da intensidade relativa dos picos 3 e G, indicando portanto que estes picos devem estar associados às camadas externas do material (revestimento de Cr ou Ni).

A tabela 18 apresenta os valores de distância interplanar "d" dos picos observados e dos picos mais significativos das estruturas cristalinas do cromo e do níquel. Os valores "d" de todos os picos do cromo e do níquel encontram-se tabelados nas fichas padrões ASTM n. 6-694 e 4-850<sup>os</sup> no Anexo F.

TABELA 18 - Análise do difratograma (DFR) da região com acentuado descascamento do depósito de cromo, do CP n. 4 (aço ABNT 1010/ Ni Watts) submetido ao ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso).

pico	"d" observado (Å)	"d" Cr (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	"d" Ni (Å)
1	2,035	2,039	100	2,034
2	1,763			1,762
G	1,444	1,4419	16	
3	1,244			1,246
4	1,171	1,1774	30	
5	1,058			1,0624
6	1,016	1,0195	18	1,0172
H	0,913	0,9120	20	

Observação: Os valores de distância interplanar "d" Cr e "d" Ni e intensidade relativa (I/I<sub>0</sub>), da tabela 18, encontram-se nas fichas padrões ASTM no Anexo F.

Através da análise da tabela 18 verifica-se que o difratograma da figura 89, obtido na geometria DFR, identifica as estruturas cristalinas ccc do cromo metálico e do níquel. A presença dos picos G, 4 e H é atribuída ao cromo e dos picos 2, 3 e 5, ao níquel, pois estes picos não estão sobrepostos. Constata-se que o difratograma na geometria DFR favorece os picos das camadas externas do CP.

O difratograma da figura 89 não detectou a presença de óxidos de cromo sobre o substrato de níquel, pois não há a presença dos picos característicos destes compostos.



Com a finalidade de estudar mais profundamente o ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso) sobre CP n. 3, procurou-se verificar se a aplicação do sobre-flash (240 A/dm<sup>2</sup> por 3 s) imediatamente após a imersão do CP no banho, propiciou a deposição do cromo ccc. Para isto realizou-se uma análise por difração de raios X (em geometria DFR). A figura 90 apresenta o difratograma deste CP.

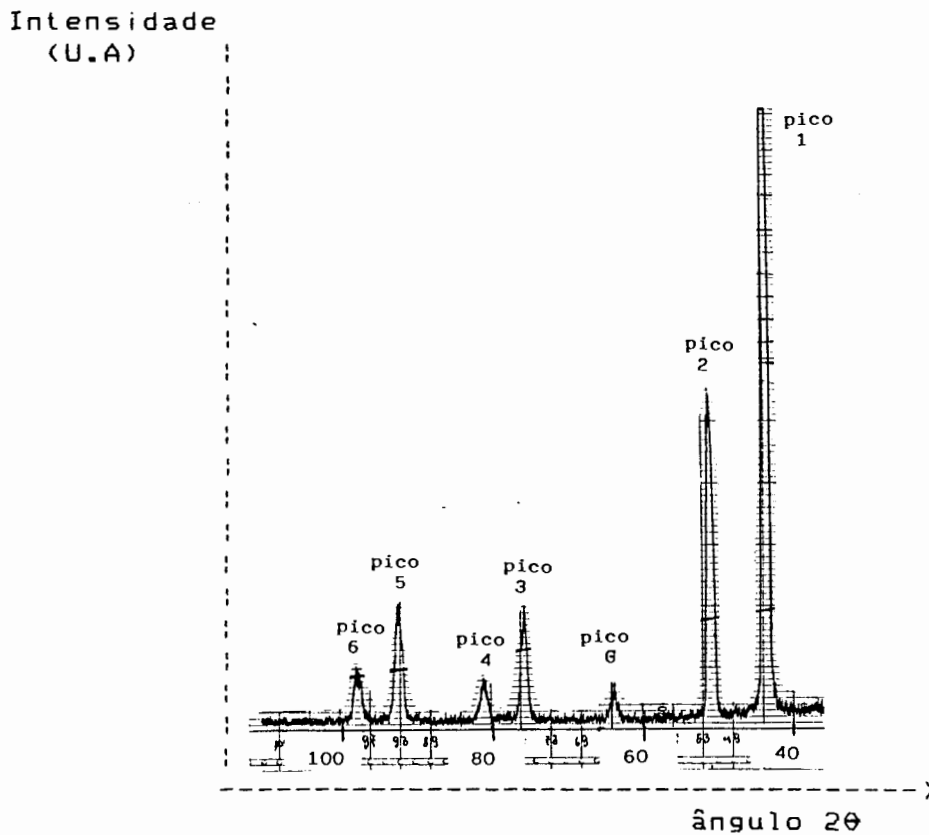


Figura 90 - Difratograma de feixe rasante (DFR) do CP n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato) submetido ao sobre-flash (240 A/dm<sup>2</sup> por 3 s) logo após a imersão do CP no banho.

Analisando-se o difratograma da figura 90, verifica-se que ele se assemelha ao da figura 89, exetutando-se quanto a ausência do pico H. Entretanto este pico, localiza-se a um ângulo  $2\theta = 115^\circ$ , e o difratograma da figura 90 foi realizado com um ângulo limite de  $2\theta = 109^\circ$ . Também observa-se o aumento das intensidades relativas dos picos 2, 3 e 5, picos estes referentes ao níquel (de acordo com a tabela 18). Embora existam estas diferenças entre os difratogramas (figuras 89 e 90), a tabela 18 pode ser utilizada para auxiliar a análise da figura 90. Portanto constata-se que a aplicação do sobre-flash imediatamente após a imersão do CP no banho, propicia a deposição de cromo metálico ccc, através da presença dos picos 6 e 4 (picos não sobrepostos - tabela 18).

### 3.3.3 MEDIÇÕES DE POTENCIAIS

Durante a execução dos ensaios, realizaram-se medições do potencial do CP ( $E_{CP}$ ), com o objetivo de verificar os valores de potenciais adquiridos. Estes potenciais foram medidos contra o eletrodo de referência, tipo calomelano saturado ( $V_{ECS}$ ), com o auxílio de um registrador  $X(t)$ .

#### 3.3.3.1 MEDIÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO ( $E_{cor}$ )

Com a finalidade de verificar se ocorre alguma ação significativa por parte do banho, sobre a superfície do CP, realizaram-se medições do potencial do CP com o sistema elétrico desligado, antes do início do processo de cromagem.

A figura 91 apresenta o registro do potencial do substrato de Ni sulfamato (CP n. 3). O registrador foi acionado no instante da imersão do CP no banho, até a estabilização do potencial,  $E_{cor}$ .

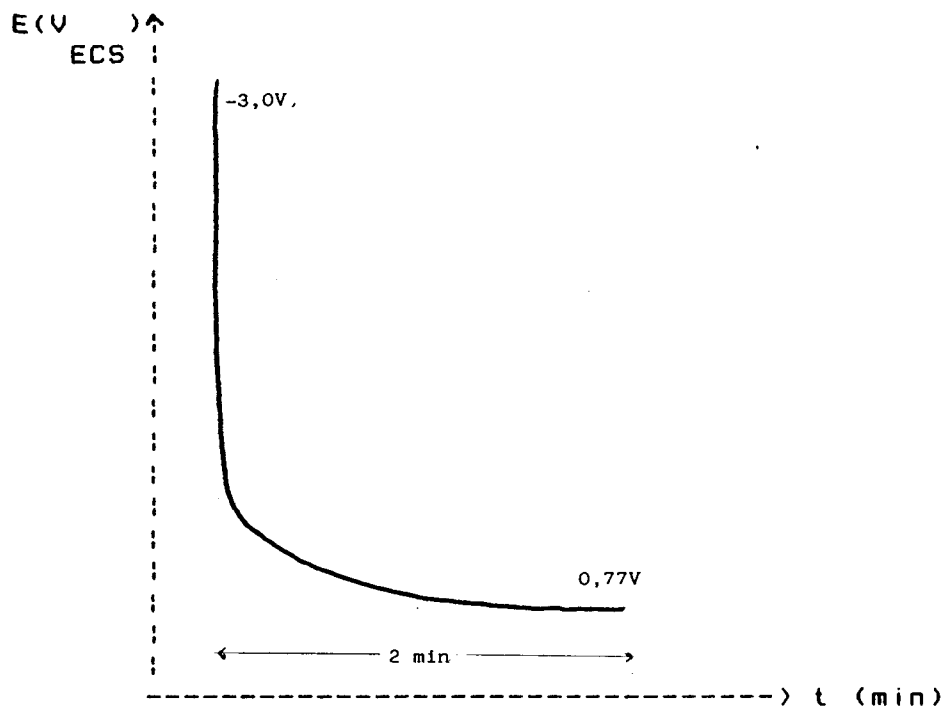


Figura 90 - Gráfico  $E$  (V)  $\times$   $t$  (min) : variação do potencial do CP ECS substrato de Ni sulfamato, do instante da imersão do CP no banho, até a estabilização ( $E_{cor}$ ).

Analisando-se o gráfico da figura 91, constata-se uma mudança brusca no valor do potencial, no instante da imersão do CP no banho de cromo. Verifica-se também que a estabilização deste potencial dá-se exponencialmente,  $E_{cor}$ , após decorrido o tempo de 02 minutos.

A tabela 19 apresenta os  $E_{cor}$  dos substratos, onde foram realizados os ensaios com variações nas condições iniciais (ensaios O, P e Q - tabela 15).

TABELA 19 - Valores dos  $E_{cor}$  dos substratos

Substrato (*)	$E_{cor}$ (V) ECS
Ni sulfamato	0,77
Ni Watts	0,73
aço ABNT 301	0,90
aço ABNT 1010	0,92

\* Foram realizadas pelo menos três medições para cada substrato, assim o  $E_{cor}$  que esta na tabela é um valor médio.

\* Antes da medição do potencial, os substratos foram preparados de acordo com o item 2.2.2.1

Analisando-se a tabela 19 verifica-se que ocorreu uma inversão na ordem comumente encontrada para a atividade destes substratos. A ordem crescente em atividade dos  $E_{cor}$  dos substratos, segundo a tabela 19, é: 1- aço ABNT 1010 (menos ativo), 2- aço ABNT 301, 3- Ni sulfamato, 4- Ni Watts (mais ativo). Realizou-se também a medição do  $E_{cor}$  do níquel eletrolítico, nas mesmas condições dos CP da tabela 19, e obteve-se  $E_{cor} = 1,01$  V.

### 3.3.3.2 MEDIÇÃO DO POTENCIAL DO CORPO DE PROVA (E) NOS ENSAIOS CP

Como foi mencionado, as medições dos potenciais foram realizadas durante a execução dos ensaios. A figura 92 apresenta o gráfico E (V) x t (min) do ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n.3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato), no qual foi obtido um depósito de cromo com ruptura e descascamento (tabela 15).

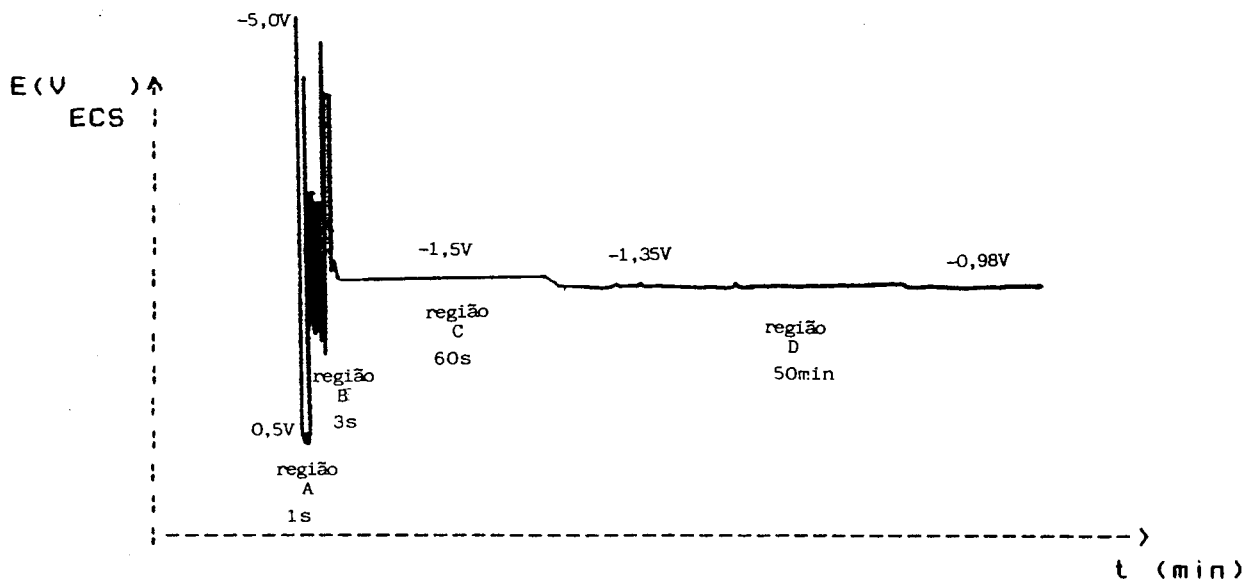


Figura 92 - Gráfico E (V) x t (min) do ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso do CP) sobre CP n. 3 (aço ABNT 1010 / Ni sulfamato).

Analisando-se o gráfico da figura 92 por regiões, tem-se:

- região A : imersão do CP no banho com o sistema elétrico desligado. Observa-se a mudança brusca do potencial, de aproximadamente -5,0 V para +0,5 V, portanto um  $\Delta V = 5,5 V$ .

- região B : aplicação súbita do sobre-flash ( $240 \text{ A/dm}^2$  por 3s). Observa-se uma oscilação irregular e acentuada do potencial, podendo ter sido causada pela elevada liberação de  $\text{H}_2$  junto a superfície do CP.

- região C : aplicação do flash ( $62 \text{ A/dm}^2$  por 60 s). O CP adquire o potencial de  $-1,5 \text{ V}$ .

- região D : a densidade de corrente é reduzida para  $40 \text{ A/dm}^2$  por 50 minutos (tempo de duração do ensaio). O CP adquire o potencial de  $-1,35 \text{ V}$ . Observam-se pequenas oscilações no potencial, apresentando, no final do processo, o valor de  $-0,98 \text{ V}$ .

A figura 93 apresenta o gráfico  $E \text{ (V)} \times t \text{ (min)}$  do ensaio Q sobre CP n.4 (aço ABNT 1010 / Ni Watts), no qual foi obtido um depósito de cromo com descascamento acentuado (tabela 15).

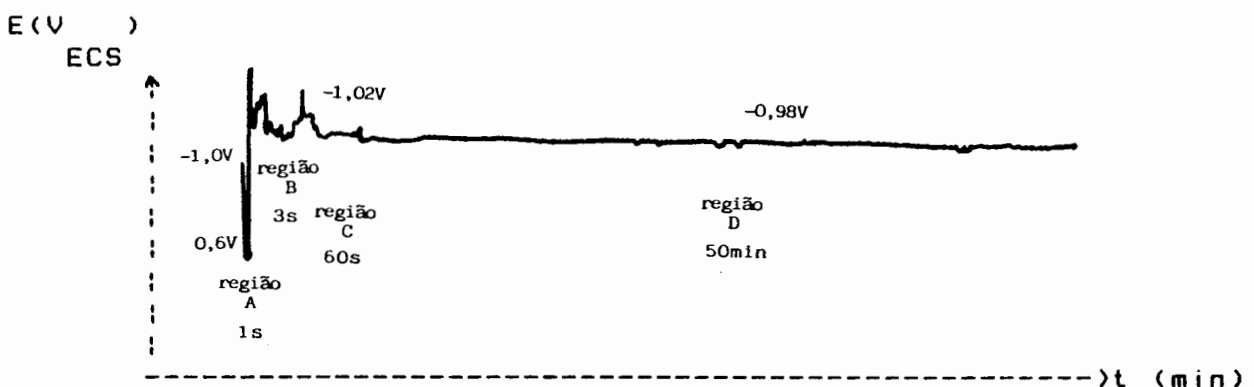


Figura 93 - Gráfico  $E \text{ (V)} \times t \text{ (min)}$  do ensaio Q (com sobre-flash e sem tempo de repouso) sobre CP n. 4 (aço ABNT 1010 / Ni Watts).

Analisando-se o gráfico da figura 93 por regiões, tem-se:

- região A : imersão do CP no banho com o sistema elétrico desligado. Observa-se a mudança brusca do potencial, de aproximadamente  $-1,0$  V para  $+0,6$  V, portanto um  $\Delta V = 1,6$  V
- região B : aplicação súbita do sobre-flash ( $240$  A/dm<sup>2</sup> por 3s). Observa-se uma oscilação irregular e acentuada do potencial, podendo ter sido causada pela elevada liberação de H<sub>2</sub> junto a superfície do CP.
- região C : aplicação do flash ( $62$  A/dm<sup>2</sup> por 60 s). O CP adquire o potencial de  $-1,02$  V .
- região D : a densidade de corrente é reduzida para  $40$  A/dm<sup>2</sup> por 50 minutos (tempo de duração do ensaio). O CP adquire o potencial de  $-0,98$  V . Observa-se pequenas oscilações no potencial, entretanto ele retorna ao valor de  $-0,98$  V .

Comparando-se os gráficos das figuras 92 e 93, com o da figura 64, verificam-se algumas diferenças. As figuras 92 e 93 mostram a variação dos potenciais durante o ensaio Q, onde os depósitos apresentaram problemas de aderência. O gráfico da figura 64 mostra a variação do potencial durante o ensaio L, que apresentou um depósito com boa aderência. Nas figuras 92 e 93, além da oscilação irregular e acentuada do potencial, na região B (região onde foi aplicado o sobre-flash), também verificam-se pequenas oscilações de potencial na região D (região onde foi aplicada a densidade de corrente normal de  $40$  A/dm<sup>2</sup> por 50 minutos). O gráfico da figura 64 não apresenta estas oscilações.



#### IV DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Independente da metodologia usada nos capítulos II e III, os resultados serão discutidos quanto ao (à):

- 1- Brilho e Orientação Cristalográfica;
- 2- Estrutura Cristalina;
- 3- Rugosidade;
- 4- Espessura da Camada Eletrodepositada;
- 5- Tamanho de Grão;
- 6- Relação entre Rugosidade e Tamanho de Grão;
- 7- Trincas;
- 8- Ruptura e Descascamento dos Depósitos nos Ensaios com Variações nas Condições Iniciais.

##### 4.1 BRILHO E ORIENTAÇÃO CRISTALOGRAFICA

De acordo com os resultados mostrados nas tabelas 12 e 13, o brilho não apresentou uma relação definida com o valor de ripple. Entretanto, observou-se uma diminuição acentuada do brilho para valores muito elevados de ripple (ripple de corr.75% e de tensão 35% - ensaio J), obtendo-se um depósito fosco de coloração cinza. A forma de onda de corrente elétrica utilizada neste ensaio foi proveniente de retificação bifásica, a qual atinge o valor nulo periodicamente (figura 36a). Observou-se uma desorientação cristalográfica através da análise do difratograma do CP submetido ao ensaio J (figura 62). Este difratograma apresenta seis picos indicando que, para um mesmo ângulo de feixe

incidente de radiação, ocorreu a difração em vários planos dos cristais. Tal fato indica que os mesmos se encontram orientados aleatoriamente. Saiddington [33], em seu estudo com interrupção de corrente, também observou perda de brilho no depósito obtido com uma forma de onda que atinge o valor nulo periodicamente. Ele concluiu que era devido a formação de novos sítios a cada interrupção. Estes sítios agiriam como miniaturas de espelhos convexos, dispersando a luz incidente e conseqüentemente diminuindo a refletividade da superfície. Saiddington argumenta que a cada interrupção de corrente forma-se uma nova camada de núcleos aos quais não é permitido o crescimento tendo assim um efeito de sombreamento. Ele conclui que quando as interrupções são muito próximas, uma nucleação é seguida rapidamente de outra, conduzindo a uma superfície com cristais completamente desorientados, caracterizada pela aparência cinza.

Através da análise da figura 36b, curva de tensão do ensaio J, verifica-se que a tensão mínima atingida foi de aproximadamente 2,5 V. De acordo com os resultados obtidos em relação a nucleação, é coerente supor que este valor permite o surgimento de novos núcleos (grãos). Assim, cada vez que o valor de tensão atinge 2,5 V ocorre nova nucleação. Faust e col.[19] mencionam que abaixo de um valor mínimo de tensão (1,8 V) ocorre dissolução do depósito de cromo.

Ao analisar-se o depósito obtido no ensaio L (ripple de corr. 6% e de tensão 3%), observa-se a presença de brilho (tabela 13). Este ensaio L foi realizado utilizando uma forma de onda de

corrente elétrica proveniente de retificação trifásica, com fases em equilíbrio, não ocorrendo portanto valor nulo de corrente (figura 37a). Através da análise do difratograma do CP submetido ao ensaio L, figura 63, constata-se um elevado efeito de texturização onde, uma vez nucleado, o grão prossegue seu crescimento orientando-se preferencialmente. Neste difratograma aparecem três picos, sendo que apenas um pico de intensidade significativa, pois a intensidade de cada pico de difração é muito dependente da orientação relativa amostra/detector.

Portanto tudo leve a crer que o brilho sofre influência da forma de onda da corrente elétrica utilizada, e não do valor de ripple. Ocorre acentuada redução no brilho quando o depósito é obtido com a forma de onda de corrente elétrica que atinge o valor nulo periodicamente (corrente pulsante) ou o valor mínimo de tensão em torno de 2,5 V, sendo esta redução no brilho devido a orientação aleatória dos grãos no depósito. Depósitos obtidos com corrente elétrica não pulsante (sem atingir o valor nulo periodicamente) são orientados cristalograficamente (efeito de texturização) e apresentam brilho.

#### 4.2 ESTRUTURA CRISTALINA

A estrutura cristalina dos depósitos obtidos nos ensaios J e L foi analisada. A tabela 14 auxilia a análise dos respectivos difratogramas (figura 62 - ensaio J e figura 63 - ensaio L). Como foi mencionado no item anterior, estes ensaios foram realizados com valores de ripple e formas de onda

distintas:

- ensaio J : elevado valor de ripple (ripple de corr. 75% e de tensão 35%), proveniente da forma de onda com retificação bifásica (figura 36);

- ensaio L : baixo valor de ripple (ripple de corr. 6% e de tensão 3%), proveniente da forma de onda com retificação trifásica, com fases em equilíbrio (figura 37).

De acordo com valores de distância interplanar "d" obtidos nestes difratogramas, os quais assemelham-se aos do padrão ASTM n. 6-694<sup>o</sup>, é possível supor que houve deposição de cromo metálico na estrutura cristalina ccc em ambos os ensaios. Observam-se alterações nas intensidades relativas entre os picos e também a ausência de alguns picos, entretanto estas podem ser atribuídas ao efeito de texturização, ou seja, orientação preferencial dos grãos eletrodepositados. Também deve-se levar em consideração, que esta análise foi realizada após um período de tempo que permitiu a ocorrência de eventuais estabilizações na estrutura cristalina eletrodepositada. Estes resultados concordam com os estudos de Inagaki e col. [10] e Chai e col. [44].

Portanto o valor de ripple e a forma de onda da corrente elétrica parecem não influenciar a estrutura cristalina estável do depósito de cromo, que é ccc.

### 4.3 RUGOSIDADE

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 12 e 13, a rugosidade média (Ra) não sofreu influência do valor de ripple mantendo-se constante em um valor médio de 1,2 um. Vashisht e Radhakrishnan [70] afirmam que a intensidade de luz refletida (brilho) é uma função da rugosidade da superfície reflectante. Landolt [71] também acredita na relação entre alisamento e brilho, e acrescenta que o primeiro refere-se a eliminação da rugosidade superficial maior do que 1 um de altura e o último, da rugosidade menor do que 1 um de altura. Neste trabalho não observou-se tal relação, pois com o aumento do valor de ripple a rugosidade manteve-se constante, enquanto que o brilho apresentou oscilação.

Portanto a rugosidade não sofre influência do valor de ripple e da forma de onda utilizada.

### 4.4 ESPESSURA DE CAMADA ELETRODEPOSITADA

Em um processo de eletrodeposição a velocidade de deposição depende diretamente da corrente que produz a deposição, ou seja, da corrente eficaz.

Nos ensaios obtidos com a fonte de corrente pulsante, onde utilizou-se a forma de onda triangular assimétrica (figuras

29 a 31), a espessura do depósito diminuiu com a elevação do valor de ripple (tabela 12 e figura 43). Portanto é coerente supor que para esta forma de onda, o aumento do valor de ripple causa a diminuição da corrente eficaz.

Nos ensaios realizados com a fonte de tensão, onde utilizaram-se várias formas de onda, provenientes da retificação trifásica (com fases em equilíbrio, figura 37 e em desequilíbrio, figuras 38 e 39), observou-se que a espessura do depósito aumentou com a elevação do valor de ripple (tabela 13). Assim pode-se supôr que para estas formas de onda ocorre o aumento da corrente eficaz. Entretanto quando utilizou-se a forma de onda proveniente de retificação bifásica (figura 36), observou-se a diminuição na espessura do depósito (tabela 13). Para este caso supõe-se que o fato da corrente elétrica atingir o valor nulo periodicamente (corrente pulsante) faz com que a corrente eficaz seja muito baixa, ocasionando uma queda acentuada na taxa de deposição.

Deve-se salientar que em todos os ensaios, realizou-se o controle da corrente média aplicada. A corrente média aplicada é igual a corrente eficaz para formas de ondas simétricas, que possuem apenas uma polaridade (positiva ou negativa). Para formas de ondas assimétricas (utilizadas nos ensaios deste trabalho), não há esta identidade.

Portanto supos-se que o aumento do valor de ripple, dependendo da forma de onda utilizada, pode causar aumento ou diminuição da corrente eficaz, a qual está diretamente relacionada com a velocidade de deposição.

#### 4.5 TAMANHO DE GRÃO

Neste trabalho, antes da cromagem, os substratos foram submetidos a tratamento físico (jato de areia), químico (desengraxe alcalino) e eletroquímico (ativação anódica). Tal procedimento objetivou melhorar as condições de aderência da camada eletrodepositada. Ao observar-se ao m.e.v. estes substratos, vê-se uma superfície irregular, isenta de nódulos (figuras 74, 76 e 78). Entretanto, após a eletrodeposição do cromo, ocorre a presença de nódulos na superfície dos depósitos, independentemente do ensaio e do substrato (figuras 46 a 54, 56 a 59, 79 a 84). É coerente atribuir à irregularidade da superfície dos substratos o surgimento dos nódulos. Saiddington [33] faz menção a estes grãos em forma de nódulos, sugerindo que seu surgimento é devido a defeitos existentes na superfície do substrato. Snavely e Faust [34] dizem que o crescimento destes nódulos pode ter origem tanto no substrato como em algum ponto intermediário do depósito, sendo que quando iniciado prossegue durante a eletrodeposição.

Ao analisar-se as figuras 46 a 54 e 56 a 58, constata-se uma oscilação do tamanho dos grãos dos depósitos de cromo, com o aumento do valor de ripple. Entretanto para o ensaio J ocorreu uma acentuada diminuição do tamanho de grão (figura 59). Este ensaio utilizou um valor de ripple de corr. 75% e de tensão 35% proveniente de uma forma de onda com retificação bifásica, a qual adquire o valor nulo de corrente elétrica periodicamente (figura

36a). Como já foi argumentado no item 4.1, é coerente supor que novos grãos surjam cada vez que a corrente atinge o valor nulo. Assim os grãos não crescem, pois a cada queda do valor de corrente e de tensão ocorre nova nucleação. Estas condições geram depósitos com grãos próximos uns dos outros e de pequeno tamanho. Segundo Saiddington [33] o crescimento uniforme do depósito é impedido pela interrupção da corrente elétrica. Esta interrupção induz o surgimento de novos sítios de nucleação, ocasionando um depósito tridimensional e conduzindo a formação de novos nódulos.

Portanto foi suposto que os primeiros sítios de nucleação surgem decorrentes das irregularidades do substrato, sendo que uma vez nucleados prosseguem seu crescimento com a continuidade do processo de eletrodeposição, dando origem aos nódulos. Em casos onde a corrente elétrica atinge o valor nulo, este crescimento é interrompido. Assim, quando o processo de deposição é retomado, a deposição não prossegue nos mesmos nódulos. Surgem novos sítios de nucleação, que ao crescerem formarão novos nódulos. Este mecanismo gera depósitos com elevado número de pequenos nódulos, em processos que utilizam corrente pulsante.

Através das figuras 70 a 72 e 77, observa-se a presença de nódulos nos depósitos que apresentaram ruptura e descascamento. Nestes depósitos permaneceu aderido ao substrato uma camada de cromo com espessura superior a 2  $\mu\text{m}$ . Ao analisar-se



aos pares as figuras 73-74 e 75-76, verifica-se a semelhança entre a estrutura cristalina do substrato (figuras 74 e 76) e da película de cromo ( $\sim 1,0$   $\mu\text{m}$  de espessura), que permaneceu aderente após o descascamento do depósito (figuras 73 e 75). Entretanto ao analisar-se o par de figuras 77-78, constata-se diferenças entre as duas estruturas cristalinas. Neste último caso, deve-se levar em consideração a espessura do depósito, 3  $\mu\text{m}$ , onde já é possível visualizar-se os pequenos nódulos característicos do depósito de cromo. A semelhança entre as estruturas do substrato e do depósito de cromo (com baixa espessura), observada neste trabalho, vem ao encontro das constatações realizadas por Hume-Rothery e Wyllie [32], que verificaram que abaixo de  $0,1$   $\mu\text{m}$  de espessura a orientação dos cristais do depósito é controlada pelo metal base.

Portanto verificou-se que o tamanho de grão parece não apresentar relação definida com o valor de ripple, e sim com a forma de onda da corrente elétrica. Pois ocorreu uma acentuada redução no tamanho de grão nos depósitos obtidos com forma de onda de corrente elétrica proveniente de retificação bifásica (corrente pulsante). Sendo que os nódulos somente puderam ser visualizados ao m.e.v. em depósitos com espessura a partir de 2  $\mu\text{m}$ .

#### 4.6 RELAÇÃO ENTRE RUGOSIDADE E TAMANHO DE GRÃO

Como foi exposto nos itens 4.3 e 4.5 , com o aumento do valor de ripple, observou-se que a rugosidade média ( $R_a$ ) permaneceu constante, enquanto que o tamanho de grão sofreu oscilação, ocorrendo acentuada redução apenas para o valor de ripple proveniente da forma de onda com retificação bifásica. Tal fato parece ocorrer devido a constância dos valores de pico (saliências) e de vale (reentrâncias) dos nódulos. A figura 94 apresenta esquematicamente o perfil dos nódulos, dos depósitos obtidos com baixo e elevado valor de ripple.

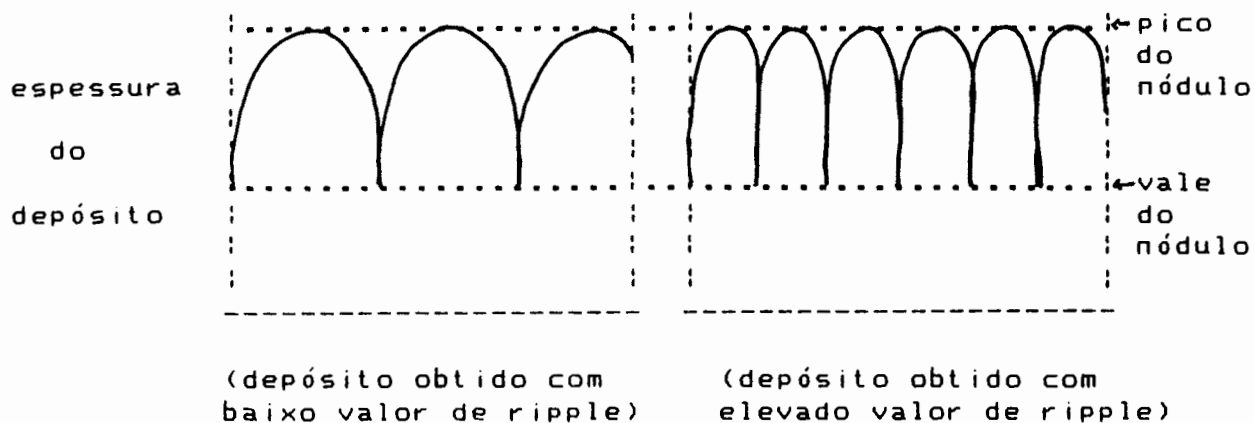


Figura 94 - Representação esquemática do perfil do depósito de cromo, onde visualizam-se os nódulos obtidos com baixo e elevado valor de ripple,

Portanto os valores de pico e de vale dos nódulos dos depósitos de cromo parecem não sofrer influência do valor de ripple e da forma de onda utilizada.

#### 4.7 TRINCAS

A presença de trincas intragranulares foi observada em quase todos os depósitos (figuras 44 a 54, 55a-b-c-, 56 a 58, 70, 71, 79 a 84). Sabe-se que as trincas ocorrem nos locais de maior tensão, onde se verifica um aumento de energia. Portanto é coerente dizer que o interior dos grãos dos depósitos de cromo, no momento em que ocorreu o trincamento, era mais tensionado que a borda (contorno) dos grãos.

Ao observar-se a superfície dos depósitos de cromo ao m.e.v., não verifica-se distinção entre as trincas. Entretanto sob corte transversal do depósito ao m.o (figuras 44, 45 e 55), verifica-se a ocorrência de três tipos de trincas perpendiculares à superfície, que seccionam o depósito de cromo: 1- do substrato à superfície, 2- do substrato ao meio do depósito e 3- do meio do depósito à superfície.

É possível supor que o tipo 1 de trinca, é decorrente da contração que o depósito sofre, com a decomposição espontânea do hidreto de cromo hcc em cromo ccc e H<sub>2</sub>. Portanto, esta suposição, considera que o cromo tenha sido depositado na estrutura cristalina hcc (figura 10b). Embora a análise das estruturas cristalinas tenham indicado depósitos de cromo na estrutura ccc (tabela 14), como foi argumentado no item 4.2, deve-se levar em consideração que estas análises foram realizadas após um tempo suficientemente longo, que permitiu ocorrer a estabilização da estrutura cristalina do cromo (cromo hcc em cromo ccc).

Deve-se salientar que em todos os ensaios utilizou-se

frequência de ripple 360 Hz, com exceção do ensaio J que, devido o uso de retificação bifásica utilizou 120 Hz. Como os depósitos obtidos neste ensaio apresentam-se isentos de trincas, supõe-se que o cromo tenha sido depositado diretamente na estrutura cristalina ccc (figura 10a). Inagaki e Ueda [10] mostram na figura 15, que a uma frequência de 360 Hz são depositados tanto cromo hcc como ccc, sendo que a 200 Hz inicia a diminuição da deposição do cromo hcc em relação ao ccc.

A hipótese do surgimento das trincas perpendiculares à superfície devido a decomposição espontânea do hidreto de cromo hcc é compartilhada por vários autores [2,10,19,31,33]. Isto ocorreria logo após o desligamento da corrente elétrica [33] e também durante a eletrodeposição [2]. Segundo Serota [30] esta decomposição é acelerada pela elevação da temperatura (tabela 2). Faust e col.[19] afirmam que os hidretos de cromo hcc são instáveis acima de 0 °C. E portanto para identificá-los, a análise da estrutura cristalina deve ser realizada logo após o término da eletrodeposição.

A presença dos tipos 2 e 3 de trincas é possível atribuir ao alívio de tensões. Estas trincas, observadas na secção transversal do depósito de cromo ao m.o., seccionam do substrato ao meio do depósito e do meio do depósito à superfície. Através da figura 60 observa-se que estas trincas estendem-se da superfície ao meio do depósito, em forma de cunha. Tal fato vem ao encontro dos estudos de Stareck e col. [38]. Portanto pode-se supor que, quando o depósito de cromo atinge determinada espessura, ocorre a formação de trincas. Estas seccionam o depósito do substrato até a superfície, onde o processo de

eletrodeposição prossegue. Ocorre então a selagem desta rede de trincas através da deposição do cromo em seu interior, tendo-se novamente uma superfície isenta de trincas. A medida que prossegue a eletrodeposição é novamente atingida uma espessura de camada tensionada, onde ocorre nova formação de trincas, as quais não precisam coincidir com as trincas já seladas. Esta suposição é compartilhada por Saiddington [33], Stareck e col. [38], que dizem existir uma espécie de trinca formada durante a eletrodeposição, e que serve de ponte de ligação para o processo continuar em seu próprio interior. A estas eles atribuem o alívio de tensão do depósito.

Ao analisar-se o gráfico de tensão x espessura do depósito de cromo (figura 13), verifica-se a presença de um único pico de tensão, para espessuras mínimas de depósito. Cleghon e West, citados por Saiddington [33], atribuem este pico ao deslocamento induzido do reticulado, pela rápida difusão do hidrogênio para fora da interface. Enquanto que Kushner, também citado por Saiddington [33], propõe que a tensão máxima é atingida quando todos os cristais se encontram formando um depósito coerente. Portanto observa-se que o aumento periódico da tensão, tendo como resultado a formação de trincas dos tipos 2 e 3, não é registrado no gráfico de tensão X espessura do depósito.

Saiddington e Hoey [41] dizem que quando a espessura do depósito ultrapassa determinado valor, uma rede de trincas desenvolve-se. Entretanto, esta rede de trincas não surge instantânea ou continuamente, mas sim em etapas relacionadas com intervalos de tempo definidos. Jones [1] utiliza o termo

microtrincas para designar as trincas que não se estendem do metal base até a superfície do depósito. Ele observou que o tempo entre o surgimento e a selagem de uma trinca varia entre 0,6 e 1,2 minutos. Sendo que a medida que a espessura do depósito aumenta, novas microtrincas surgem e são seladas. Este mecanismo explica porque estas trincas não se estendem do metal base até a superfície do depósito.

Com o auxílio da tabela 12 e das figuras 44 e 45 constata-se que a espessura de camada, para a qual é necessário o alívio de tensão pela formação de trincas, diminui com o aumento do valor de ripple. A figura 95 apresenta de forma esquemática o perfil do depósito de cromo, mostrando a espessura média de camada e as trincas dos tipos 2 e 3 para os ensaios A (baixo ripple) e I (elevado ripple). Ambos os ensaios foram realizados com a forma de onda de corrente elétrica (triangular assimétrica).

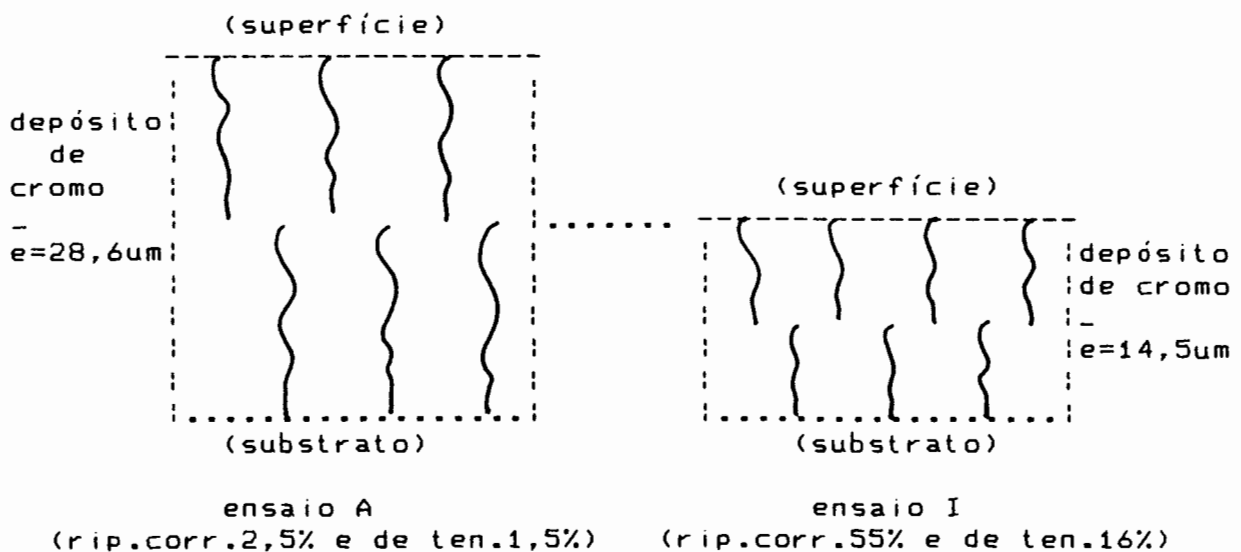


Figura 95 - Perfil do depósito de cromo mostrando a espessura média da camada e as trincas dos tipos 2 e 3 para os ensaios A (baixo ripple) e I (elevado ripple).

Ao analisar-se a figura 95 verifica-se que, embora o depósito obtido no ensaio I apresente aproximadamente a metade da espessura do obtido no ensaio A, há a presença das trincas dos tipos 2 e 3. Como a estas trincas é atribuído o alívio de tensão, então é possível dizer que o aumento do valor de ripple gera camadas mais tensionadas; pois enquanto no ensaio A (baixo ripple) ocorreu alívio de tensão com uma espessura de camada de aproximadamente 14  $\mu\text{m}$ , no ensaio I (elevado ripple) este alívio ocorreu a aproximadamente 7  $\mu\text{m}$  de espessura de camada.

Como foi mencionado anteriormente, alguns depósitos apresentaram ausência total de trincas. Este fato foi observado nas regiões que sofreram descascamento do depósito de cromo, permanecendo aderido ao substrato uma camada com espessura igual ou inferior a 3  $\mu\text{m}$  (figuras 72, 73, 75 e 77). Pode-se realizar duas suposições para explicar este fato. A primeira é supor que o mecanismo que levou o depósito à ruptura e ao descascamento, tenha influenciado o mecanismo de trincamento do depósito. A segunda suposição é atribuir à reduzida espessura de camada (aderida ao substrato) a ausência de trincas. Assim esta camada não apresenta tensão suficiente para que seja necessário o alívio (trincas do tipo 2 e 3). E também não ocorrem as trincas do tipo 1, pela contração do volume do depósito, decorrente da decomposição do hidreto de cromo em cromo ccc. Esta segunda suposição, para explicar a ausência de trincas nas regiões onde houve descascamento, não concorda com as observações de Saiddington e Hoey [41]. Segundo estes autores para o banho

convencional de cromo, operado a  $22 \text{ A/dm}^2$  e  $45^\circ \text{ C}$ , ocorre a formação de trincas quando a espessura do depósito atinge  $0,75 \mu\text{m}$

Também não observou-se a presença de trincas para o depósito obtido no ensaio J (figuras 55 e 59). Deve-se salientar que este depósito foi realizado com uma forma de onda de corrente elétrica proveniente de retificação bifásica (ripple de corr. 75% e de tensão 35%) a qual atinge o valor nulo periodicamente (figura 36a). Para explicar a inexistência do tipo 1 de trinca é possível supor que a decomposição do hidreto de cromo hcc ocorra periodicamente, cada vez que a corrente elétrica atinge o valor nulo. Portanto não há a necessidade de contração posterior do volume do depósito. Quanto a ausência dos tipos 2 e 3 de trincas, é coerente supor que não ocorra formação de um depósito tensionado e portanto não haja alívio de tensão pela formação destas trincas. Esta consideração é baseada no fato que cada vez que a corrente elétrica atinge o valor nulo ocorre nova nucleação gerando um depósito sem tensões e de pequenos grãos. Faust e col.[19] obtiveram depósitos sem trincas e sem tensões em seus estudos com corrente pulsante. Eles atribuem este resultado a decomposição do hidreto de cromo hcc que ocorre no tempo em que a corrente é nula ( $t_{\text{desl}}$ ). Saiddington e Hoey [41] observaram que o uso controlado da interrupção da corrente elétrica reduz ou elimina a formação de trincas. Puipe e Ibl [46] salientam que o  $t_{\text{desl}}$  não é um tempo inerte, do ponto de vista da cristalização, ocorrendo fenômenos de adsorção e dessorção. Eles observaram o refino de grãos, em alguns metais, quando a corrente elétrica é pulsada até o valor nulo. Sugerem que tal fato ocorre devido ao



bloqueio dos locais de crescimento do grão já nucleado, por espécies adsorvidas, causando uma nova nucleação.

Portanto observou-se que as trincas nos depósitos de cromo são intragranulares e perpendiculares a superfície. Estas trincas parecem não sofrer influência significativa do valor de ripple, entretanto o uso da forma de onda proveniente de retificação bifásica gera depósitos isentos de trincas. Constatou-se a presença de três tipos de trincas que seccionam o depósito de cromo do seguinte modo: 1- do substrato à superfície, 2- do substrato ao meio do depósito, 3- do meio do depósito à superfície. Foi suposto que o tipo 1 de trinca é devido a contração do volume do depósito, causado pela reação espontânea de decomposição do cromo hcc em cromo ccc e H<sub>2</sub>. Portanto o cromo teria sido depositado inicialmente na estrutura cristalina hcc. Os tipos 2 e 3 de trincas foram atribuídos ao alívio de tensão dos depósitos. Também verificou-se o surgimento das trincas dos tipos 2 e 3 em menor espessura de camada, quando o valor de ripple aumenta. Portanto presume-se que o aumento do valor de ripple aumenta a tensão da camada eletrodepositada. Não observou-se a presença de trincas, nos depósitos que sofreram descascamento, quando permaneceu aderido ao substrato uma camada de reduzida espessura ( $e < 3 \text{ um}$ ).

#### 4.8 RUPTURA E DESCASCAMENTO DOS DEPÓSITOS NOS ENSAIOS COM VARIACÕES NAS CONDIÇÕES INICIAIS

A tabela 15 apresenta os resultados dos ensaios com variações nas condições iniciais. Observa-se que ocorreram problemas de aderência nos depósitos de cromo obtidos com estes ensaios, apresentando significativa influência do substrato.

Ao analisar-se estes resultados, deve-se ter presente a ocorrência de duas condições aplicadas ora individualmente, ora simultaneamente:

- 1- aplicação do sobre-flash ( $240 \text{ A/dm}^2$ ), nos primeiros 3s do processo, ensaio O;
- 2- ausência do tempo de repouso do CP no interior do banho, antes do início do processo, ensaio P;
- 3- condições 1 e 2 aplicadas simultaneamente, ensaio Q.

A fim de buscar uma explicação para a ruptura dos depósitos de cromo considerou-se a hipótese da presença de um filme de óxido sobre a superfície do CP. Sabe-se que a ocorrência de um filme de óxido pode causar a não aderência de um eletrodepósito em uma superfície metálica. Nos ensaios O e Q (ensaios com sobre-flash - tabela 11), supôs-se que o brusco e elevado borbulhamento de hidrogênio devido a aplicação do sobre-flash ( $240 \text{ A/dm}^2$ ), possa ter gerado uma elevação muito rápida de pH no católito, que propiciaria a formação de um hidróxido de cromo. Este hidróxido não permitiria a aderência do cromo

metálico, formado posteriormente. Após a retirada do CP do banho e secagem, o hidróxido de cromo sofreria decomposição, formando assim um óxido de cromo. Esta hipótese foi pesquisada através de duas técnicas: 1- análise por difração de raios X e 2- medições do potencial do CP (E<sub>CP</sub>).

Através da técnica de difração de raios X, na geometria DN (feixe com ângulo de incidência normal sobre o CP), não foi possível identificar a presença do cromo metálico (figuras 86 e 88 e tabela 17), pois os picos observados nestes difratogramas, podem ser atribuídos a sobreposições dos picos do cromo com os do níquel (substrato) e do ferro (elemento majoritário do metal base, aço). Nesta geometria (DN) de difração de raios X, devido a elevada profundidade de penetração do feixe incidente, não foi possível observar o depósito de cromo metálico na superfície do material, uma vez que a intensidade do sinal é proporcional a quantidade de material existente na amostra. Sendo extremamente reduzida a espessura da camada de cromo metálico esperada ( $e < 0,1 \mu\text{m}$ ), a sua presença pode ser mascarada pela maior quantidade dos elementos constituintes do substrato. Desta forma realizou-se então uma análise de difração de raios X, na geometria DFR (feixe com ângulo de incidência rasante à superfície do CP), pois a profundidade de penetração do feixe incidente depende do ângulo em que o feixe é fixado em relação ao plano da amostra. Para um ângulo de  $5^\circ$ , a profundidade de penetração típica para amostras de ferro é da ordem de  $0,1 \mu\text{m}$  [72,73]. (Os metais ferro, níquel e cromo se comportam de maneira semelhante frente a difração de raios X). Através da

análise do difratograma da figura 89 e da tabela 18, onde utilizou-se a geometria DFR, constatou-se a presença de cromo metálico de estrutura cristalina ccc, sobre o substrato. Também verificou-se, através da análise do difratograma da figura 90, que a aplicação do sobre-flash, imediatamente após a imersão do CP no banho, propicia a deposição do cromo metálico ccc. Nestes difratogramas não há evidências suficientes para indicar a presença de algum óxido de cromo, pois não há os picos de maior intensidade, característicos destes óxidos.

Também buscou-se a constatação da presença de óxidos, através de medições do  $E_{CP}$  contra o eletrodo de referência tipo calomelano saturado ( $V_{ECS}$ ). Estes potenciais foram registrados em gráficos  $E_{CP}$  ( $V_{ECS}$ ) em função do tempo de ensaio. Presume-se que não ocorreu formação de filmes de óxidos passivantes ou outra estrutura distinta do cromo metálico ccc, nos ensaios onde os CP sofreram ruptura e descascamento do depósito. Esta suposição está baseada na concordância entre os potenciais registrados, no ensaio onde não ocorreu problemas de aderência, ensaio L (figura 64: CP n.3, região D,  $E_{CP} = -0,98 V$ ) e nos ensaios onde ocorreram ruptura dos depósitos, ensaio Q (figura 92: CP n.3, região D,  $E_{CP} = -0,98 V$ , e figura 93: CP n.4, região D,  $E_{CP} = -0,98 V$ ). O que se verifica são pequenas oscilações de potenciais (0,04 V) na região D, durante a execução dos ensaios que tiveram seus depósitos com ruptura e descascamento (figuras 92 e 93). Após a ocorrência destas oscilações de potenciais, retirado o CP do banho, verificou-se a presença de pequenas rupturas no depósito. É possível supor que estas pequenas variações do potencial

ocorrem no momento de cada ruptura do depósito já formado. Estima-se que o pequeno valor da oscilação de potencial seja devido ao fato que, a ruptura do depósito de cromo não chega a atingir o substrato. Portanto o novo potencial, após a ruptura, ainda é entre o eletrodo de referência e o cromo metálico. Isto explicaria a não influência do substrato na variação de potencial no momento da ruptura.

Vários pesquisadores argumentam sobre o surgimento de um óxido de cromo, proveniente da desidratação de um hidróxido de cromo. Hoare e col. [9,63] obtiveram depósitos de cromo brilhante, parcialmente encobertos com um filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  delgado, aderente e de coloração amarela. Eles concluíram que para elevadas taxas de deposição (9  $\mu\text{m}/\text{min}$ ), o hidróxido de cromo podia ser codepositado com o cromo metálico. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  surgia mediante a desidratação do  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , quando a amostra era removida do banho e secada (equação 14). De acordo com o mecanismo de deposição proposto pelos autores, o filme catódico, que age como produto intermediário, de onde o cromo é depositado, é um complexo hidratado de íons  $\text{HSO}_4^-$  ligados por pontes de hidrogênio ao dicromato-cromoso (equações 4 e 11 - item 1.10.7). Através de uma hidrólise catalítica, este filme é decomposto para formar hidróxido cromoso, que se complexa com íons  $\text{HSO}_4^-$  (equações 5 a 8 - item 1.10.7). O complexo bissulfato-cromoso pode então ser descarregado a cromo metálico com a transferência de dois elétrons, produzindo assim depósitos brilhantes de cromo (equação 9 - item 1.10.7). Quando a taxa de deposição é muito elevada, alguns destes hidróxidos podem ser codepositados com o cromo

metálico. Cohen, citado por Serota [42], também identificou um filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , porém foi no interior das trincas do depósito de cromo. Ele argumenta que o hidrogênio que sai da fenda da trinca causa elevação da concentração do íon hidróxido na trinca, resultando na formação e precipitação do hidróxido de cromo,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , o qual mediante aquecimento decompõe-se em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Snavely [48] cita as condições que propiciam a deposição do hidróxido de cromo. Serota [47], cita Snavely, quando diz que o pH do católito é que determina a estrutura cristalina resultante e a composição do depósito de cromo (figura 17). Assim para um pH próximo a 6 são encontrados somente hidróxidos de cromo. Snavely [48] argumenta que a agitação vigorosa do católito pela liberação do hidrogênio, possibilita o íon  $\text{Cr}^{+2}$  escapar para o seio da solução. Neste momento, este íon  $\text{Cr}^{+2}$  pode reagir com o íon  $\text{H}^+$  (de acordo com a equação 1), causando a elevação do pH da película catódica, e portanto, condições para que ocorra a deposição do hidróxido de cromo.

Após a não constatação da presença de óxidos, nos depósitos dos ensaios O e Q, foi suposto que a ruptura e descascamento dos depósitos poderiam ter sido causadas pela incompatibilidade cristalina entre duas estruturas distintas. Estas estruturas teriam sido depositadas uma nas condições operacionais do sobre-flash e flash, e a outra posteriormente. Entretanto esta hipótese foi de difícil verificação, pois sendo o segundo depósito não aderente sobre o primeiro, somente foi submetido a análise de estrutura cristalina o primeiro depósito

(aderido ao substrato). Como foi mencionado anteriormente, foi identificada a estrutura cristalina ccc para este primeiro depósito, através de difração de raios X (figuras 89).

Hume-Rotherg e Wyllie [32] realizaram um estudo da aparência visual e orientação cristalográfica dos eletrodepósitos de cromo, obtidos a partir do banho de cromo convencional entre as densidades de corrente 5 e 300 A/dm<sup>2</sup> e temperaturas do banho entre 12 e 85 C. Eles obtiveram um gráfico dividido em quatro zonas distintas:

- Zona I : depósito lascado, fosco, sem brilho e com orientação cristalográfica aleatória
- Zona II: depósito lustroso e com orientação cristalográfica preferencial, onde o plano (111) dos cristais tende a estar paralelo ao plano do depósito. (Serota [47] menciona a presença de hidreto de cromo hcc, nesta zona).
- Zona de transição: depósito brilhante e com poucos cristais orientados aleatoriamente. Aumenta o alinhamento do plano (111) dos cristais paralelos ao plano de depósito. (Serota [47] menciona a presença de um anidro de cromo muito instável, nesta zona).
- Zona III: depósito semi brilhante com redução da orientação cristalográfica;
- Zona IV: não ocorre deposição.

A figura 96 apresenta o gráfico da influência da densidade de corrente em função da temperatura do banho [32], na aparência visual do depósito de cromo.

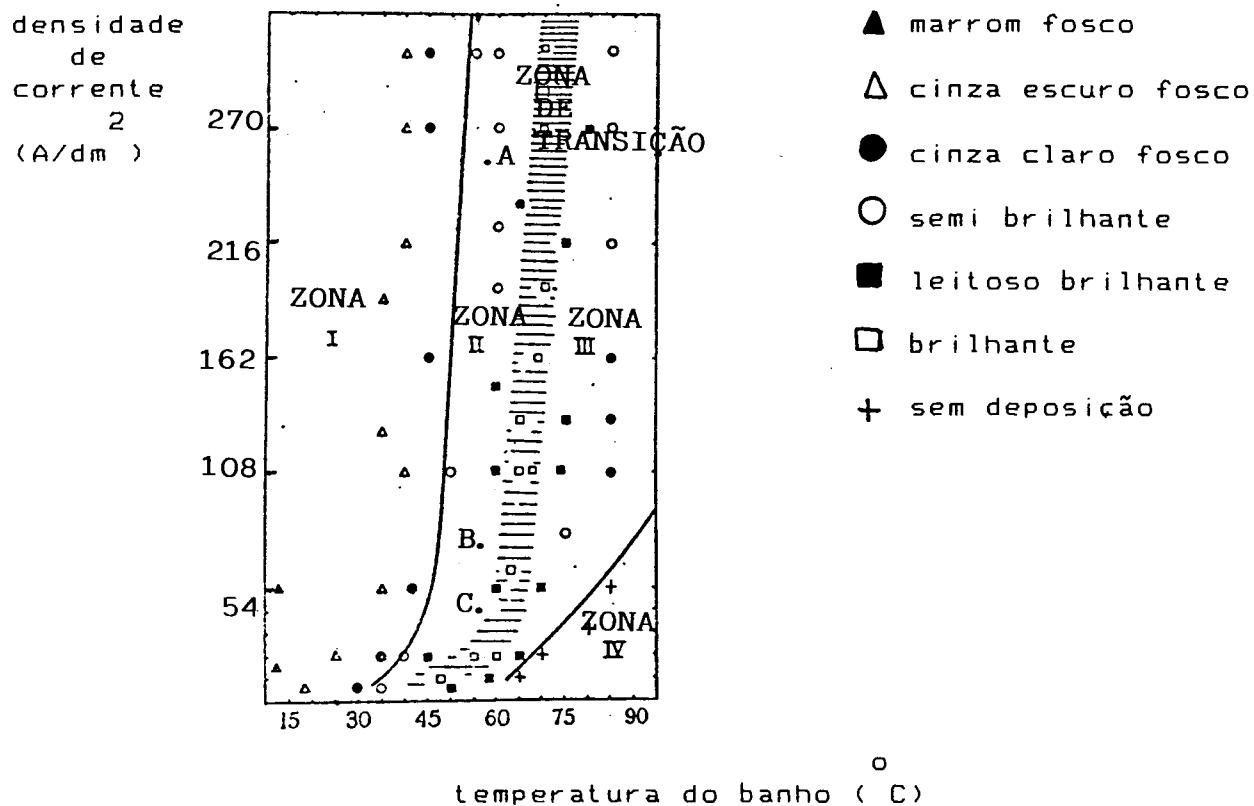


Figura 96 - Efeito da densidade de corrente e da temperatura do banho, na aparência visual dos eletrodepósitos de cromo [32].

Com o auxílio deste gráfico realizaram-se as seguintes suposições quanto a causa da ruptura e descascamento do depósito obtido nos ensaios O, Q e P:

- ensaio O e Q: O primeiro depósito teria sido obtido decorrente da aplicação do sobre-flash (240 A/dm<sup>2</sup> por 3 s), portanto no ponto A da zona II. O segundo depósito teria sido obtido em



decorrência da aplicação do flash ( $62 \text{ A/dm}^2$  por 60 s) e da densidade de corrente normal ( $40 \text{ A/dm}^2$  por 50 min). Portanto nos respectivos pontos B e C, na zona II. Baseados nestes dados, verifica-se que a hipótese considerada, de deposição do cromo em estruturas cristalinas distintas e incompatíveis, não foi confirmada.

- ensaio P: O primeiro depósito foi obtido decorrente da aplicação do flash, portanto no ponto B da zona II. O segundo depósito teria sido obtido em decorrência da aplicação da densidade de corrente normal. Portanto no ponto C da zona II. Neste caso, também não foi confirmada a hipótese de deposição do cromo em estruturas distintas e incompatíveis entre si.

A hipótese que a deposição do cromo metálico ccc, que permaneceu aderido ao substrato, tenha ocorrido durante o sobre-flash e flash foi inviabilizada ao constatar-se que as espessuras nestas camadas de cromo, variam de 0,6 a 8 um (às vezes em um mesmo CP descascado). Embora a velocidade de deposição não siga uma lei linear em relação a densidade de corrente aplicada, a partir dos valores fornecidos por Dubpernell [2], é possível obter 6,0 um/min de velocidade de deposição para a densidade de corrente de  $240 \text{ A/dm}^2$  (55 C) e 0,8 um/min para  $62 \text{ A/dm}^2$  (55 C). Portanto, utilizando os valores destas extrapolações, obtém-se que no sobre-flash ( $240 \text{ A/dm}^2$  por 3 s) deposita-se 0,3 um, e no flash ( $62 \text{ A/dm}^2$  por 60s), 0,8 um. Mesmo desconhecendo o momento em que ocorreu a deposição do cromo que permaneceu aderido ao substrato estima-se que, após esta deposição, prossiga a

formação de cromo metálico. Entretanto, ele não adere ao cromo já depositado, sofrendo ruptura e descascamento ainda durante o processo (pela ação da liberação do gás hidrogênio na superfície do CP) ou então após o seu término, quando o CP é lavado em água corrente.

A fim de explicar a ruptura e o descascamento dos depósitos obtidos nos ensaios P e Q (ensaios sem tempo de repouso do CP - tabela 11), supôs-se que durante o tempo em que o CP permanecia em repouso, no interior do banho, antes do início do processo, poderia ocorrer uma ação significativa do banho na superfície do CP, removendo ou formando algum filme. Sendo que este fato seria responsável pela aderência do depósito. Assim nos ensaios onde não houve este tempo de estabilização (ensaios P e Q), pois a corrente elétrica foi acionada imediatamente após a imersão do CP, a ação do banho sobre a superfície deste CP não teria ocorrido, ocasionando a ruptura e o descascamento do depósito posteriormente formado. A hipótese exposta anteriormente foi inviabilizada, através da constatação da permanência de uma película de cromo metálico ccc aderido ao substrato, após o descascamento (difratograma 89 e tabela 18), como foi anteriormente mencionado. Entretanto com a finalidade de verificar o comportamento do substrato, do instante de sua imersão até a estabilização do seu potencial ( $E_{cor}$ ), foram executadas medições de potenciais contra o eletrodo de referência tipo calomelano saturado ( $V_{ECS}$ ). A figura 91 mostra o comportamento do potencial do substrato de Ni sulfamato, quando em contato com o banho de cromo. Através da análise desta figura,

verifica-se que o  $E_{CP}$  obedece uma lei exponencial de estabilização até atingir o  $E_{cor}$ . Todos os outros substratos apresentaram curvas semelhantes, variando apenas o valor do potencial de estabilização ( $E_{cor}$ ), os quais encontram-se na tabela 19. Analisando-se a tabela 19, verifica-se que a ordem crescente de atividade dos  $E_{cor}$  dos substratos, não é a que ocorre comumente, pois no banho de cromo os substratos de níquel (Ni sulfamato e Ni Watts) são mais ativos que os de aço (ABNT 1010 e ABNT 301).

Pode-se fazer duas suposições a fim de compreender esta inversão na ordem de atividade dos potenciais dos substratos. A primeira delas é supor que no eletrólito do banho ( $CrO_3 : H_2SO_4$ ) ocorre a passivação da superfície do aço, tornando seu potencial menos ativo. A segunda suposição é que o substrato de níquel torna-se mais ativo devido as características de tensão do seu eletrodepósito, uma vez que o  $E_{cor}$  obtido para o níquel eletrolítico foi de 1,01 V.

Ao analisar-se a tabela 15, observa-se que a ruptura nos eletrodepósitos de cromo culmina com o descascamento total destes, e que a influência do substrato é significativa. Para um mesmo ensaio, a acentuação do efeito de ruptura no depósito seguiu a mesma ordem de atividade crescente dos  $E_{cor}$  dos substratos, ou seja, 1- aço ABNT 1010 (CP n.1), 2- aço ABNT 301 (CP n.2), 3- Ni sulfamato (CP n.3 e 5), 4- Ni Watts (CP n.4).

Através dos resultados encontrados na tabela 15, para os CP n. 3 e 5, onde o Ni sulfamato foi depositado sobre aço e

cobre respectivamente, constata-se que não há influência do metal base, quanto ao problema de ruptura e descascamento do depósito, pois os resultados foram idênticos com os dois CP. Também constatou-se que o problema de não aderência ocorre entre as camadas cromo/cromo, pois a película que permaneceu aderida ao substrato é cromo metálico ccc, como já foi mencionado. Estes resultados não concordam com os estudos de Hoare e col. [36]. Estes autores observaram experimentalmente que, o descascamento do depósito de cromo ocorre entre o substrato de níquel e a camada de cromo. Em seu mecanismo os autores mencionam que, durante o processo de eletrodeposição de cromo sobre o níquel, o hidrogênio atômico gerado difunde através da camada de níquel. Se esta camada de níquel estiver sobre um substrato de cobre (no qual o hidrogênio atômico não difunde) ao invés de substrato de ferro (no qual o hidrogênio atômico difunde rapidamente), os átomos de hidrogênio alcançarão a interface níquel/cobre. Assim, com o contínuo processo de eletrodeposição, a camada de níquel fica supersaturada com o hidrogênio atômico, ocorrendo nucleação em centros localizados na superfície da camada de níquel logo abaixo do cromo depositado. Estes átomos de hidrogênio combinam e formam moléculas de hidrogênio que são liberadas com energia próxima de um explosivo. Tal fato ocasiona a separação das camadas de níquel e cromo. Os autores concluem que acima de  $250 \frac{A}{dm^2}$  a camada de níquel começa a supersaturar tão rapidamente com o hidrogênio difundido, que não é possível obter um depósito de cromo sobre um substrato de cobre níquelado, sem que ocorra desfoliações. Segundo este raciocínio, o efeito de ruptura e descascamento, ou seja, não aderência, deveria ter ocorrido entre

o substrato de níquel e o depósito de cromo, e ter sido muito maior no CP n.5 do que no CP n.3, devido a não difusão do hidrogênio atômico no metal base de cobre. Isto não foi observado.

Através da observação da figura 65, constata-se que a ruptura e o descascamento dos depósitos, têm maior incidência nas bordas dos CP. Tal fato pode estar relacionado a má distribuição da corrente elétrica, pois o contato elétrico, foi realizado através de um fio de cobre no centro do CP. Também pode ser atribuído ao bloqueio físico que as bordas do suporte fazem à liberação do gás hidrogênio.

Portanto a fim de buscar uma explicação para o fenômeno de ruptura e descascamento nos depósitos de cromo, obtidos nos ensaios O, P e Q, primeiramente considerou-se a hipótese da presença de um filme de óxido passivante na superfície do CP. Esta suposição não foi confirmada através de análises por difração de raios X e de medições do  $E_{CP}$ . Entretanto estas duas técnicas de análise somadas à medição de espessura do depósito, permitiram verificar que a ruptura nos depósitos, ocorreu entre duas camadas de cromo e não entre o substrato e o cromo depositado, como argumentam alguns autores.

Desconsiderada a primeira hipótese, do filme passivante de óxido, e verificado que a ruptura ocorreu entre camadas cromo/cromo, fez-se a suposição que o cromo poderia ter-se

depositado em duas estruturas cristalinas distintas e incompatíveis. Sendo que cada uma destas estruturas teria sido depositada em função das variações nas condições operacionais existentes em cada um dos ensaios. Esta segunda hipótese não pode ser confirmada, pois foi verificada a estrutura cristalina somente do depósito que permaneceu aderido ao substrato. Entretanto, com o auxílio do gráfico densidade de corrente em função da temperatura do banho, figura 96, chegou-se a conclusão que esta segunda hipótese tem pouca possibilidade de estar retratando a realidade.

Também foi constatado que o substrato apresenta influência significativa no fenômeno de ruptura e descascamento do depósito. Baseados nesta observação pesquisou-se a ocorrência de uma interação mais significativa, por parte do banho na superfície do substrato, nos momentos que antecedem a eletrodeposição. Considerou-se a hipótese que o banho poderia remover ou formar um filme na superfície do substrato, no tempo em que o CP permanecia imerso antes do início do processo. Esta hipótese não foi confirmada, pois através da medição do potencial do substrato, constatou-se que ocorre uma estabilização exponencial deste potencial até atingir o  $E_{cor}$ . Entretanto confirmou-se a importância do substrato, ao verificar-se que substratos com  $E_{cor}$  mais ativos provocam maior efeito de ruptura e descascamento no depósito de cromo.

## 4.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 4.9.1 METAS ALCANÇADAS

O objetivo principal do presente trabalho, estudar o problema de não aderência entre os eletrodepósitos de cromo e de níquel, foi alcançado. Foi possível verificar que o valor de ripple e a forma de onda da corrente elétrica aplicada, não causam problemas de aderência nos depósitos de cromo. Obteve-se o descascamento do depósito de cromo, associando duas condições operacionais: 1- aplicação do sobre-flash ( $240 \text{ A/dm}^2$  por 3 s), 2- início do processo imediatamente após a imersão do CP no banho

Os objetivos secundários foram também alcançados, pois conseguiu-se detectar influências do ripple e da forma de onda da corrente elétrica aplicada na estrutura dos depósitos de cromo.

### 4.9.2 MECANISMOS

Apesar da literatura citar o fenômeno de descascamento e laminação [22,24,26,36], não se pôde chegar a uma explicação convincente para esta ocorrência, no presente caso. Hoare e col. [36], em seus estudos de eletrodeposição de cromo sobre tubos de cobre níquelados, dizem que a ruptura ocorre na interface níquel/cromo e que é devido ao escape do gás hidrogênio. Este  $\text{H}_2$  seria formado no interior da camada de níquel pela supersaturação de hidrogênio atômico. Em outro estudo, sobre eletrodeposição de

cromo à alta velocidade, estes autores citam a codeposição de hidróxido de cromo. Cambria [16] e Guernsey [26] salientam a importância da forma de onda da corrente elétrica nos depósitos laminados e sem coesão. Snavely [48] e Cohen, citado por Serota [42], mencionam a codeposição de hidróxido de cromo, sob determinadas condições. Embora estes autores não tenham atribuído ao óxido de cromo, a causa da ruptura nos depósitos, eles mencionam que este composto pode ser formado mediante decomposição do hidróxido de cromo codepositado.

Contudo, fatos importantes puderam ser estabelecidos no presente trabalho. Constatou-se que o descascamento ocorre na interface cromo/cromo, que o substrato exerce influência significativa neste fenômeno, e que as condições iniciais do processo de eletrodeposição são decisivas para assegurar uma boa aderência do depósito de cromo.



## V. CONCLUSÕES

Para a composição de banho e condições operacionais utilizadas nos experimentos deste trabalho, chegou-se as seguintes conclusões:

- 1- O brilho não apresenta relação definida com o valor de ripple.
- 2- O brilho apresenta redução acentuada quando utiliza-se a forma de onda de corrente elétrica pulsante, proveniente de retificação bifásica.
- 3- O cromo depositado estabiliza-se na estrutura cristalina ccc, independente do valor de ripple e da forma de onda utilizada.
- 4- Ocorre orientação preferencial, na estrutura cristalina ccc do cromo, quando o depósito é obtido com a forma de onda de corrente elétrica não pulsante, proveniente de retificação trifásica em equilíbrio.
- 5- Ocorre orientação aleatória, na estrutura cristalina ccc do cromo, quando o depósito é obtido com a forma de onda de corrente elétrica pulsante, proveniente de retificação bifásica.
- 6- A rugosidade não apresenta influência do valor de ripple e da forma de onda utilizada.

7- O valor de ripple influencia diferentemente a corrente eficaz de cada forma de onda, podendo aumentá-la ou diminuí-la.

8- O aumento do valor de ripple diminui a corrente eficaz da forma de onda de corrente elétrica não pulsante triangular assimétrica.

9- O tamanho de grão não apresenta relação definida com o valor de ripple.

10- O tamanho de grão diminui acentuadamente quando utiliza-se a forma de onda de corrente elétrica pulsante, proveniente de retificação bifásica.

11- As trincas intragranulares estão presentes nos depósitos de cromo, independentemente do valor de ripple e da forma de onda de corrente elétrica não pulsante utilizada.

12- Ocorrem três tipos distintos de trincas que seccionam o depósito de cromo: 1- do substrato à superfície, 2- do substrato ao meio do depósito e 3- do meio do depósito à superfície.

13- Ocorre a tendência do aumento do número de trincas do tipo 1 em relação ao número de trincas dos tipos 2 e 3, quando eleva-se o valor de ripple utilizando-se a forma de onda de corrente elétrica não pulsante triangular assimétrica.

14- Ocorre a presença de trincas dos tipos 2 e 3 numa menor espessura de camada quando o valor de ripple aumenta para forma de onda de corrente elétrica não pulsante triangular assimétrica.

15- Não ocorrem trincas em depósitos obtidos com a forma de onda de corrente elétrica pulsante, proveniente de retificação bifásica;

16- A aderência do depósito é influenciada pelo substrato e condições operacionais do início do processo, tais como, densidade de corrente e tempo de permanência do corpo de prova no banho antes do início do ensaio.

17- A aplicação do sobre-flash ( $240 \text{ A/dm}^2$  por 3s) imediatamente após a imersão do corpo de prova no interior do banho, propicia a deposição do cromo, que estabiliza-se na estrutura cristalina ccc, sobre o substrato de níquel (eletrodepositado do banho de sulfamato).

18- A ruptura nos depósitos ocorre entre as camadas cromo/cromo;

19- Não há a presença de trincas nos depósitos que sofreram descascamento, quando a camada que permaneceu aderida ao substrato apresenta reduzida espessura ( $e < 3 \text{ um}$ ).

## VI. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1- Verificar a influência da área de contato elétrico, entre o corpo de prova e o circuito elétrico, na ruptura dos depósitos de cromo;

2- Verificar a influência das tensões nos substratos eletrodepositados, na ruptura dos depósitos de cromo;

3- Verificar a influência da forma de onda da corrente elétrica, na ruptura dos depósitos de cromo, nas condições operacionais que provocam este fenômeno;

4- Verificar a influência da temperatura do banho na ruptura dos depósitos de cromo;

5- Verificar a influência do movimento relativo solução eletrolítica/corpo de prova na ruptura dos depósitos de cromo;

## ANEXO A

### DEFINIÇÕES DE TENSÃO E CORRENTE

Tensão nominal - é o valor de tensão sem carga.

Tensão máxima - é a tensão de pico [13,74].

Tensão e corrente eficazes - é a tensão ou corrente que realiza trabalho, ou dissipa energia. É a tensão ou corrente de trabalho [13]. São os valores de tensão ou corrente alternada, para os quais se obtém os mesmos resultados se o circuito fosse de tensão constante ou corrente contínua [74]. É o valor de tensão ou corrente constante que, no mesmo intervalo de tempo, produz a mesma dissipação de calor em uma resistência R. Este valor é conhecido como valor médio quadrático  $V_{rms}$  ou  $I_{rms}$  ("root mean square") [14].

$$V_{rms} = \left( \frac{1}{T} \int_{t_0}^T v^2(t) dt \right)^{1/2}$$

$$I_{rms} = \left( \frac{1}{T} \int_{t_0}^T v^2(t) dt \right)^{1/2}, \text{ para senóide: } i = I_{máx} \cdot \text{sen} \omega t,$$

então:

$$I_{rms} = I_{máx} / \sqrt{2}$$

Tensão média ou corrente média - é a média do valor da função.

$$\bar{V} = \frac{1}{T} \int_{t_0-T}^{t_0} v(t) dt \quad ; \quad \bar{I} = \frac{1}{T} \int_0^T v(t) dt$$

ANEXO B

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS BANHOS DE NÍQUEL

TABELA 20 - Condições operacionais do banho níquel sulfamato

Composição da solução	Temperatura	Densidade de Corrente	pH	Ânodo	Cátodo
níquel sulfamato 327 g/l	49 a 54 °C	20 a 80 A/dm <sup>2</sup>	4,0	níquel	CP
níquel metálico 76,5 g/l					
ácido bórico 30,0 g/l					

TABELA 21 - Condições operacionais do banho de níquel Watts

Composição da solução	Temperatura	Densidade de Corrente	pH	Ânodo	Cátodo
sulfato de níquel 250 g/l	49 a 50 °C	2,2 A/dm <sup>2</sup>	4,6-4,8	níquel	CP
cloreto de níquel 50 g/l					
ácido bórico 45 g/l					

Observação: antes da eletrodeposição do níquel, a partir do banho de Watts, foi eletrodepositado cobre metálico (com espessura inferior a 1 um) sobre o CP.

## ANEXO C

### PREPARO E ANÁLISE DE SOLUÇÕES

#### I. Solução de ativação anódica (tabelas 6 e 7):

- no preparo da solução foi usada água deionizada e reagentes de pureza comercial;
- o volume usado de solução foi de 200 ml;
- esta solução foi trocada a cada três ativações;
- mediante análise química por espectrofotometria, constatou-se que em cada ativação dos CP com revestimento de níquel sulfamato (tabela 6) ocorria a dissolução de 0,04 g de níquel. Este valor foi confirmado por diferença de peso do CP antes e após a ativação; assim, este processo de ativação anódica removia em média 1% do depósito de níquel sulfamato.

#### II. Solução do banho de cromo convencional diluído (tabela 8):

- no preparo da solução foi usada água deionizada, ácido crômico comercial e ácido sulfúrico de pureza analítica;
- o bom desempenho do banho foi confirmado através de ensaio em célula de Hull, onde um painel de latão foi submetido por 3 minutos a aplicação de 5 A. O depósito obtido apresentava brilho, boa cobertura, boa penetração, sem manchas escuras ou iridiscentes e sem pites.

- os constituintes químicos do banho foram analisados, a cada preparo de solução, da seguinte forma:

1. íon Cr<sup>+6</sup> : análise química por titulometria com solução padrão de tiosulfato [75].

2. íon Cr<sup>+3</sup> : análise por titulometria com solução padrão de tiosulfato [75]. A fim de garantir a presença de uma quantidade mínima de Cr<sup>+3</sup>, desde o início do funcionamento do banho, é recomendado a adição de agentes redutores, como ácido cítrico [76], ou açúcar [77] ou eletrólise do banho por 5 Ah/l [11]. Na indústria é utilizado etanol (1ml/litro) como agente redutor. Fez-se a opção deste último procedimento, após a constatação de que este produzia o mesmo efeito da eletrólise do banho por 5 Ah/l. Após a adição do álcool etílico, esperou-se 24 horas para que o equilíbrio, Cr<sup>+6</sup> + 3e<sup>-</sup> ↔ Cr<sup>+3</sup>, fosse atingido.

3. íon SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, análise química por turbidimetria, através da adaptação das técnicas das bibliografias [75] e [78]. A técnica usada é apresentada a seguir:

princípio: o íon sulfato é precipitado em meio ácido (HCl) com cloreto de bário, de maneira a formar cristais de sulfato de bário de tamanho uniforme. A absorvância da suspensão de sulfato de bário é medida no espectrofotômetro e a concentração do íon sulfato é determinada através da equação da curva padrão previamente feita.



**interferência:** o cromato presente deve ser reduzido a íon cromo trivalente por uma mistura de álcool isopropílico-ácido acético-ácido clorídrico. Isto porque formar-se-á cromato juntamente com o sulfato.

**aparcelbagem:** espectrofotômetro ajustado a 420 nm, com dispositivo para cubeta de 1,0 cm; agitador magnético.

**reagentes:**

- reagente redutor: ácido acético : álcool isopropílico : ácido clorídrico conc. (50 : 30 : 20)

- reagente condicionador: misturar 50 ml de glicerol com solução contendo 30 ml de HCl conc., 300 ml de água destilada, 100 ml de álcool etílico (95 %) e 75 g de cloreto de sódio.

- cristais de cloreto de bário.

**procedimento:**

- redução do banho: pipetar uma alíquota de 5 ml do banho, para um becker de 100 ml. Adicionar 25 ml do reagente redutor e esperar alguns minutos até que haja completa redução do cromo. Às vezes se faz necessário um breve aquecimento. A solução torna-se verde. Após o banho reduzido ter esfriado, transfere-se para um balão de 50 ml, completando-se até a marca com água destilada. Homogenizar (pode haver a formação de fases, que deverá desaparecer com a homogenização).

- prova em branco: retira-se uma alíquota de 25 ml, do banho reduzido, para um balão de 100 ml e completa-se com água destilada até a marca. Após, adiciona-se 5 ml do reagente condicionador, e homogeniza-se em um copo de becker com ajuda de agitador magnético.

- preparo da amostra: procede-se da mesma forma que na prova em branco.

- execução final: zera-se o espectrofotômetro com a solução do branco, já homogenizado. Estando a amostra sob agitação, adicionam-se alguns cristais de cloreto de bário, com uma espátula, e cronométra-se 2 minutos para a primeira leitura. Enquanto esta é feita, o restante da amostra continua sob agitação. São feitas no mínimo 3 leituras, sendo que cada uma delas, com novo recolhimento da amostra do becker sob agitação. Entre uma leitura e outra, é feita nova zeragem com a solução do branco.

- cálculo: faz-se a média aritmética das absorbâncias (A) obtidas nas 3 ou mais leituras, e aplica-se a seguinte equação, obtida mediante calibração:

$$S_0^{2-} \text{ (g/l)} = 23,597148 A + 0,14420217$$

4

## ANEXO D

### ANODOS

Ânodos insolúveis de chumbo-antimônio (Pb-Sb 6%) ou chumbo-estanho (Pb-Sn 7%) são comumente usados no banho convencional de cromo, para minimizar a geração de cromo trivalente e facilitar sua reoxidação à cromo hexavalente [2,24,79]. O filme de peróxido de chumbo ( $PbO_2$ ), de coloração marrom, que se forma nestes ânodos durante o processo, catalisa esta reoxidação [79]. O balanço correto é mantido através de um ânodo com área grande, garantindo assim a quantidade de aproximadamente 6,5 g/l de cromo trivalente por litro de banho [80]. Para que o eletrodepósito de cromo tenha uniformidade de espessura recomenda-se que o ânodo e o cátodo sejam mantidos em distâncias pequenas de 1 a 5 cm [68,81].

Devido a tendência dos ânodos recobertos com  $PbO_2$  à passivação (mediante formação de compostos insolúveis de chumbo,  $PbCrO_4$  [2]), submeteu-se o ânodo à limpeza química ( $HNO_3$  50%) e mecânica (esponja de aço).

## ANEXO E

### AVALIAÇÃO DA RUGOSIDADE MÉDIA E PREPARO DOS CORPOS DE PROVA PARA MICROGRAFIA

#### I. Avaliação da rugosidade média (Ra)

As leituras de rugosidade média nos CP foram realizadas em 3 regiões, como mostra a figura 97, sendo o comprimento de amostragem 15 mm. A média das leituras nas 3 regiões foi usada para determinar a rugosidade média.

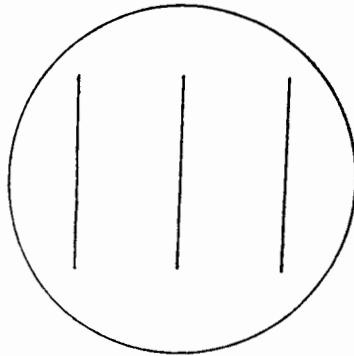


Figura 97 - Regiões do CP em que foram feitas as medidas de rugosidade.

#### II. Preparo dos CP para a análise micrográfica:

Os CP foram embutidos em resina translúcida de poliéster e seccionados na região central (região de maior diâmetro). Foram então lixados, em lixa d'água, polidos até alumina 3 um e atacados com água régia (20 ml H<sub>2</sub>O, 20 ml HNO<sub>3</sub> e 60 ml HCl).

## ANEXO F

### DIFRAÇÃO DE RAIOS X

#### PRINCÍPIOS GERAIS DOS MÉTODOS DE RAIOS X

Os raios X são o tipo de radiação eletromagnética de curto comprimento de onda, que abrange a faixa de cerca de 0,1 a 25 Å. As aplicações analíticas, nesta faixa espectral, compreendem métodos de emissão, absorção e difração [82].

#### DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Este método baseia-se na interação da radiação de raios X com os elétrons da matéria a ser analisada. Esta radiação é difratada por cristais, cujos espaçamentos reticulares são da mesma ordem de grandeza que os comprimentos de onda dos raios X. A estrutura tridimensional dos cristais atua como uma série de redes planas sobrepostas. Quando um feixe de raios X atravessa sucessivos planos de átomos em um cristal, os átomos alcançados pela radiação incidente são convertidos em centros de espalhamento em todas as direções, ocorrendo, como resultado, o fenômeno da interferência com a difração dos feixes reforçados em certas direções. A figura 98 ilustra a difração de raios X por um cristal [82].

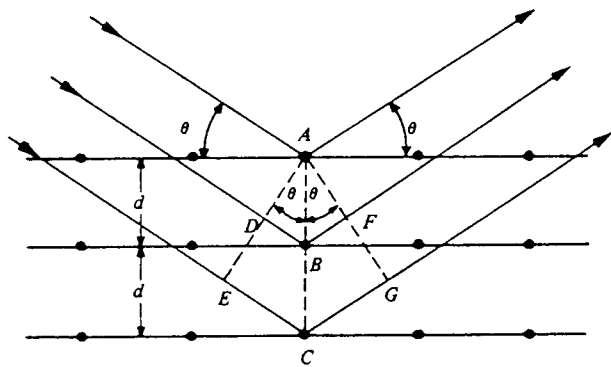


Figura 98 - Difração de raios X por um cristal

A figura 98 mostra um estreito feixe de radiação alcançar a superfície de um cristal a um ângulo  $\theta$ . Os átomos localizados nos pontos A, B e C atuam como centros de espalhamento. Quando:

$$\overline{DB} + \overline{BF} = n\lambda, \quad \text{onde :}$$

"n" é um número inteiro, então a radiação espalhada estará em fase sobre a linha  $\overline{AFG}$ .

" $\lambda$ " é o comprimento de onda (em  $\overset{o}{A}$ ) da radiação incidente.

Deste modo o cristal difrata a radiação X. Porém a geometria mostra que :  $\overline{DB} = \overline{BF} = d \text{ sen}\theta$ , onde "d" é a distância entre os planos no cristal. Portanto a condição de interferência positiva é dada por:  $n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$  (LEI DE BRAGG). Em conclusão, para a radiação X ser difratada pelo cristal, é preciso que o ângulo de incidência obedeça à condição especificada por:  $\text{sen}\theta = n\lambda / 2d$ . A qualquer outro ângulo, há interferência destrutiva [82,83].

A Difração de Raios X pode ser utilizada como técnica analítica de identificação de cristais, pelo fato da existência de famílias de planos cristalográficos (hkl), cuja distância interplanar é característica para cada material [83].

#### ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL

Em um agregado policristalino ideal, cada grão tem uma orientação cristalográfica diferente da de seus vizinhos. No entanto tais agregados policristalinos idealmente aleatórios são raros tanto na natureza quanto comercialmente. O que existe normalmente é uma tendência dos grãos a agrupar-se ou orientar-se preferencialmente em certa direção, em maior grau ou menor. Agregados deste tipo, nos quais a distribuição de orientações não é aleatória, são ditos terem "orientação preferencial" ou "textura" [83].

Existem muitos exemplos de processos que levam à orientação preferencial, dentre eles a eletrodeposição. É importante ressaltar que orientações preferenciais são condições cristalográficas, ou seja, orientações de planos cristalinos, e não dependem da forma do grão. Portanto não é possível determinar através de microscópio se uma amostra está ou não orientada preferencialmente. Estas informações podem ser obtidas simplesmente comparando as intensidades das linhas de difração calculadas (picos do difratograma da amostra) com os dados do padrão tabelado para a substância em questão. Isto porque o padrão encontrava-se com os grãos aleatoriamente orientados

quando foi obtido o seu difratograma. Qualquer diferença radical entre estas intensidades é uma evidência imediata de orientação preferencial. Em casos de elevado grau de orientação preferencial, pode ocorrer a ausência de alguns picos característicos da amostra analisada. Isto deve-se a extrema dependência da orientação relativa amostra/detector, indicando que para um determinado ângulo de feixe incidente de raios X, ocorre a difração somente nos planos que encontram-se orientados naquela direção, os demais planos embora presentes, não difratam o feixe incidente no ângulo do detector [83].

#### TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X UTILIZADAS NESTE TRABALHO

Difração de Raios X com Geometria Normal (DN): utiliza um ângulo variável de incidência do feixe de raios X sobre a amostra, o qual apresenta em algumas situações, elevada profundidade de penetração, aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

Difração de Raios X com Geometria Rasante (DFR): utiliza um ângulo fixo rasante (ou tangencial), igual a  $5^\circ$ , de incidência do feixe de raios X sobre a amostra, o qual apresenta baixa profundidade de penetração, menos que 1  $\mu\text{m}$ . Tal fato ocorre porque a profundidade de penetração do feixe incidente, depende do ângulo em que o feixe é fixado em relação ao plano da amostra [72,73].



CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO DIFRATÔMETRO PARA A OBTENÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DESTE TRABALHO

Feixe incidente: radiação Cu K $\alpha$  = 1,5405 Å

Tensão: 30 KV

Corrente: 7,68 mA

Velocidade do papel: 5 mm/min

Velocidade angular,  $\Delta 2\theta / \Delta t = 2^\circ / \text{min}$

DADOS DA FICHA PADRÃO ASTM N° 6-696 DA ESTRUTURA CRISTALINA DO FERRO  $\alpha$

d (Å)	Intensidade Relativa	plano (hkl)
2,0268	100	110
1,4332	20	200
1,1702	30	211
1,0134	10	220
0,9064	12	310
0,8275	6	222

(Radiação incidente: Cu K $\alpha$  = 1,5405 Å)

FICHA PADRÃO ASTM N° 6-694 DA ESTRUTURA CRISTALINA CCC DO CROMO

6- 694

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989

Quality: \*

				d Å	Int.	h k l
Cr						
Chromium				2.039	100	1 1 0
				1.4419	16	2 0 0
				1.1774	30	2 1 1
Chromium, syn				1.0195	18	2 2 0
				0.9120	20	3 1 0
Rad: CuKα1	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:			
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		0.8325	6	2 2 2
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 5 20 (1955)						
-----						
Sys: Cubic		S.G.: Im3m (229)				
a: 2.8839	b:	c:	A:	C:		
A:	B:	C:	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 7.20	Dm:	SS/FOM: F6=166(.006,6)				
-----						
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:						
-----						
Color: Steel-gray						
X-ray pattern at 25 C. CAS no.: 7440-47-3. Sample was electro-deposited from purified salts, crushed and acid washed for 10 days. Annealed in hydrogen then helium at 1200 C, cooled 100 C per hour to room temperature in helium atmosphere. Spectroscopic analysis: <0.1% Si; 0.01% Cu, Mn, Sn; <0.001% Ag, Fe. Merck Index, 8th Ed., p. 257. W type. PSC: c12. Mwt: 52.00.						
Volume[CC]: 23.99.						

Strong lines: 2.04/X 1.18/3 1.44/2 0.91/2 1.02/2 0.83/1 0.00/1 0.00/1

FICHA PADRÃO ASTM N<sup>o</sup> 4-850 DA ESTRUTURA CRISTALINA CCC DO NÍQUEL

4- 850

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989

Quality: \*

	d Å	Int.	h k l
Ni	2.034	100	1 1 1
Nickel	1.762	42	2 0 0
	1.246	21	2 2 0
Nickel, syn	1.0624	20	3 1 1
	1.0172	7	2 2 2
Rad: CuKα1      Lambda: 1.5405      Filter: Ni      d-sp:			
Cutoff:      Int: Diffractometer      I/Icor:	0.8810	4	4 0 0
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 13 (1953)	0.8084	14	3 3 1
	0.7880	15	4 2 0
Sys: Cubic      S.G.: Fm3m (225)			
a: 3.5238      b:      c:			
A:      B:      C:			
Ref: Ibid.			
Dx: 8.91      Dm:      SS/FOM: FB=87(.011,0)			
ea:      nwB:      ey:      Sign:      2V:			
Ref: .			
Color: White			
Pattern at 26 C. Sample obtained from Johnson, Matthey Company. CAS no.: 7440-02-0. Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Merck Index, 8th Ed., p. 727. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 58.70. Volume[CD]: 43.76.			

Strong lines: 2.03/X 1.76/4 1.25/2 1.06/2 0.79/2 0.81/1 1.02/1 0.88/1

FICHA PADRÃO ASTM N° 4-836 DA ESTRUTURA CRISTALINA CCC DO COBRE

4- 836

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989

Quality: \*

	d Å	Int.	h k l
Cu	2.088	100	1 1 1
Copper	1.808	46	2 0 0
	1.278	20	2 2 0
Copper, syn	1.090	17	3 1 1
	1.0436	5	2 2 2
Rad: CuKα1      Lambda: 1.5405      Filter: Ni      d-sp:			
Cutoff:      Int: Diffractometer      I/Icor:	0.9038	3	4 0 0
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 15 (1953)	0.8293	9	3 3 1
	0.8083	8	4 2 0
Sys: Cubic      S.G.: Fm3m (225)			
a: 3.6150      b:      c:      A:      C:			
A:      B:      C:      Z: 4      mp: 1083°			
Ref: Ibid.			
Dx: 8.94      Dm: 8.95      SS/FOM: FB=89(.011,8)			
ea:      rwB:      ey:      Sign:      2V:			
Ref:			
<p>Color: Reddish                      Pattern at 26 C. Sample from metallurgical laboratory of MBS. CAS no.: 7440-50-8. It had been heated in an H2 atmosphere at 300 C. Impurities from 0.001-0.01%, Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn. Merck Index, 8th Ed., p. 284. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality, R3R4=60.65, Disp.=Std., VHN100=96-104, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 99. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 63.55. Volume[CO]: 47.24.</p>			

Strong lines: 2.09/X 1.81/5 1.28/2 1.09/2 0.83/1 0.81/1 1.04/1 0.90/1

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JONES, A.R. Microcracks in hard chromium electrodeposits. *Plating and Surface Finishing*, v.76, n.4, p.62-66, Apr.1989.
2. DUBPERNELL, George. Chromium. In: LOWENHEIM, F.A. *Modern electroplating*. 2.ed. New York: John Wiley, 1953. cap.5, p.80-140.
3. GEÜTHER, A. Electrolytische Versuche. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, v.99, p.314-333, 1856.
4. DUBPERNELL, George. A history of chromium plating. *Plating and Surface Finishing*, v.7, n.6, p.84-91, June 1984.
5. CHEMICAL TREATMENT COMPANY, Colin G. Fink. Process of electrodepositing chromium and of preparing baths therefor. US Patent n.1,581,188. Apr.20, 1926. 4p.
6. KONISHI, Saburo. Stress in electrodeposition of chromium. Part 2. *Metal Finishing*, v.61, n.10, p.58-64, Oct.1963.
7. KONISHI, Saburo. Stress in electrodeposition of chromium. *Metal Finishing*, v.61, n.3, p.54-67, Mar.1963.
8. KNÖDLER, Alfons. Der Einfluss der Welligkeit des Gleichstromes auf die galvanische Abscheidung von Metallen. *Galvanotechnik (Saulgau/Württ)*, v.61, n.4, p.290-302, 1970.
9. HOARE, J.P., HOLDEN, A.H., LaBODA, M.A. On the Kinetics of high-speed plating of chromium. *Plating and Surface Finishing*, v.67, n.3, p.42-46, Mar.1980.
10. INAGAKI, M., UEBA, S. Electrodeposition of chromium coatings by use of ripple frequency DC. Tokyo: Waseda University [1976], v.9, 19p.
11. DAVIES, G.R. The effect of current source on the properties of chromium electroplate. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v.51, p.47-55, 1973.
12. CIPELLI, A.M.V., SANDRINI, W.J. *Teoria e desenvolvimento de projetos de circuitos eletrônicos*. 2.ed. São Paulo: Érica, 1979. 581p., p.60-61, 78.
13. ENCICLOPÉDIA Record de eletricidade e eletrônica. 2.ed. Rio de Janeiro: Record, 1968. v.2: Circuitos de ca e cc. 314p., p.190-191, 194.

14. CREDER, H. *Instalações elétricas*. 10.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986. 439p., p.36-37, 94.
15. FIEGELIST Jr., R.J. DC power supplies for metal finishing. *Metal Finishing*, v.82, n.8, p.63-68, Aug. 1984.
16. CAMBRIA, P. Ripple: a mystery solved. *Products Finishing*, v.48, Part 10, p.87-91, July 1984.
17. OSERO, N.M. An overview of pulse plating. *Plating and Surface Finishing*, v.73, n.3, p.20-22, Mar. 1986.
18. TAKING stock in pulse plating. *Plating and Surface Finishing*, v.74, n.3, p.22-27, Mar. 1987.
19. FAUST, C.L., SCHAER, G.R., SEMONES, D.E. Electroplating chromium directly on aluminum. *Plating*, v.48, n.6, p.605-612, June 1961.
20. CHESSIN, H., KNILL, E.C., SEYB Jr., E.J. Defects in hard chromium deposits: detection, prevention and repair. *Plating and Surface Finishing*, v.70, n.3, p.52-57, Mar. 1983.
21. BOEING COMPANY. *Boeing process specification: hard chromium plating - BAC 5709*. Seattle, 1987. 30p.
22. BROWNING, M.E. Important considerations in hard chromium plating. *Plating and Surface Finishing*, v.67, n.2, p.38-42, Feb. 1980.
23. PEGER, C.H. Hard facts about hard chrome plating power supplies. *Metal Finishing*, v.81, n.10, p.27-28; 38, Oct. 1983.
24. TEDESCHI, R.J. Rectifiers and their controls. In: *Metal Finishing Guidebook Directory*, 1969. p.706.
25. DOUGLAS AIRCRAFT COMPANY. *Component maintenance manual*. [s.l., 1974/1983].
26. GUERNSEY, V.E. Those elusive little amperes. Part II. *Plating and Surface Finishing*, v.63, n.3, p.44-51, Mar. 1976.
27. STRÖMBERG, A., HAHN, N.-E. Modern electroplating rectifiers. *ASEA Journal*, v.45, n.1, p.18-20, 1972.
28. GUERNSEY, V.E. Down under where the chrome don't go. Part III - Misplates related to the chromium bath. *Metal Finishing*, v.83, n.3, p.27-30, Mar. 1985.
29. TOMONO, R. Crackless chromium plating. *Products Finishing*, v.28, n.6, p.44-47; 50-54, Mar. 1964.
30. SEROTA, L. Science for electroplaters: chromium allotropes. *Metal Finishing*, v.61, n.6, p.99-101, June 1963.

31. PEARSON, T., DENNIS, K. Effect of pulsed current on the properties of electrodeposition chromium. *Plating and Surface Finishing*, v.76, n.11, p.64-69, Nov.1989.
32. HUME-ROTHERY, W., WYLLIE, M.R.J. The structure of electrodeposited chromium. *Proceedings of the Royal of London (A)*, v.181, p.331-344, July 1943.
33. SAIDDINGTON, J.C. Effect of plating interruptions on the surface appearance of electrodeposited chromium. *Plating and Surface Finishing*, v.65, n.1, p.45-49, Jan.1978.
34. SNAVELY, C.A., FAUST, C.L. Studies on the structure of hard chromium plate. *Journal of the Electrochemical Society*, v.97, p.99-108, Mar.1950.
35. FLEISHMANN, M., THIRSK, H.R. The potentiostatic study of the growth of deposits on electrodes. *Electrochimica Acta*, v.1, p.146-160, 159.
36. HOARE, J. P., HOLDEN, A. H., LaBODA, M. A. High-rate electrodeposition of bright chromium of bright nickel. *Plating and Surface Finishing*, v.69, n.10, p.64-70, Oct.1982.
37. SINK, G.T. Surface activation for chromium plating. *Plating and Surface Finishing* v.63, n.8, p.20-25, Aug.1976.
38. SRARECK, J.E., SEYB, E.J., TULUMELLO, A.C. Stress in chromium deposits. Presented at the Forty-First Annual Convention of the American Electroplaters' Society, 1954. 13p.
39. BRENNER, A., SENDEROFF, S. A spiral contractometer for measuring stress in electrodeposits. *Journal of Research of National Bureau of Standards*, v.42, n.2, p.89-104, Feb.1949.
40. SAFRANEK, W.H. The properties of electrodeposited metals and alloys: a handbook. 2.ed. Orlando, F : American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986. cap.5: Chromium and chromium alloys, p.45-75.
41. SAIDDINGTON, J.C., HOEY, G.R. Crack-free chromium from conventional plating baths. *Plating*, v.61, n.10, p.923-930, Oct.1974.
42. SEROTA, L. Science for electroplaters: Chromium-inclusions. *Metal Finishing*, v.61, n.11, p.83-84, Nov.1963.
43. PUIPPE, J.Cl., IBL, N. The morphology of pulse-plated deposits. *Plating and Surface Finishing*, v.67, n.6, p.68-72, June 1980.
44. CHAI, Jong-Hee, CHANG, Do-Yon, KNOW, Sik-Chol. The properties of chromium electroplated with pulsed current. *Plating and Surface Finishing*, v.76, n.6, p.80-82, June 1989.

45. CHIN, Der-Tan, ZHANG, H. A study of pulse plating of chromium. *Electrochimica Acta*, v.31, n.3, p.299-306, 1986.
46. PUIPPE, J.Cl., IBL, N. Influence of Charge and discharge of electric double layer in pulse plating. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.10, p.775-884, 1980.
47. SEROTA, L. Science for electroplaters: chromium allotropes. *Metal Finishing*, v.61, n.7, p.66-67, July 1963.
48. SNAVELY, C.A. A theory of the mechanism of chromium plating: a theory for the physical characteristics of chromium plated. *Transactions of the Electrochemical Society*, v.92, n.18, p.537-577, Oct. 1947.
49. NISHIMURA, K. et al. Effect of sulfate and nickel on chromium electrodeposition. *Metal Finishing*, v.85, n.3, p.45-49, Mar. 1987.
50. SARGENT, G.J. Electrolytic chromium. *Electrochemical Society Transactions*, v.37, n.3, p.479-497, Apr. 1920.
51. RYAN, N.E. The mechanism of chromuim deposition: a review of modern concepts. *Metal Finishing*, v.63, n.1, p.46-50, Jan. 1965.
52. KASPER, C. The structure of the chromium acid plating bath; the theory of chromium deposition. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v.9, p.353-375, July 1932.
53. OGBURN, F., BRENNER, A. Experiments in chromium electrodeposition with radioactive chromium. *Journal of the Electrochemical Society*, v.96, n.6, p.347-352, Dec. 1949.
54. SILVERMAN, L. The analysis of chrome plating solutions. *Metal Finishing*, v.48, p.46-54, Feb. 1950.
55. KNORR, C. A., MUNSTER, G., FEIGL, H. Über die chromatographische Trennung der bei der elektropolytischen Reduktion wässriger Chromsäurelösungen auftretenden Chrom (III) - Komplexe mit Hilfe eines Kationenanstauschers. *Zeitschrift für Elektrochemie*, v.63, n.1, p.59-64, 1959.
56. GABRIELSON, G. Complex ions in chromium plating solution. *Metal Finishing*, v.53, n.5, p.56-58, May 1955.
57. KING, E.L., NEPTUNE, J.A. The interaction of chromium (III) and chromium (IV) in acidic solution. *Journal of the American Chemical Society*, v.77, n.12, p.3186-3189, June 1955
58. MÜLLER, E. Die Wirkung von Fremdanionen auf die Elektrolyse wässriger Chromsäure-Lösungen. *Zeitschrift für Elektrochemie*, v.50, p.172-186, 1944.



59. HOARE, J.P. On the mechanisms of chromium electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society*, v.126, n.2, p.190-199, Feb.1979.
60. MÜLLER, E. Zur theorie der Elektrolytischen abscheidung des Chroms aus wässrigen Chromsäurelösungen. *Zeitschrift für Elektrochemie*, v.32, p.399-414, 1926.
61. SAIDDINGTON, J.C., HOEY, G.R. Microscopy study of formation of cathodic films on iron during electrolysis of chromium plating solutions at various CrO<sub>3</sub>:SO<sub>4</sub> ratios. *Journal the Electrochemical Society*, v.117, n.8, p.1011-1020, Aug.1970.
62. SAIDDINGTON, J.C., HOEY, G.R. A study of transient processes preceding electrodepositions of Cr on Pt. *Journal of the Electrochemical Society*, v.120, n.11, p.1475-1484, Nov.1973.
63. LaBODA, M.A., HOLDEN, A.H., HOARE, J.P. High speed electrodeposition of chromium from low concentration chromic acid solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, v.127, n.8, p.1709-1713, Aug.1980.
64. SAFRANEK, W.H., LAYER, C.H. Fast rate electrodepositions. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v.53, p.121-125, 1975.
65. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*. 9.ed. Metals Park, Ohio, 1982. v.5: Surface cleaning, finishing, and coating.
66. AÇOS VILLARES. *Composição química de aços*. 7.ed., 1982.
67. SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. *Chemical compositions of SAE wrought stainless steels: SAE J405 d*. In: *SAE handbook 1981*. Warrendale, Pa., 1981. Pt.2, p.2.11-2.12.
68. KNILL, E.C. The effects of shields and baffes on the distribution of chromium electrodeposits. *Plating and Surface Finishing*, v.76, n.4, p.38-45, Mar.1989.
69. KNILL, E.C. Rack and anode effects on the distribution of functional chromium electrodeposits. *Plating and Surface Finishing*, v.76, n.1, p.62-69, Jan.1989.
70. VASHISHT, S.K., RADHAKRISHNAN, V. Gloss meter for surface evaluation. *Journal of the Institution of Engineers (I)*, v.55(pt.3), p.144-148, Jan.1975.
71. LANDOLT, D. Fundamental aspects of electropolishing. *Electrochimica Acta*, v.32, n.1, p.1-11, 1987.

72. BRUNEL, M., ARNAUD, Y., MONCOFFRE, N. Diffraction X en incidence très rasante: application aux surfaces d'aciers. *Analysis*, v.16, n.5, p.279-286, 1988.
73. BRUNEL, M., BERGEVIN, F. de Diffraction d'un faisceau de rayons X en incidence très rasante. *Acta Crystallographica*, Section A, p.299-303, 1986.
74. VASSALO, F.R. *Formulário de Eletrônica*. 1.ed., São Paulo: Hemus, 1978. p.46-48, 123-124.
75. FOULKE, D.G., CRANE Jr., F.E. *Electroplater's process control handbook*. New York: Reinhold, 1963. p.165-177.
76. GREENWOOD, J.D. *Hard Chromium Plating*. 2.ed. Teddington: Robert Draper Ltd, 1971. p.58-59.
77. SEROTA, L. Science for electroplaters: chromium - periodic cracking. *Metal Finishing*, v.61, n.9, p.80-84, Sept. 1963.
78. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 13.ed. Washington, 1971. p.334-335.
79. BROWNING, M.E., KRALJIC, J. Use of lead alloys as anodes in chromium plating. *Plating and Surface Finishing*, v.66, n.6, p.72-75, June 1979.
80. LOGOZZO, A. Chromium plating. In: *METAL Finishing Guidebook Directory*, 1969. p.250.
81. PEGER, C.H. Hard facts about hard chrome. III - Anode spacing and design. *Metal Finishing*, v.79, n.2, p.86, Feb. 1981.
82. OHLWEILER, O.A. *Fundamentos de Análise Instrumental*. 1.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1981. p.208-228.
83. CULLITY, B.D. *Elements of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 1967.