

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGE3M

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO MINIATURIZADO PARA AVALIAÇÃO  
E VALIDAÇÃO DE CROMAGEM SOBRE LIGA DE ALUMÍNIO EM ESCALA  
INDUSTRIAL

Vanessa dos Reis

Porto Alegre

2023

VANESSA DOS REIS

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO MINIATURIZADO PARA AVALIAÇÃO  
E VALIDAÇÃO DE CROMAGEM SOBRE LIGA DE ALUMÍNIO EM ESCALA  
INDUSTRIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Acadêmica, Área de concentração – Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi  
(PPGE3M/UFRGS)

Porto Alegre

2023

VANESSA DOS REIS

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO MINIATURIZADO PARA AVALIAÇÃO  
E VALIDAÇÃO DE CROMAGEM SOBRE LIGA DE ALUMÍNIO EM ESCALA  
INDUSTRIAL

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Acadêmica, Especialidade Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi (PPGE3M/UFRGS)

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Prof. Dr. Rodrigo Sanchotene Silva

Dr. Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso

Coordenador PPGE3M

Porto Alegre

2023

Dedico essa dissertação à minha família.

## Agradecimento

Agradeço ao Professor Doutor Álvaro Meneguzzi pela paciência, convivência e pelas conversas durante a graduação e a pós-graduação.

Para aqueles que estão lendo, obrigada por acreditarem no meu trabalho.

E por último, um agradecimento especial, para aqueles que sempre estiveram ao meu lado e me deram apoio incondicional em todos os momentos, minha família. Obrigada Mãe, Pai, Mateus, Mariana e Jeferson. O meu amor e carinho por vocês é incondicional.

## RESUMO

O cromo duro é um revestimento utilizado em superfícies que requerem resistência ao desgaste, como é o caso da pista de deslize de blocos de motor. Atualmente ainda não foram encontrados revestimentos que possam substituí-lo. Além disso, estudos que correlacionam a composição química do banho de cromagem com as propriedades químicas e mecânicas da camada de cromo são pouco explorados, porém, esse conhecimento é de alta relevância para melhor compreensão das propriedades do revestimento de cromo duro. Logo, esse trabalho visa avaliar o efeito de diferentes parâmetros (temperatura, densidade de corrente e catalisador) sobre as propriedades dos revestimentos de cromo duro obtidos sobre uma liga de alumínio. O corpo de prova foi submetido a pré-tratamento superficial e, para a eletrodeposição do cromo, utilizou-se um sistema miniaturizado de aproximadamente 250 mL. Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto à qualidade visual da camada, espessura de camada, dureza HV 0.1 e densidade linear de trincas. Os resultados obtidos evidenciaram que a densidade linear de trinca é a propriedade com maior sensibilidade aos parâmetros estudados, sendo a concentração de catalisador o parâmetro com maior influência nessa propriedade. A microdureza obtida em todos os testes foi característica do cromo duro, não apresentando diferença estatística para diferentes parâmetros. O sistema de eletrodeposição miniaturizado mostrou-se satisfatório, tendo potencial de aplicação em estudos para a avaliação de parâmetros de cromagem e qualidade de cromo duro.

Palavras-chave: Cromagem, Cromo Duro, Alumínio.

## ABSTRACT

Hard chrome is a coating used on surfaces that require wear resistance, such as the sliding surface of engine blocks. Currently, no coatings have been found that can replace it, and studies correlating the chemical composition of the chrome plating bath with the chemical and mechanical properties of the chrome layer are little explored. However, this knowledge is highly relevant for a better understanding of the properties of hard chrome coating. Therefore, this work aims to evaluate the effect of different parameters (temperature, current density, and catalyst concentration) on the properties of hard chrome coatings obtained on an aluminum alloy. The specimen was submitted to surface pre-treatment and a miniaturized system, of approximately 250 mL, was used for chromium electrodeposition. The coatings obtained were characterized for visual layer quality, layer thickness, HV 0.1 hardness, and linear crack density. The results obtained showed that the linear crack density is the property with the highest sensitivity to the parameters studied, with the catalyst concentration being the parameter with the greatest influence on this property. The microhardness obtained in all tests was characteristic of hard chrome, showing no statistical difference for different parameters. The miniaturized electrodeposition system proved to be satisfactory and has potential application in studies for the evaluation of chrome plating parameters and hard chrome quality.

Keywords: Chromium Plating, Hard chromium, Aluminum

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Microestrutura do depósito de cromo duro de 1 $\mu\text{m}$ . A imagem foi feita utilizando-se de MEV.....	19
Figura 2.2 – Imagem MEV de Microtrincas presentes na camada cromo eletrodepositada .....	20
Figura 2.3 – Micrografia em MEV de uma amostra com espessura de camada de 100 $\mu\text{m}$ com trincas .....	21
Figura 2.4 – Dependência do aspecto da camada de cromo em relação a densidade de corrente e temperatura .....	29
Figura 2.5 – Célula de Hull .....	31
Figura 2.6 – Típica distribuição de corrente e regiões na célula de Hull .....	33
Figura 2.7 – Códigos para identificação da aparência das diferentes áreas da placa de teste da célula de Hull .....	34
Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia abordada no estudo .....	36
Figura 3.2 – Dimensões do Corpo de Prova .....	37
Figura 3.3 – Adaptação da célula de Hull para teste com amostras em sistema paralelo, sem variação de densidade de corrente .....	38
Figura 3.4 – Corpo de Prova com marcação em 0,12 $\text{dm}^2$ .....	42
Figura 3.5 – Sistema de Cromagem para realização dos testes com distância entre o cátodo e o ânodo de 7,59 mm .....	42
Figura 3.6 – (a) Visão Frontal do Teste – Chapa de aquecimento/agitador magnético com rotação aprox. de 400 rpm. (b) Visão Superior do Teste – Utilização de banho maria para manutenção da temperatura. A temperatura da solução foi medida no início e no final, bem como a cada 10 minutos de teste .....	43

Figura 3.7 – Process Lab IC com a unidade de amostragem, titulação potenciométrica e cromatografia iônica respectivamente .....	44
Figura 3.8 – Avaliação visual do depósito de cromo em a) amostra sem brilho b) amostra com brilho e uniformidade de camada .....	45
Figura 3.9 – (a) Revestimento com boa ancoragem ao substrato (b) Revestimento com baixa ancoragem ao substrato .....	46
Figura 3.10 – A linha tracejada marca o local em que o corte da amostra foi realizado para avaliação de ancoragem de cromo e espessura de camada .....	46
Figura 3.11 – Corpo de Prova para avaliação metalúrgica .....	47
Figura 3.12 – Microscópio Ótico da marca Leica com software LAS V4.9 .....	47
Figura 3.13 – Aspecto da camada de cromo em microscópio ótico. A camada de cromo apresenta um aspecto esbranquiçado, enquanto a liga de alumínio tem até sua microestrutura revelada sem a necessidade de ataque químico .....	48
Figura 3.14 – Equipamento utilizado para o ensaio de dureza Vickers, Durômetro Qness .....	49
Figura 3.15 – Exemplo de indentação de HV0.1, em a) um ponto de dureza aprovado e em b) um ponto de dureza reprovado .....	49
Figura 3.16 – No círculo foi realizado o ataque eletroquímico para medição de densidade de trincas .....	50
Figura 3.17 – Politriz Eletroquímica usada para o ataque eletroquímico e revelação das trincas .....	50
Fig. 3.18 – Imagens obtidas por microscopia ótica após ataque eletrolítico. Em a) 70 trincas em b) 400 trincas .....	51
Figura 3.19 – Densidade de trincas calculada usando software da MIPS .....	51
Figura 3.20 – (a) Critério de inclusão e (b) exclusão de trincas .....	52

Figura 4.1 – Influência do tempo (de 0,5 minutos até 40 minutos) de cromagem no aspecto visual da camada. Parâmetros: 83 A/dm <sup>2</sup> , 67 °C. ....	54
Figura 4.2 – Gráfico da influência do tempo na espessura de camada de cromo. O R <sup>2</sup> indica que o sistema tem comportamento linear.....	56
Figura 4.3 – Imagens transversais de corpos de prova de liga de alumínio revestidas por cromo eletrodepositado a) com 10 minutos de cromagem b) com 25 minutos de cromagem. Os locais em que é possível ver a ancoragem estão indicados com flechas brancas .....	57
Figura 4.4 – a) Amostra obtida a 60 °C (720 trincas/cm) b) Amostra obtida a 67 °C (471 trincas/cm) c) Amostra obtida a 74 °C (185 trincas/cm). Parâmetros: 83 A/dm <sup>2</sup> , 450 rpm, 25 min, 6 g/l .....	59
Figura 4.5 – Influência da Temperatura na Densidade de Trincas .....	60
Figura 4.6 - Amostras obtidas a) 130 A/dm <sup>2</sup> (626 trincas/cm) b) 83 A/dm <sup>2</sup> (425 trincas/cm) c) 55 A/dm <sup>2</sup> (101 trincas/cm) Parâmetros: 67 °C, 450 rpm, 25 min, 6 g/l .....	61
Figura 4.7 - Influência da Corrente na Densidade de Trincas .....	62
Figura 4.8 - a) Amostra obtida com; 0 g/L (0 trincas/cm) b) com 6 g/L (429 trincas/cm) c) com 15 g/L (1059 trincas/cm) Parâmetros: 83 A/dm <sup>2</sup> , 67 °C, 450 rpm, 25 min .....	63
Figura 4.9 – Influência da Concentração de Catalisador na Densidade de Trincas .....	64
Figura 4.10 – a) Amostras obtidas na linha de teste industrial (b) Amostras obtidas no teste de Temperatura .....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características de diferentes banhos de cromagem .....	28
Tabela 3.1 – Composição Química da Liga de Alumínio, % .....	37
Tabela 3.2 – Parâmetros de Teste, agitação foi mantida constante de $450\pm 100$ rpm .....	39
Tabela 3.3 – Parâmetros de Teste - Distância entre o cátodo de o ânodo .....	40
Tabela 4.1 - Espessura de Camada Teórica x Espessura obtida no teste. Na última coluna tem-se o erro calculado. Parâmetros: $83 \text{ A/dm}^2$ , $67 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	56
Tabela 4.2 – Valores de Dureza HV0.1 .....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

dAC – Distância entre o cátodo e o ânodo

HV – Dureza Vickers

## SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO .....	15
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1 Alumínio e suas propriedades .....	17
2.2 Revestimentos Metálicos .....	18
2.3 Revestimento de Cromo .....	18
2.4 Processos de Eletrodeposição.....	21
2.4.1 Princípio da Eletrodeposição de metais .....	22
2.4.2 Fatores que influenciam na eletrodeposição .....	24
2.5 Processo de Cromagem .....	24
2.5.1 Banho de Cromo Convencional .....	25
2.5.2 Banho de Cromo Catalisado .....	25
2.5.3 Eletrodeposição de Cromo .....	26
2.5.4 Fatores que influenciam na Cromagem .....	27
2.5.5 Parâmetros do Processo de Cromagem .....	27
2.5.6 Ânodo no Processo de Cromagem .....	29
2.5.7 Etapas do Processo de Cromagem .....	30
2.6 Célula de Hull .....	31
2.7 Eficiência Catódica .....	34
3.MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
3.1 Corpo de Prova .....	36
3.2 Sistema de Cromagem em Bancada .....	37
3.2.1 Banho de Cromo .....	38
3.3 Seleção de Parâmetros de Teste .....	38
3.4 Preparação dos Corpos de Prova .....	40
3.5 Processo de Cromagem .....	41
3.6 Caracterização Química do Banho de Cromo .....	43
3.7 Caracterização Metalúrgica da Camada de Cromo .....	44
3.7.1 Avaliação Visual da Qualidade de Camada .....	44
3.7.2 Ancoragem do Cromo e Espessura de Camada de Cromo .....	45
3.7.3 Dureza .....	48
3.7.4 Densidade de Trincas .....	50
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54

4.1 Avaliação Visual da Camada .....	54
4.2 Espessura de Camada e Aderência .....	55
4.3 Densidade de Trincas .....	57
4.3.1 Teste de Temperatura .....	58
4.3.2 Teste de densidade de Corrente.....	60
4.3.3 Teste com variação na proporção de Catalisador .....	62
4.3.4 Comparação com Cilindros produzidos em linha de teste .....	64
4.4 Dureza.....	65
5.CONCLUSÃO.....	68
6.SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	70
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71

## 1. INTRODUÇÃO

Processos eletroquímicos que utilizam revestimento de cromo são largamente empregados na indústria para distintas aplicações. O cromo pode ter duas funções: o cromo decorativo e o cromo duro, que possuem diferentes propriedades finais, como por exemplo a espessura de camada. O cromo duro é um revestimento utilizado em superfícies que requerem resistência ao desgaste, como é o caso da pista de deslize de cilindros de blocos de motor. O revestimento de cromo duro pode ser obtido por um pré-tratamento de superfície com posterior processo de eletrodeposição em banho de cromo. As propriedades desejadas são obtidas pela escolha correta dos parâmetros de processo. Uma das formas de testar a eficiência do banho de eletrodeposição é utilizando o método de Célula de Hull, porém para se testar a qualidade da camada de cromo duro obtida, o método de Célula de Hull, não se demonstra tão conveniente pois apresenta algumas limitações: a área com mesma densidade de corrente é muito pequena e em um comprimento de 4 cm do cátodo tem-se uma variação de aproximadamente  $75 \text{ A/dm}^2$ , o que dificulta o estudo da dependência das propriedades do revestimento com a densidade de corrente; além disso, a espessura de revestimento obtida na eletrodeposição em célula de Hull é pequena, impedindo a determinação de dureza e caracterização visual do revestimento de cromo duro.

Outra metodologia utilizada industrialmente para testar a eficiência do banho de cromo é a linha de teste industrial, porém ela utiliza um alto volume de solução de cromo hexavalente, aproximadamente 600 L de solução, além de gerar um alto volume de sucata a cada teste realizado (cerca de 90% da amostra torna-se sucata), uma vez que ela utiliza o bloco de motor a ser cromado na linha de preparação. Sendo assim, em cada teste realizado para estudar a modificação do banho de cromo é gerada uma grande quantidade de resíduos, sejam eles líquidos ou sólidos, o que gera um impacto ambiental negativo.

Logo, o trabalho tem como objetivo miniaturizar o processo de cromagem substituindo a linha de testes industriais atual para menor consumo de solução

de cromagem e menor geração de sucata gerada na linha de cromagem industrial.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Desenvolver um corpo de prova de liga de alumínio com composição química equivalente ao cilindro do bloco de motor;
- Estudar em uma linha de testes miniaturizada a influência dos parâmetros do processo de cromagem (temperatura, densidade de corrente, concentração de catalisador) na qualidade do revestimento de cromo;
- Caracterizar o revestimento de cromo obtido no processo de miniaturização quanto à espessura de camada, dureza e densidade linear de trincas para validar a linha de testes miniaturizada.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo se inicia com uma breve explicação sobre alumínio e suas propriedades. Posteriormente, é explicado o conceito de revestimentos metálicos, com foco no revestimento de cromo. Após, é explanado o processo de eletrodeposição e em maiores detalhes, o processo de cromagem, abordando sobre os diferentes banhos de cromo, bem como fatores que influenciam a cromagem e os parâmetros do processo de cromagem. Além disso, serão explicados os métodos de Célula de Hull e eficiência catódica.

### 2.1 Alumínio e suas propriedades

As ligas de alumínio estão sendo usadas intensamente nos setores automotivo, aeroespacial e marítimo devido à sua baixa densidade, boa resistência à corrosão, e propriedades mecânicas adequadas em temperaturas ambientes e moderadas, além de serem facilmente processadas. (GAIN, 2019).

A fundição é um dos principais processos utilizados para a produção de peças feitas de ligas de alumínio, pois permite a produção de peças com geometria complexa, requer poucas etapas de pós-processamento, é economicamente viável em grande escala, além de permitir uma fácil reciclagem das sucatas.

Quando se trata de ligas para o processo de fundição, as mais utilizadas são as ligas da família 3xx.x que são ligas de alumínio-silício com a adição de cobre e/ou magnésio. Essas ligas possuem uma excelente combinação de elevada resistência mecânica, boa ductibilidade, boa tenacidade à fratura e resistência à fadiga. (GAIN, 2019).

Cada elemento da liga tem sua influência sobre as propriedades, abaixo alguns deles estão descritos:

- Silício: melhora a fluidez durante o processo de vazamento do fundido no molde. Em conjunto com o Magnésio, melhora a resistência mecânica;
- Cobre: aumenta a resistência mecânica, torna a liga apta para aplicação com esforços repetitivos e melhora a usinabilidade das ligas;
- Ferro: evita a adesão do alumínio ao molde metálico;

- Titânio: auxilia na produção de uma microestrutura mais refinada, melhorando as propriedades mecânicas da liga.

As propriedades mecânicas finais dos componentes das ligas de alumínio para a fundição são uma combinação entre os elementos de liga e os parâmetros do processo, tais quais a temperatura do metal fundido, o procedimento de degaseificação, os processos de fundição, a evolução da temperatura e o tratamento térmico. (GAIN, 2019).

## 2.2 Revestimentos Metálicos

Os revestimentos metálicos têm por objetivos proteger o substrato contra a corrosão, melhorar as propriedades física e mecânicas como resistência ao desgaste, abrasão, condutividade elétrica, reflexibilidade, e aprimorar o aspecto decorativo.

Os métodos de aplicação são diversos, podendo ser, dentre outros, por eletrodeposição, deposição química e por deslocamento, imersão a quente (difusão). A eletrodeposição por deslocamento galvânico ocorre em função da diferença de potencial entre o substrato metálico e a solução eletrolítica. A deposição química ocorre sem aplicação de corrente elétrica, utilizando uma espécie redutora em solução. Um exemplo é a deposição de níquel químico na presença de hipofosfito que auxiliará nas reações catódicas indiretas. A deposição por imersão a quente ocorre pelo processo de difusão. A peça é imersa em banho de metal fundido, esse metal fundido difunde pelo substrato formando uma camada de revestimento com diferentes concentrações do metal fundido. (GAMBURG, 2011)

A eletrodeposição, bem como o revestimento de cromo serão detalhados nos itens a seguir.

## 2.3 Revestimento de Cromo

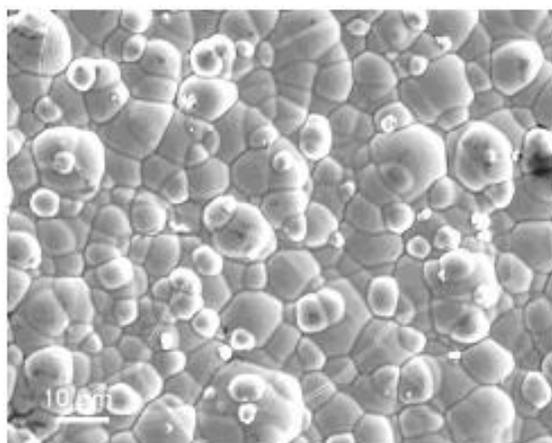
O cromo é um elemento metálico encontrado na natureza principalmente na forma de cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Foi eletrodepositado pela primeira vez em 1890, utilizando uma solução ácida catalisada. (FEDRIZZI, 2002)

Os revestimentos de cromo apresentam alta resistência à abrasão e ao desgaste, sendo utilizados com as finalidades de decoração, endurecimento superficial e resistência à corrosão. A aplicação de revestimentos de cromo ocorre em ferramentas para medição, eixos, mancais, cilindros e camisas de motores, sendo o cromo duro o mais utilizado. Além disso, o cromo duro é um revestimento adequado para trabalhar em condições em que um deslizamento contínuo dos componentes metálicos é combinado com a presença de um ambiente agressivo, como, por exemplo, em câmaras de combustão interna. (FEDRIZZI, 2002)

O cromo duro tem espessuras elevadas, entre 20 e 500  $\mu\text{m}$ , e é aplicado diretamente sobre a superfície do metal a revestir. O revestimento de cromo duro tem uma dureza entre 800-1200 HV, um brilho característico e melhora o desempenho e o tempo de vida de ferramentas. (SOHIA, 2003)

O depósito de cromo duro tem aspecto bem característico. O revestimento obtido comumente forma pequenos grãos equiaxiais, alongados no sentido de crescimento da camada, que acabam por produzir colunas perpendiculares à superfície do substrato. O aspecto do depósito obtido pode ser visualizado por microscopia ótica ou microscópio eletrônico de varredura (MEV), e está ilustrado na Figura 2.1.

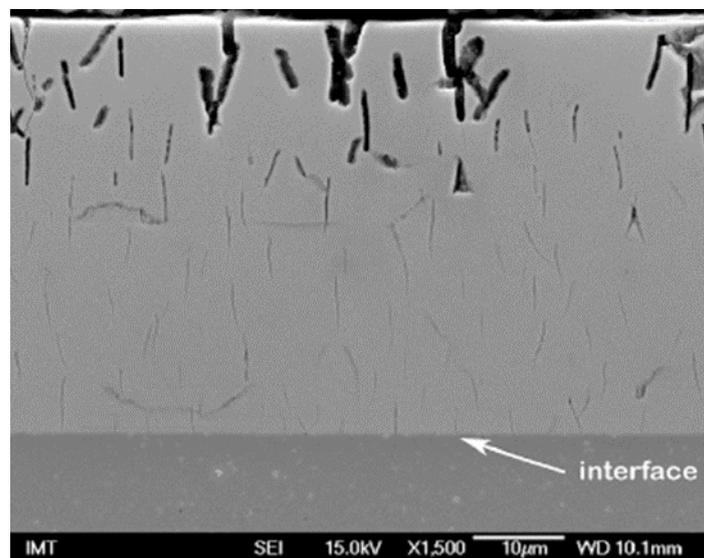
Figura 2.1 – Microestrutura do depósito de cromo duro. A imagem foi feita utilizando-se de MEV.



Fonte: TORRES-GONZÁLEZ,2010

O depósito de cromo comumente forma microtrincas, devido a modificação da estrutura cristalina hexagonal compacta para cúbica de corpo centrado. (SNAVELY, 1947) As microtrincas formam-se num processo em que às tensões residuais excedem as forças de ligação coesiva, apresentando a tendência de se formarem dentro das colunas dos grãos. As trincas formadas indicam que as tensões internas da camada foram aliviadas a valores próximos de zero. As trincas normalmente têm profundidades maiores que 2  $\mu\text{m}$  e podem vir a se conectar, crescendo uma com as outras e formando redes de trincas, como ilustrado na Figura 2.2. Os padrões dessas trincas têm efeitos benéficos para o revestimento, aumentando sua molhabilidade e ampliando a fração da área da superfície coberta pelo filme fluído lubrificante quando se quer diminuir o desgaste por atrito. Ou seja, quanto maior a densidade de trincas presentes no revestimento, melhor a molhabilidade. (GRIGORESCU, I.C. 1995) As trincas ditas como benéficas são trincas não-passantes, ou seja, elas não expõem o substrato ao meio.

Figura 2.2 – Imagem MEV de Microtrincas presentes na camada cromo eletrodepositada

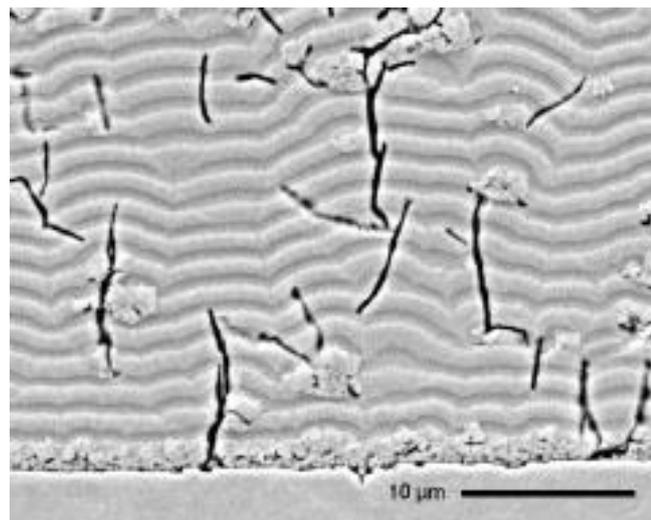


Fonte: PODGORNIK,2018.

A densidade de trincas é dependente de fatores como densidade de corrente, temperatura e concentração/tipo de catalisador. A quantidade de trincas na camada de cromo está diretamente relacionada às propriedades mecânicas dela, bem como a microdureza.

Uma das abordagens utilizadas, para evitar a formação de trincas e, por consequência, modificar as propriedades mecânicas é evitar o estresse residual, ou acúmulo de estresse, diminuindo assim a densidade de trincas na camada de cromo. O estresse residual pode ser reduzido com a diminuição da velocidade de deposição, no caso do cromo aumentando a temperatura do banho (na cromagem, a densidade de corrente catódica diminui com o aumento da temperatura), zerando o catalisador e diminuindo a concentração de ácido crômico. (TORRES-GONZÁLEZ,2010) Na Figura 2.3, é possível observar as trincas na seção transversal de uma camada de cromo. As trincas têm aspecto tridimensional, sendo observadas comumente após ataque eletroquímico da amostra.

Figura 2.3 – Micrografia em MEV de uma amostra com espessura de camada de 100  $\mu\text{m}$  com trincas.



Fonte: TORRES-GONZÁLEZ,2010.

#### 2.4 Processos de Eletrodeposição

Os processos de eletrodeposição permitem a alteração das propriedades superficiais por deposição de um metal. O recobrimento pode ser realizado com diferentes metais, principalmente zinco, cobre, níquel e cromo, sendo esse um dos processos mais econômicos para a aplicação de revestimentos metálicos com espessura entre 10 e 500  $\mu\text{m}$ . (GAWNE, D.T., 1988)

A eletrodeposição é um processo no qual a deposição do metal ocorre mediante aplicação de corrente elétrica contínua. Os principais componentes do processo são o cátodo, o ânodo (solúvel ou insolúvel) e o eletrólito (ácido ou alcalino), além de uma fonte de corrente ou de tensão. (GAMBURG, 2011)

O ânodo pode ser solúvel, da mesma espécie do metal a ser depositado, o que ocasiona na reposição dos íons no banho depositados, por dissolução do ânodo, ou pode ser insolúvel, o ânodo não se dissolve e a reposição deve ser feita por adição de sal (GENTIL, 2022). Esse último é o caso do ânodo de chumbo nos banhos de cromo. Os ânodos insolúveis são usados principalmente nos casos em que a eficiência da deposição é baixa, para evitar o enriquecimento do íon no banho, pois comumente esse íon atua como uma impureza do banho, no caso do cromo, o cromo trivalente seria um contaminante.

O cátodo pode ser condutor ou não e para o último caso, antes da deposição química, deve ser realizada uma sensibilização da superfície. A reação que ocorre no cátodo é a de redução, sendo ela dependente de inúmeros fatores que contribuirão para a formação da camada eletrodepositada, sendo eles (GENTIL, 2022):

- Transferência de massa das espécies dissolvidas no meio, que ocorre entre a solução e o substrato;
- Transferência de elétrons na superfície do eletrodo;
- Reações químicas envolvidas na transferência dos elétrons;
- Cristalização.

#### 2.4.1 Princípio da Eletrodeposição de metais

O princípio da deposição se baseia na Lei de Faraday, na qual a massa de uma substância eletrolisada (depositada ou dissolvida) é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica que atravessa a solução. A quantidade de carga elétrica necessária para eletrolisar 1 mol de um elemento é chamada de Faraday (F) (GENTIL, 2022). A fórmula (1) aplicada é a seguinte:

$$m = I + \frac{M}{z * 96500}$$

Onde,

I = corrente aplicada (A)

M = massa atômica (g)

z = número de elétrons transferidos na reação eletroquímica (valência)

A espessura de camada a ser depositada pode ser calculada utilizando a seguinte fórmula (2):

$$\delta = \frac{D_c * S_e * \eta * t}{6000 * \rho}$$

Onde,

$\delta$  = espessura (cm)

$\eta$  = eficiência catódica, %

$\rho$  = massa específica (g/cm<sup>3</sup>)

$S_e$  = Equivalente Eletroquímico (g/Ah)

$D_c$  = Densidade Catódica (A/cm<sup>2</sup>)

t = tempo (min)

A eficiência catódica para um banho de cromo duro catalisado fica entre 19-25%. A massa específica do cromo é de 7,15 g/cm<sup>3</sup>. O equivalente eletroquímico do cromo para a reação de Cr/Cr<sup>6+</sup> é igual a 0,323 g/Ah. A densidade catódica, bem como o tempo, depende dos parâmetros de processo a serem utilizados.

A formação da camada inicia pelo processo de nucleação, que ocorre em defeitos da rede cristalina do metal do substrato (sítios de maior energia), em seguida tem se o processo de difusão e crescimento desses cristais a desde os núcleos. A aderência ocorre por meio de ligações atômicas e a formação da

camada, se ânodo e cátodo são paralelos, copia a superfície do metal base. (GAMBURG, 2011)

O tipo de depósito depende das velocidades de nucleação e de crescimento. O depósito com granulação grosseira ocorre quando a velocidade de crescimento de núcleos é maior que a velocidade de nucleação. Os depósitos homogêneos são formados quando ambas as velocidades são próximas. Já os depósitos pulverulentos são formados quando a velocidade de nucleação é muito maior que a velocidade de crescimento. Além da velocidade, a densidade de corrente influencia na estrutura da camada. Para correntes baixas o depósito é compacto, para correntes altas o depósito é rugoso. (GAMBURG, 2011)

O transporte de massa, do íon a ser depositado até a superfície do substrato, pode ocorrer por três diferentes maneiras; por difusão, devido às diferenças de concentração na solução; por migração dos íons sob influência do campo elétrico; por convecção, devido ao movimento hidrodinâmico do fluido. Na região próxima ao cátodo, ocorre principalmente os processos de migração e difusão. (GAMBURG, 2011)

#### 2.4.2 Fatores que influenciam na eletrodeposição

Diversos fatores podem influenciar o processo de eletrodeposição. Alguns são intrínsecos do processo, como a temperatura, agitação, densidade de corrente, concentração do eletrólito. Outros são externos ao processo em si, como a qualidade da superfície que será recoberta. (ASM,1994)

A velocidade de nucleação e crescimento são fatores importantes para determinar o tipo de depósito a ser obtido, sendo ela influenciada principalmente pela concentração de íons metálicos, pela densidade de corrente e pela presença de complexantes. (GAMBURG, 2011)

A limpeza da superfície é a primeira etapa a ser realizada, sendo de extrema importância, pois garante uma boa adesão do recobrimento ao substrato. (GAMBURG, 2011)

## 2.5 Processo de Cromagem

As propriedades do depósito de cromo são influenciadas pelo tipo de catalisador, pela proporção entre a concentração de ácido crômico a concentração de catalisador, bem como pelas condições de cromagem (TORRES-GONZÁLEZ, J.), ou seja, diferentes combinações desses parâmetros podem gerar diferentes propriedades que contribuem para a aplicabilidade do produto. A seguir são detalhados dois tipos de banho de cromo: o banho de cromo convencional e o banho de cromo catalisado.

### 2.5.1 Banho de Cromo Convencional

O banho de cromo convencional é constituído de ácido crômico e uma baixa quantidade de ácido sulfúrico (2,5-3g/L), e normalmente o ácido sulfúrico é usado como sua fonte (D'AMARO, 2004). A camada apresenta diversos poros que podem afetar as propriedades metalúrgicas da peça, principalmente, a resistência ao desgaste. (LAUSMANN, 2007)

Nesses processos, o tempo de cromagem é elevado devido à baixa eficiência, ou seja, reações secundárias (como a eletrólise da água) que competem com a reação de deposição do metal. (LAUSMANN, 2007)

### 2.5.2 Banho de Cromo Catalisado

Os banhos de cromo catalisados começaram a sua comercialização na década de 50. Os banhos catalisados com fluoreto apresentam as seguintes características, conforme citado por Lausmann (2007):

- a) altamente resistente à oxidação ácida e de outras soluções oxidantes, como soluções alcalinas;
- b) resistência à altas temperaturas;
- c) se a qualidade dos surfactantes for assegurada, podem ser utilizados em todas as soluções baseadas em  $\text{Cr}^{+6}$ , sem influenciar a qualidade da galvanização;

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

Quando no banho há catalisador com adição de fluoretos, a eficiência do processo é de aproximadamente 19 - 25 %, enquanto para banhos catalisados isentos de fluoretos está por volta de 13 - 18 %. (LAUSMANN, 2007) Os banhos catalisados, além da alta eficiência de deposição, apresentam a formação de uma camada com excelentes propriedades, inclusive a formação de micro trincas que influenciam a resistência mecânica da camada. Uma maior eficiência de deposição, além de proporcionar a obtenção de um revestimento com melhores propriedades, é um importante fator para elevação da produtividade, bem como redução no custo econômicos e energéticos.

### 2.5.3 Eletrodeposição de Cromo

O processo de eletrodeposição do cromo consiste na utilização de uma solução ácida de óxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ) comumente referido como ácido crômico; além disso, em menor concentração, tem-se a presença de ânions como sulfato ou complexos fluorídricos, uma vez que cromo não pode ser depositado em uma solução contendo apenas seu ânion e água (SVENSON,2006). Comumente, as diferentes eletrodeposições de cromo variam devido à concentração de ácido crômico, concentração de catalisador e parâmetros de processo. (SOMMER, 1991)

A eletrodeposição do cromo pode ser explicada com as reações a seguir:

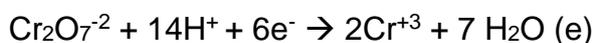
- Reações de Dissolução



- Reação de Deposição



- Reações Laterais



A maior parte da solução de eletrodeposição contém um cátion metálico como espécie a ser depositada, porém como é possível visualizar em (c), as soluções ácidas de cromo, apresentam como espécie um ânion complexo,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . (SOMMER, 1991)

A reação de deposição do cromo (c), normalmente, tem uma eficiência de 19-25% quando na presença de um catalisador, na ausência do mesmo esse valor pode ser menor que 19%. A reação em (d) é responsável pelo consumo de mais de 80% da energia presente no sistema. A reação em (f) ocorre próxima à superfície do ânodo inerte, sendo de extrema importância, pois gera uma nova quantidade de ácido crômico para a solução. (SOMMER, 1991)

#### 2.5.4 Fatores que influenciam na Cromagem

A espessura do revestimento de cromo, bem como a qualidade do recobrimento e suas propriedades são influenciadas por diversos fatores tais como: densidade de corrente aplicada, concentração de sais, temperatura do banho, presença de aditivo e natureza do metal base (cátodo) (GENTIL, 2022). Ainda, o tipo de corrente utilizada, contínua ou pulsada, modifica a morfologia do filme formado, como, por exemplo, a presença ou não de defeitos (trincas, porosidades) e o tamanho dos grãos. (GENTIL, 2022)

#### 2.5.5 Parâmetros do Processo de Cromagem

Os parâmetros do processo de cromagem que são importantes para a garantia de uma camada com boa aderência são a concentração química dos componentes do banho como ácido sulfúrico, catalisador, anidrido crômico; temperatura, densidade de corrente que influencia diretamente na velocidade de deposição, eficiência catódica do banho e concentração de contaminantes por exemplo, cromo trivalente. (D'AMARO,2004)

Na tabela a seguir são mostrados alguns parâmetros comumente utilizados no processo de eletrodeposição do cromo na indústria. Os banhos são divididos em cromo duro convencional não catalisado, com catalisadores fluoretados e catalisado sem presença de íon fluoreto. (D'AMARO,2004)

Tabela 2.1 – Características de diferentes banhos de cromagem

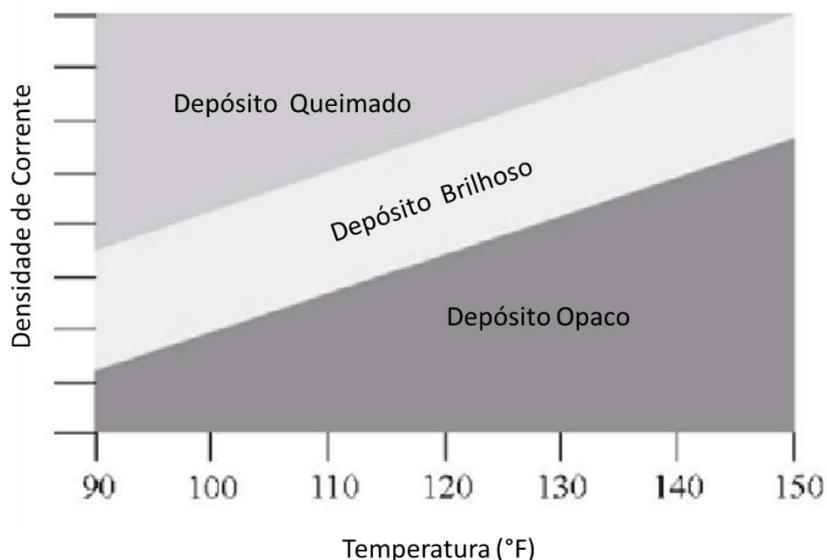
Constituinte	Convencional	Fluoretado	Isento de Fluoreto
Ácido Crômico (g/L)	250	250	300
Ácido Sulfúrico (g/L)	2,5-3,0	2,5-3,0	3,3-4,0
Temperatura (°C)	55-60	55-60	55-70
Densidade de Corrente (A/cm <sup>2</sup> )	30-50	30-50	30-50

Fonte: D'Amaro, 2004.

Os banhos convencionais nessas condições apresentam um revestimento opaco a semibrilhante com dureza de 850 a 950 HV. Os banhos fluoretados produzem peças com revestimento semibrilhante a brilhante com durezas maiores, 950 a 1050 HV. Os banhos catalisados isentos de íon fluoreto, além de terem a maior eficiência catódica aproximadamente de 25%, apresentam um revestimento de cromo duro brilhante a altamente brilhante, com durezas superiores a 1050 HV. A densidade de trinca comporta-se da mesma forma que a dureza, sendo superior para os banhos de cromo duro catalisado na ausência de íons fluoretos. (D'AMARO,2004)

Na Figura 2.4 se ilustra um gráfico que correlaciona o aspecto visual da camada de cromo com a densidade de corrente e a temperatura, aplicado para soluções de ácido crômico/sulfúrico. Percebe-se que para obter um depósito com brilho característico de cromo duro deve-se trabalhar com uma combinação ótima dos dois fatores.

Figura 2.4 – Dependência do aspecto da camada de cromo em relação à densidade de corrente e temperatura.



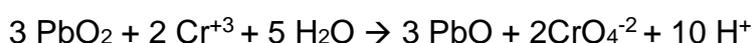
Fonte: SVENSON,2006.

#### 2.5.6 Ânodo no Processo de Cromagem

O ânodo é polo negativo do processo de eletrodeposição, segundo Lausmann (2007) o ânodo deve ser constituído de um material condutor, capaz de realizar a transferência de carga elétrica. O processo de cromagem dura utiliza comumente ligas de chumbo ou até mesmo chumbo de alta pureza. Em menor escala são usados ânodos de cobre e titânio. As ligas mais comuns de chumbo têm como segundo elemento o estanho ou o antimônio.

Os ânodos de cromo não são utilizados, pois, após a dissolução, formam-se íons de cromo trivalente que são prejudiciais para o processo. (GAMBURG, 2011)

As reações que ocorrem na superfície do ânodo de chumbo são: a oxidação do oxigênio presente na água e a reoxidação do cromo trivalente para cromo hexavalente.



A formação do óxido de chumbo (película marrom-escuro) é algo positivo, pois aumenta a vida útil do ânodo. Além disso, o óxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ) que recobre o ânodo de chumbo, funciona como um catalisador da reação de

reoxidação do cromo, uma vez que a formação de cromo trivalente é inerente ao processo de cromagem. (GAMBURG, 2011)

Os ânodos de chumbo com aproximadamente 7% de estanho são os melhores, já que o filme formado nessas ligas tem maior condutância. (GAMBURG, 2011)

### 2.5.7 Etapas do Processo de Cromagem

O processo de cromagem sobre liga de alumínio inicia com a linha de preparação que consiste em uma série de banhos químicos para preparação da superfície, proporcionando uma superfície isenta de óleos, graxas e outras sujidades que poderiam prejudicar a aderência e a aparência da camada de cromo. Na empresa em que o estudo foi realizado, o processo inicia com uma linha de preparação que consiste nas seguintes etapas:

- **Desengraxe:** o processo de desengraxe tem por objetivo remoção de óleo, graxas, desmoldantes, restos de sujidades provenientes dos processos de abrasão e fabricação, comumente essas sujidades têm baixa aderência ao substrato. Após esse processo as peças devem ficar levemente opacas;
- **Ativação alcalina:** Processo de decapagem, que tem a função de remover óxidos superficiais, carepas e sólidos incrustados na superfície. Após esse processo a peça fica escura;
- **Ativação Ácida:** a decapagem ácida proporciona a ancoragem da superfície, que pode atacar não somente os óxidos, mas consumir substrato. O processo de ativação ácida utiliza uma mistura de dois ácidos, o ácido nítrico e o fluorídrico, que tem por objetivo atacar os elementos de liga;
- **Zincato:** o processo de zincagem tem por objetivo formar uma fina camada de zinco na superfície da peça, que servirá como obstáculo para evitar a formação de óxido de alumínio prejudicial ao processo de cromagem. Caso ocorra a formação desse óxido

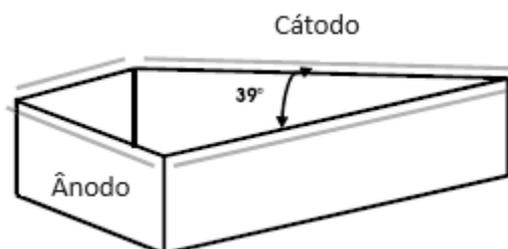
de alumínio, o cromo terá baixa aderência ao substrato e se desprenderá.

Posteriormente à linha de preparação, as peças são cromadas em banho de cromo ácido catalisado. Nessa etapa, ocorrerá a formação da camada de cromo que proporciona uma superfície dura, resistente à abrasão e com baixo coeficiente de atrito, aumentando a vida útil das peças funcionais.

## 2.6 Célula de Hull

A célula de Hull, desenvolvida em 1939, é metodologia versátil utilizada para avaliação da qualidade dos banhos de eletrodeposição. É constituída por uma cuba de material não-condutor (vidro, porcelana, polímero) e inerte ao eletrólito, em formato trapezoidal com capacidade de 250 a 1000 mL, na figura 2.5 é possível visualizar o formato da célula de Hull. O formato da cuba permite que em uma mesma peça seja simulada uma ampla faixa de densidades de corrente. (TEERATANANON, 2004)

Figura 2.5 – Célula de Hull



Fonte: TEERATANANON, 2004

Utilizando a célula de Hull se torna possível avaliar os efeitos ocasionados pelas variações na concentração de químicos do banho (eletrólitos, aditivos) e pelas variações de parâmetros de operação (temperatura e densidade de corrente); além disso, é possível avaliar o efeito de contaminantes orgânicos e inorgânicos na qualidade do revestimento. (NOHSE, 1966). Com essas análises é possível prever/evitar possíveis erros que ocorreriam no processo de deposição.

Para avaliação em célula de Hull, utiliza-se a norma DIN 50957:1978-01 que dispõe sobre os princípios gerais do teste. No ensaio, o cátodo (latão ou

ação) é posicionado na parede diagonal da célula de Hull, a célula é preenchida com o eletrólito que deve ser trocado em cada experimento e a temperatura é medida. O cátodo e o ânodo, cobertos o mais completamente possível com a solução, são conectados ao retificador. A corrente utilizada depende da faixa de trabalho a ser avaliada. Para a deposição de cromo brilhante, recomenda-se uma duração de teste de 4 min  $\pm$ 10s. A agitação do eletrólito é opcional, mas se for utilizada deve ser de forma lenta e no sentido paralelo ao cátodo. Após o processo de deposição, a peça é lavada com água corrente, seca e é realizado uma avaliação visual do recobrimento.

A distribuição de densidade de corrente no cátodo segue uma curva logarítmica (3) como (NOHSE, 1966):

$$DC = I(C_1 - C_2 \log L)$$

Onde,

DC = densidade de corrente em qualquer ponto

L = distância ao longo do cátodo

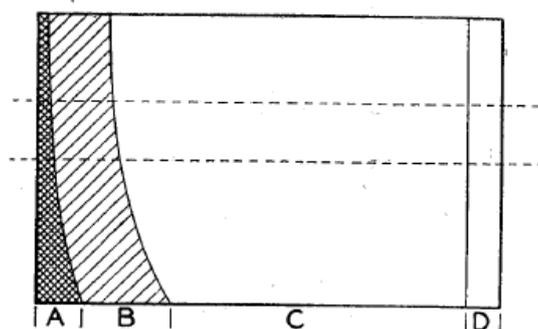
I = corrente

C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>= constantes que dependem da natureza do eletrólito

Porém a determinação exata da densidade de corrente para cada ponto não é de extrema importância, uma vez que o propósito geral da célula de Hull é uma avaliação qualitativa do recobrimento. Comumente, o importante é saber o valor mínimo, médio e máximo. (NOHSE, 1966). É válido salientar que a densidade de corrente depende de fenômenos como cinética de transferência de carga, transporte de massa e distribuição da corrente, ou seja, a modelagem de deposição de metais e sua relação com a densidade de corrente é muito mais complexa de como a densidade de corrente se mostra.

Para o cromo duro, a interpretação dos resultados ocorre em uma região pré-determinada, conforme ilustrado na figura 2.6, entre as linhas tracejadas. A maior densidade de corrente está localizada na região à esquerda (próximo a A), onde se terá normalmente um recobrimento escuro; já a região D (menor densidade de corrente) terá pouco ou nenhum recobrimento. (NOHSE, 1966).

Figura 2.6 – Típica distribuição de corrente e regiões na célula de Hull



Fonte: NOHSE, 1966.

Para a avaliação e classificação da aparência do recobrimento nas diferentes regiões, utiliza-se um quadro comparativo de acordo com a DIN 50957. Na figura 2.7, tem-se os códigos de identificação comumente aceitos para diferenciar o recobrimento ao longo da superfície. A aparência da superfície ou qualidade de recobrimento, para um mesmo eletrólito, tem relação direta com a corrente aplicada. (NOHSE, 1966).

Figura 2.7 – Códigos para identificação da aparência das diferentes áreas da placa de teste da célula de Hull



Fonte: NOHSE, 1966 (traduzido).

## 2.7 Eficiência Catódica

Durante o processo de eletrodeposição, espera-se que toda a corrente aplicada seja utilizada para a eletrodeposição do metal sobre o substrato. Porém, na prática, uma fração dessa corrente é utilizada em processos paralelos, como por exemplo reações secundárias de formação de gás hidrogênio. No caso do cromo, a maior parte da corrente é gasta na redução do hidrogênio, o que leva

a reação a uma eficiência de 13 a 18% quando não catalisado. Em processos com banho catalisado essa eficiência pode subir para até 25%.

A eficiência catódica, portanto, é a porcentagem de corrente total que é utilizada no processo de deposição catódica do metal. Para medir ela é necessário um amperímetro em série (corrente aplicada no teste), um cronometro (tempo de teste) e uma balança que irá medir a massa de material depositado. A massa prática é comparada com a teórica obtida pela Lei de Faraday. A fórmula (4) da eficiência catódica utilizada pode ser vista a seguir:

$$\% \text{ Eficiência Catódica} = \frac{W_{final} - W_{inicial}}{E_q \times t \times A}$$

Onde,

$W_f$  = massa final

$W_i$  = massa inicial

$E_q$  = equivalente eletroquímico

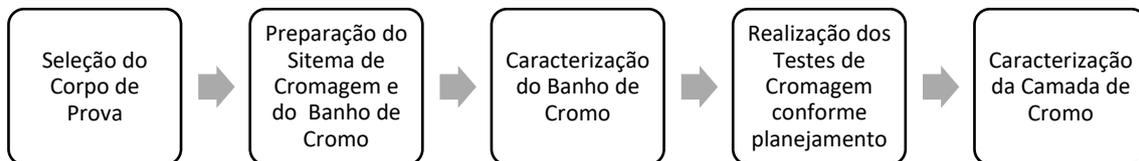
$t$  = tempo do teste (h)

$A$  = corrente usada no teste

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo tem como objetivo apresentar os materiais e métodos que foram utilizados para a obtenção de uma camada de cromo sobre um substrato de liga de alumínio e quais propriedades metalúrgicas foram utilizadas para a caracterização dessa camada de cromo. Os parâmetros de processo estudados foram tempo de cromagem, densidade de corrente, temperatura e concentração de catalisador; as propriedades metalúrgicas caracterizadas foram espessura de camada, dureza HV0.1, aderência e densidade de trincas, que são os importantes para o processo industrial estudado.

Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia abordada no estudo



Fonte: a autora, 2022.

#### 3.1 Corpo de Prova

Os testes foram realizados utilizando como substrato uma liga de alumínio A380 que contém como principal elemento de liga o silício; a composição química da liga está descrita na Tabela 3.1. O corpo de prova foi obtido pelo processo de fundição sob pressão nas dimensões descritas na Figura 3.2. O corpo de prova foi confeccionado com a mesma liga de alumínio utilizada na produção dos blocos de motor, para se ter um substrato equivalente ao processo de produção. Para todos os testes os corpos de prova vieram do mesmo lote de fabricação com o intuito de evitar quaisquer diferenças devido à composição química do substrato e condições de parâmetros de processo.

Tabela 3.1 – Composição química da liga de Alumínio, %

Elemento	Especificação	Média
Si	9,5-11	10,5
Cu	2,5-3,5	3,2
Mn	0,1-0,5	0,32
Mg	0,1-0,5	0,25
Fe	0,75-1,10	0,85
Ti	0,05-0,15	0,1
Ni	≤0,3	0,15
Zn	≤1,5	1,1
Al	Restante	83,53

Fonte: a autora, 2022.

Figura 3.2 – Dimensões do Corpo de Prova



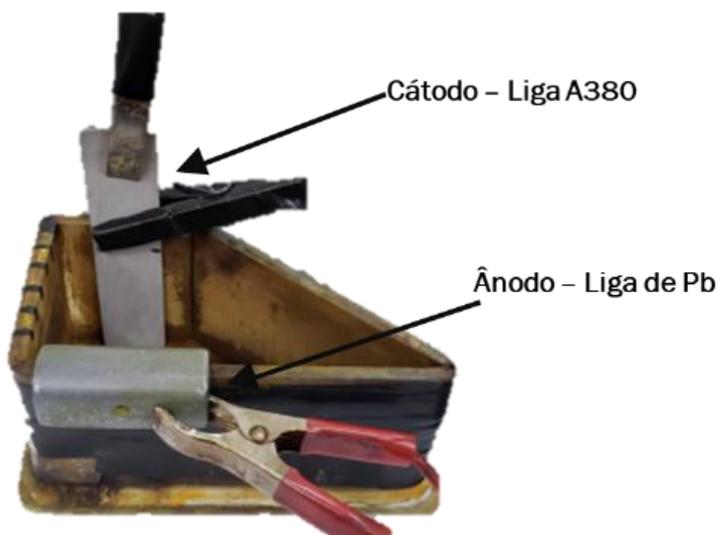
Fonte: a autora, 2020.

### 3.2 Sistema de Cromagem em Bancada

Em uma célula de eletrodeposição, o corpo de prova de liga A380 e o ânodo de chumbo foram colocados em posição paralela para que durante o processo de cromagem o cátodo estivesse submetido a uma densidade de corrente homogênea em toda a superfície. O sistema montado pode ser visualizado na Figura 3.3. O volume de solução utilizado foi de aproximadamente 0,25 L o que permitiu a cromagem de aproximadamente 0,12 dm<sup>2</sup>, isso equivale a 25% da área útil do corpo de prova.

O teste utilizou ainda um retificador de corrente, uma chapa de aquecimento com agitação da marca Fisatom e um termômetro digital com ponteira metálica. Para melhor manutenção da temperatura do banho durante a realização do teste, foi utilizado um banho maria.

Figura 3.3 – Adaptação da célula de Hull para teste com amostras em sistema paralelo, sem variação de densidade de corrente



Fonte: a autora, 2020.

### 3.2.1 Banho de Cromo

O banho de cromo foi preparado iniciando-se pela pesagem do sal de anidrido crômico em balança semi-analítica, posteriormente adicionou-se água deionizada e ácido sulfúrico, esse último para uma proporção de 2% em massa entre  $\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{2-}$ . Para o teste com diferentes concentrações de catalisador, a solução foi separada em diferentes balões volumétricos para atendimento das quantidades requeridas pelos parâmetros de teste. A adição de catalisador ocorreu em diferentes quantidades para atender à concentração exigida, após a adição de catalisador e resfriamento da solução até temperatura ambiente, ela foi avolumada com água deionizada até o volume final.

### 3.3 Seleção de Parâmetros de Teste

Quatro parâmetros são importantes no processo de cromagem: densidade de corrente, temperatura do banho e concentração de catalisador no que diz respeito a densidade de trincas; e o tempo, que influência na espessura da camada de cromo.

Logo, os parâmetros de teste foram escolhidos pensando nessas condições de controle. As condições foram separadas em 4 grupos e para cada condição a amostra foi cromada em duplicada.

Na Tabela 3.2 é possível verificar os parâmetros selecionados. O tempo de 25 minutos foi utilizado para os testes de densidade de corrente, temperatura e concentração de catalisador, pois segundo a Lei de Faraday, com uma eficiência catódica de 25%, este é o tempo mínimo para a formação de camada de cromo com espessura suficiente para medição de dureza e densidade de trincas. Os grupos de teste foram coloridos com a coloração cinza na Tabela 3.2, para um grupo de teste, os demais parâmetros permaneceram constantes.

Tabela 3.2 – Parâmetros de Teste, agitação foi mantida constante de 450±100 rpm

A/dm <sup>2</sup>	A	T (°C)	Tempo (min)	Conc. de Catalisador (g/L)
55	6,74	60	25	6
83	10,17	60	25	6
130	15,92	60	25	6
83	10,17	60	25	6
83	10,17	67	25	6
83	10,17	74	25	6
83	10,17	67	10	6
83	10,17	67	15	6
83	10,17	67	20	6
83	10,17	67	25	6
83	10,17	67	30	6
83	10,17	67	35	6
83	10,17	67	40	6
83	10,17	67	25	0
83	10,17	67	25	2
83	10,17	67	25	4
83	10,17	67	25	6
83	10,17	67	25	8
83	10,17	67	25	13
83	10,17	67	25	15

Fonte: a autora, 2020.

A distância entre o cátodo e o ânodo (dAC) também foi testada. O intuito do teste foi verificar a possibilidade de cromar na célula modificada com uma distância entre o cátodo e o ânodo que seja próxima à utilizada na linha de cromagem industrial, onde o valor máximo aceito de distância é de 9 mm. As distâncias testadas e os parâmetros utilizados nesse teste podem ser visualizados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros de Teste - Distância entre o cátodo de o ânodo

<b>A/dm<sup>2</sup></b>	<b>A</b>	<b>dAC (mm)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Agitação (rpm)</b>	<b>Tempo (min)</b>
83	10,17	44,79	60	450±100	25
83	10,17	36	60	450±100	25
83	10,17	28,61	60	450±100	25
83	10,17	16,59	60	450±100	25
83	10,17	7,59	60	450±100	25

Fonte: a autora, 2020.

### 3.4 Preparação dos Corpos de Prova

Foram preparados 60 corpos de prova da liga A380 por injeção sob pressão. Antes da realização da cromagem eles foram submetidos a uma linha de preparação para a superfície. A linha de preparação é composta das seguintes etapas:

- Desengraxe: composição química de caráter alcalino com concentração entre 50 e 70 g/L e temperatura de 60°C. O tempo de submersão é de 300 segundos;
- Banho Alcalino: solução aquosa de soda caustica (NaOH) com concentração entre 75 e 90 g/L e temperatura aproximada de 52°C. O tempo de submersão é de 35 segundos;
- Lavagem: três tanques de lavagem em sequência, para eliminação dos resíduos do banho alcalino;

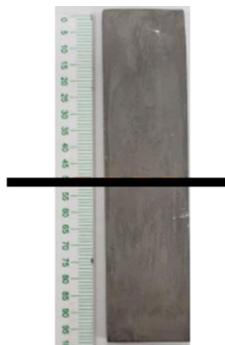
- Banho Ácido: solução diácida contendo ácido fluorídrico (HF, concentração inicial de 73%) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, concentração inicial de 52%). A proporção utilizada é de 94% de HF para 6% de HNO<sub>3</sub>, sendo o banho mantido no intervalo de 18 a 24°C. A peça é imergida por 65 segundos;
- Lavagem: três tanques de lavagem em sequência para eliminação dos resíduos do banho ácido;
- Zincagem: solução aquosa de zinco com concentração entre 260 e 280 g/L no intervalo de temperatura de 18 a 24 °C. O tempo de submersão é de 40 segundos;
- Lavagem: eliminação dos resíduos da zincagem;

O processo de preparo da superfície se deu por imersão em cada um desses banhos. O preparo das peças ocorreu na linha de preparação da Empresa com tanques fabricados em aço inox com revestimento de PVDF, possuindo um sistema de exaustão individual e agitação para garantia dos parâmetros de processo e homogeneidade. Os corpos de prova foram colocados em cestos de aço inox e submersos em cada banho. Após a linha de preparação, o tempo útil para se realizar a cromagem do corpo de prova é de 7 dias.

### 3.5 Processo de Cromagem

O processo de cromagem iniciou com o posicionamento do cátodo e do ânodo a 7,59 mm de distância conforme testes realizados previamente. Essa distância foi escolhida, pois apresentou um recobrimento com boa qualidade (brilhoso, sem queimas ou bolhas) e atende a especificação da linha de cromagem da Empresa, em que distância entre o cátodo e o ânodo no processo de cromagem pode ser no máximo de 9 mm. Posteriormente, conectaram-se as terminações do retificador em cada um dos eletrodos, positiva no ânodo e negativa no cátodo. A solução de cromo previamente aquecida foi colocada na célula até a altura da marcação, conforme Figura 3.4. Após, foi posicionado o agitador magnético na parte de trás do ânodo para garantir a homogeneidade da solução sem interferência no fluxo de elétrons entre o cátodo e o ânodo. Na Figura 3.5 se mostra o sistema completo de cromagem.

Figura 3.4 – Corpo de Prova com marcação em 0,12 dm<sup>2</sup>.



Fonte: a autora, 2020.

Figura 3.5 – Sistema de Cromagem para realização dos testes com distância entre o cátodo e o ânodo de 7,59 mm.



Fonte: a autora, 2020.

O tempo de cromagem foi controlado utilizando-se de um cronômetro calibrado e a temperatura foi medida no início e no fim do processo de cromagem, bem como a cada dez minutos de teste. Após a cromagem, a solução era descartada para evitar que contaminantes como chumbo, alumínio e cromo trivalente interferissem no processo de formação da camada de cromo subsequente. Além disso, o ânodo de chumbo era limpo para a eliminação da camada de cromato de chumbo da superfície.

Após a realização dos primeiros testes de cromagem, percebeu-se a difícil manutenção da temperatura, logo para os demais testes optou-se pela utilização de um sistema de banho maria que possibilitou um melhor controle e estabilidade da temperatura, principalmente para tempos de cromagem longos (acima de 15 minutos). Na Figura 3.6, é possível observar o sistema com o banho maria.

Figura 3.6 – (a) Visão Frontal do Teste – Chapa de aquecimento/agitador magnético com rotação aprox. de 400 rpm. (b) Visão Superior do Teste – Utilização de banho maria para manutenção da temperatura. A temperatura da solução foi medida no início e no final, bem como a cada 10 minutos de teste.

a)



b)



Fonte: a autora, 2020.

Após cada teste de cromagem, o corpo de prova era limpo com água deionizada e álcool etílico.

### 3.6 Caracterização Química do Banho de Cromo

Para a caracterização química do banho de cromo, foram realizados teste de condutividade do banho, avaliação de contaminantes por absorção atômica, avaliação da concentração de sulfato e catalisador por cromatografia iônica e avaliação de cromo hexavalente por titulação potenciométrica. As últimas avaliações foram realizadas no Process Lab IC, que é uma unidade automática e integrada de avaliação de soluções de cromo. O equipamento pode ser visualizado na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Process Lab IC com a unidade de amostragem, titulação potenciométrica e cromatografia iônica, respectivamente



Fonte: a autora, 2020.

Devido à necessidade de sigilo industrial quanto aos métodos de avaliações, bem como especificações de processo e resultados encontrados, essas avaliações não serão abordadas em profundidade. Porém, todos os banhos utilizados no estudo atenderam às especificações necessárias.

### 3.7 Caracterização Metalúrgica da Camada de Cromo

Para a caracterização das propriedades metalúrgicas do revestimento de cromo, os testes a seguir foram realizados.

#### 3.7.1 Avaliação Visual da Qualidade de Camada

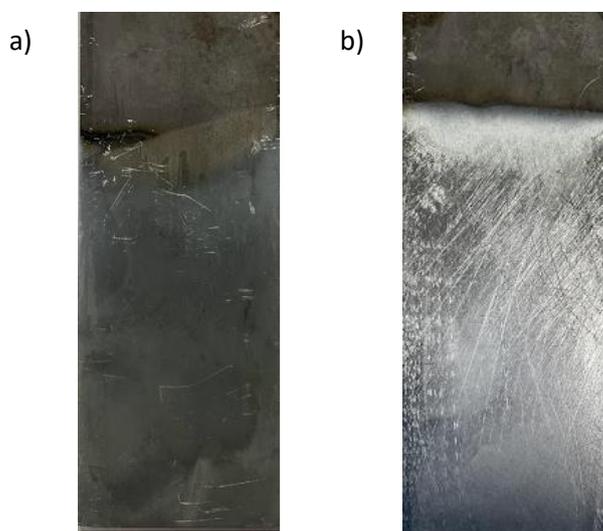
A avaliação visual da camada de cromo tem objetivo puramente qualitativo de classificar o recobrimento. A avaliação visual é normalmente utilizada para separar amostras com recobrimento suficiente e insuficiente.

No caso do recobrimento suficiente, a peça deve apresentar um revestimento homogêneo e com brilho característico de cromo duro. O recobrimento insuficiente, ocorre quando a camada depositada não fica homogênea, quando o recobrimento fica opaco ou quando se percebe a

coloração de fundo do cátodo de alumínio, que é um indicio de espessura de cromo muito baixa ( $<5\mu\text{m}$ ).

A avaliação visual da qualidade de camada foi realizada a olho desarmado logo após a limpeza do corpo de prova. O corpo de prova foi avaliado quanto à uniformidade da camada de cromagem e ao brilho do depósito. Como exemplo, na Figura 3.8 temos a comparação entre duas condições de cromagem. A condição a) em que se tem um depósito mais fino que o usual e conseqüentemente sem o brilho e b) em que o depósito tem espessura alta devido ao tempo de cromagem e brilho característico de depósito de cromo.

Figura 3.8 – Avaliação visual do depósito de cromo em a) amostra sem brilho b) amostra com brilho e uniformidade de camada



Fonte: a autora, 2021.

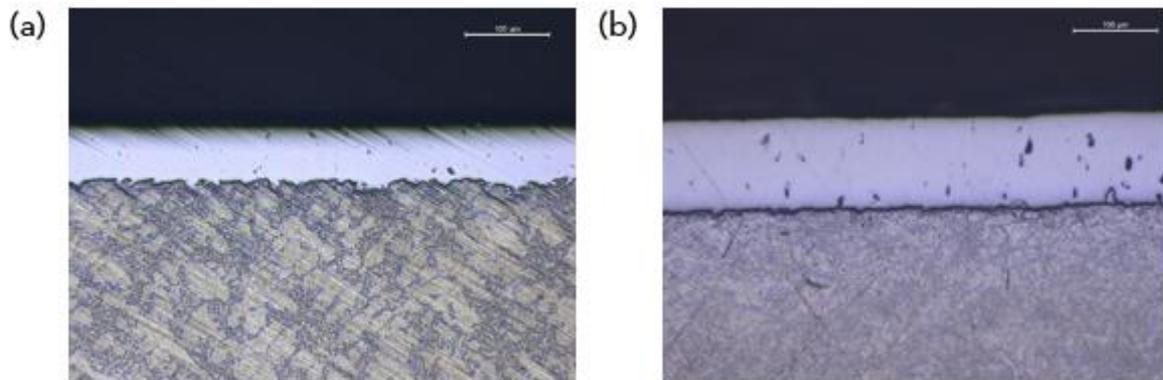
### 3.7.2 Ancoragem do Cromo e Espessura de Camada de Cromo

A ancoragem do cromo no substrato é uma propriedade extremamente importante, pois deve-se garantir uma boa adesão para que a camada de cromo não se desprenda durante os processos de abrasão.

A qualidade de ancoragem depende, essencialmente, do ataque dos agentes ácidos durante o processo de ativação ácida. O ácido fluorídrico removerá os cristais de silício, e o ácido nítrico os demais metais. Na Figura 3.9, tem-se a comparação entre uma ancoragem boa e uma ancoragem ruim. A ancoragem suficiente ocorre quando se tem a formação de âncoras entre o

revestimento e o substrato e a ancoragem insuficiente ocorre quando a superfície de contato entre ambos é lisa.

Figura 3.9 – (a) Revestimento com adequada ancoragem ao substrato (b) Revestimento com baixa ancoragem ao substrato



Fonte: a autora, 2021.

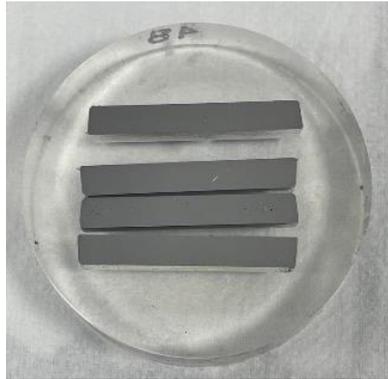
Para avaliação da qualidade da ancoragem e determinação da espessura da camada de cromo, a amostra foi cortada em máquina de corte na posição indicada pela linha tracejada na Figura 3.10. Posteriormente, foi embutida a quente em uma prensa de embutimento utilizando resina acrílica. A sequência de embutimento é a seguinte: 3 minutos de aquecimento, 4 minutos de resfriamento com a pressão de 200 bar. A amostra obtida foi identificada, lixada utilizando a sequência de lixa P80, P120, P320, P400, P600 e polida em suspensão de alumina 3 µm por 2 minutos. Na Figura 3.11, é possível ver a amostra final obtida.

Figura 3.10 – A linha tracejada marca o local em que o corte da amostra foi realizado para avaliação de ancoragem de cromo e espessura de camada.



Fonte: a autora, 2021

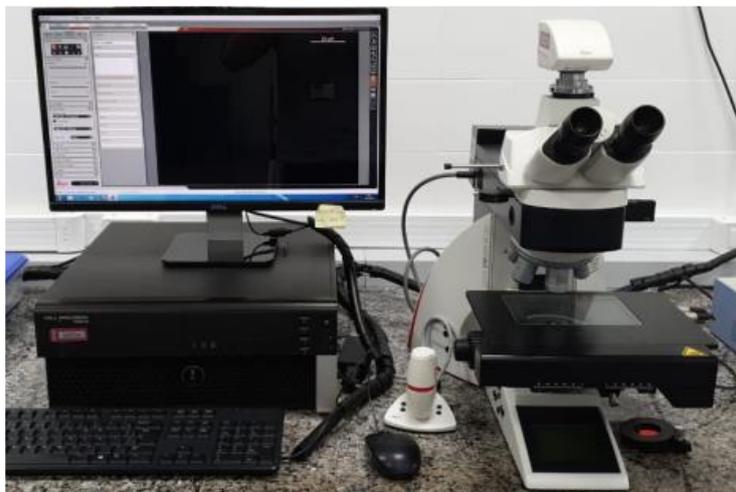
Figura 3.11 – Corpo de Prova para avaliação metalúrgica



Fonte: a autora, 2021

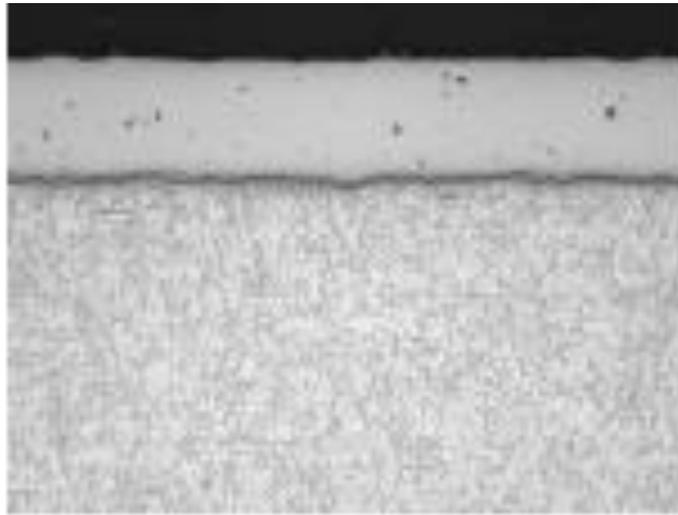
A amostra foi avaliada em microscópio óptico laica com software LAS V4.9. O microscópio utilizado pode ser visualizado na Figura 3.12. Para avaliação da espessura e ancoragem da camada de cromo, utilizou-se a lente de 50x, o que gera uma magnificação de 500x. Na Figura 3.13 percebe-se que a camada de cromo é facilmente mensurável, uma vez que a camada e o substrato apresentam aspectos visuais bem diferentes. A camada de cromo apresenta um aspecto esbranquiçado, enquanto a liga de alumínio tem até sua microestrutura revelada sem a necessidade de ataque químico.

Figura 3.12 – Microscópio Óptico da marca Leica com software LAS V4.9



Fonte: a autora, 2021.

Figura 3.13 – Aspecto da camada de cromo em microscópio ótico. A camada de cromo apresenta um aspecto esbranquiçado, enquanto a liga de alumínio tem até sua microestrutura revelada sem a necessidade de ataque químico.



Fonte: a autora, 2020.

### 3.7.3 Dureza

A dureza é uma propriedade bastante importante do cromo duro, sendo ela de 800 a 1200 HV. A dureza Vickers utilizada nessa avaliação trata-se de uma dureza por penetração.

A dureza Vickers relaciona a carga aplicada com a área superficial da impressão. O penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada e com ângulo de 136° entre as faces opostas. (GARCIA, Amauri. 2000). Por ser de diamante, o penetrador é praticamente indeformável e como todas as impressões são semelhantes entre si, a dureza Vickers é independente da carga aplicada, isto é, o número de dureza obtido é o mesmo independente da escala utilizada. A mudança da carga é necessária para se obter uma impressão regular sem deformação da amostra. (DE SOUZA, 2019)

As vantagens da escala em Vickers é ser uma escala contínua de carga e deixar impressões extremamente pequenas, podendo se utilizar cargas de 10 a 0,1 kg. O método exige cuidado na preparação do corpo de prova e ao se realizar o ensaio, deve-se manter uma distância mínima de 2,5 comprimentos da diagonal de cada indentação. (GARCIA, Amauri. 2000).

A medição da dureza foi realizada utilizando a dureza por penetração Vickers (HV), sendo o método baseado na norma ASTM E384. O ensaio utilizou os corpos de prova previamente preparados, conforme item 3.7.2. O equipamento utilizado para medida foi o Qness, Figura 3.14, com carga aplicada de 0,1 kgf (100 g). O equipamento foi previamente verificado utilizando-se um padrão de dureza primário no valor de 820 HV0.1.

Figura 3.14 – Equipamento utilizado para o ensaio de dureza Vickers, Durômetro Qness

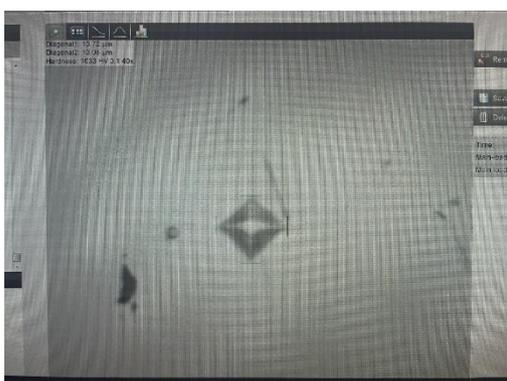


Fonte: a autora, 2021

Foram realizadas 10 indentações de dureza por corpo de prova, sendo que apenas 3 medidas das 10 foram utilizadas, pois uma boa parte das medidas apresenta quebras ou trincas do ponto devido à fragilidade da camada de cromo. Na Figura 3.15 se mostra o exemplo de uma indentação boa e de uma indentação reprovada.

Figura 3.15 – Exemplo de indentação de HV0.1, em a) um ponto de dureza aprovado e em b) um ponto de dureza reprovado

a)



b)



Fonte: a autora, 2021

### 3.7.4 Densidade de Trincas

Para avaliação da densidade de trincas linear, trincas/cm, é inicialmente realizado um ataque eletroquímico no local indicado na Figura 3.16. O ataque eletroquímico consiste em uma etapa que utiliza um potencial de 15 V por 20 s. A solução de ataque é uma solução alcoólica de ácido perclórico, etileno glicol, água deionizada e álcool etílico. O equipamento é a poltriz eletroquímica da marca Struers, mostrada na Figura 3.17.

Figura 3.16 – No círculo foi realizado o ataque eletroquímico para medição de densidade de trincas



Fonte: a autora, 2021

Figura 3.17 – Poltriz Eletroquímica usada para o ataque eletroquímico e revelação das trincas

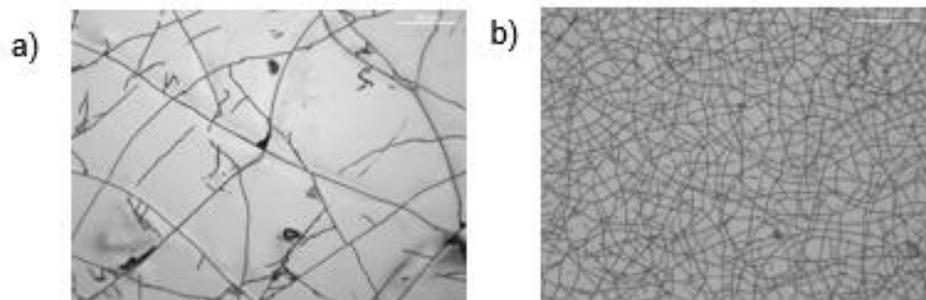


Fonte: a autora, 2021

Por utilizar uma solução ácida, se ataca preferencialmente as regiões das trincas, ocasionando um consumo de material nesse local. Com esse método é possível calcular a densidade de trincas para uma determinada amostra. Na Figura 3.18 a seguir têm-se as imagens obtidas por microscopia ótica para dois

corpos de prova com diferentes densidades de trincas. Na Figura 3.18 a), a quantidade foi de 70 trincas, em (b) a quantidade foi de 400 trincas.

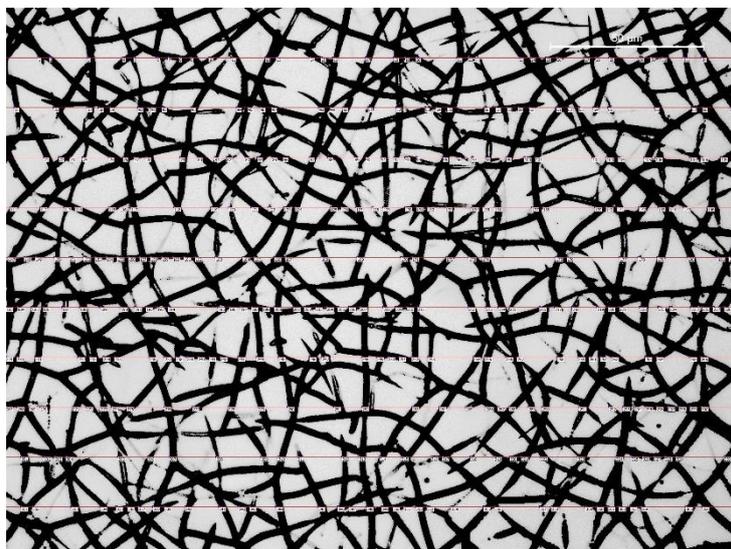
Fig. 3.18 – Imagens obtidas por microscopia ótica após ataque eletrolítico. Em a) 70 trincas em b) 400 trincas



Fonte: a autora, 2019.

Para medição de densidade de trincas, após o ataque eletroquímico, na área de 1 cm<sup>2</sup> são capturadas duas imagens na região mais central do ataque. As duas imagens foram realizadas utilizando a lente de 20x do Microscópio Ótico da Leica. As trincas foram contabilizadas utilizando o software da MIPS, que calcula o número de trincas em 10 linhas equidistantes. Na Figura 3.19 é possível visualizar uma imagem após a medida no software.

Figura 3.19 – Densidade de trincas calculada usando software da MIPS.



Fonte: a autora, 2022

Os critérios utilizados para classificar uma marca na superfície como trinca são os seguintes: a marca deve atravessar a linha vermelha sobreposta

pelo software na imagem e a marca deve fechar o que seria semelhante a um contorno de grão. Qualquer marca que não atenda esses critérios não deve ser contabilizada. Na Figura 3.20, é possível verificar melhor os exemplos de critérios de inclusão e exclusão de uma trinca. As flechas verdes indicam dois modos de trincas que devem ser adicionados de acordo com os critérios expostos acima. Na Figura 3,20 b), percebe-se a exclusão da trinca “332”, pois ela não fecha um contorno de grão, como a 334 também não. Esse processo de inclusão e exclusão é feito de forma manual, após a colocação da máscara no software MIPS. O processo de correção é realizado utilizando o método de contagem no software LAS V4.9, cada trinca e cada linha é individualmente avaliada as trincas são adicionas e/ou excluídas conforme os critérios já citados. A nova densidade de fissuras linear é calculada usando a seguinte formula para o cálculo de densidade de trincas linear (6):

$$\text{Densidade de Fissuras Linear} = \frac{MIPS + Ad - Ex}{10 \times L}$$

, onde

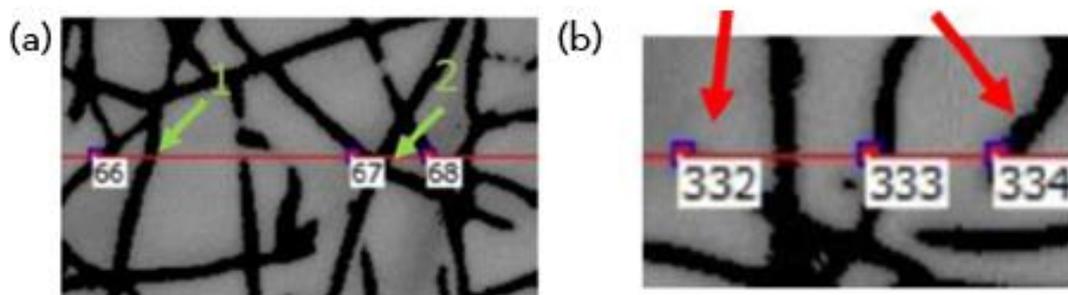
*MIPS* são as trincas contabilizadas pelo software

*Ad* são as trincas adicionadas de forma manual de acordo com os critérios

*Ex* são as trincas excluídas de forma manual de acordo com os critérios

*L* é o comprimento de cada uma das linhas plotadas pelo software em cm

Figura 3.20 – (a) Critério de inclusão e (b) exclusão de trincas



Fonte: a autora, 2021

Por estudos anteriores de R&R (Reprodutibilidade e Repetitividade), a metodologia utilizada para medição de densidade de trincas apresenta um erro de  $\pm 150$  trincas/cm, isso significa que amostras que variem dentro desse intervalo são estatisticamente iguais.

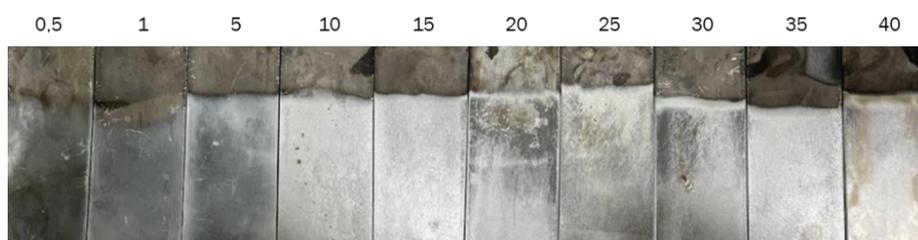
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar os resultados foram realizadas cinco análises: 1- avaliação visual da camada (teste de tempo), 2- espessura de camada de cromo (teste de tempo), 3- aderência, 4- densidade de trincas e 5- dureza. Além disso, os resultados obtidos para o teste de temperatura foram comparados com os cilindros produzidos anteriormente em linha de teste industrial.

### 4.1 Avaliação Visual da Camada

A avaliação visual da camada foi realizada para as amostras obtidas no teste com variação de tempo. Na figura 4.1, é possível visualizar a qualidade dos depósitos obtidos em diferentes tempos de cromagem.

Figura 4.1 - Influência do tempo (de 0,5 minutos até 40 minutos) de cromagem no aspecto visual da camada. Parâmetros: 83 A/dm<sup>2</sup>, 67 °C.



Fonte: a autora, 2023.

Nos depósitos de 0,5 a 1 minuto é possível observar a cor características do substrato, ou seja, esses tempos de cromagem não são suficientes para formar recobrimentos com poder de cobertura e brilho característico de cromo duro.

Nos depósitos de 5 a 10 minutos, se pode observar a formação de um depósito com características visuais melhores, porém o aspecto apresentado por essa camada ainda não tem um brilho característico de cromo duro.

Para os depósitos com tempos superiores a 10 minutos, todas as condições apresentaram brilho característico de cromo duro. Para o tempo de 40 minutos, percebeu-se nas amostras uma “queima” lateral do cromo, possivelmente devido ao aumento de densidade de corrente ou temperatura no local. Pelo aspecto visual, o tempo de deposição selecionado para os testes deve

ser igual ou superior a 25 minutos, sendo necessário cortar a amostra para visualizar se ela tem camada com espessura o suficiente para medidas de dureza e avaliação de densidade linear de trincas. A espessura de camada para os tempos de 10 até 40 minutos de cromagem foram avaliados no item 4.2

#### 4.2 Espessura de Camada e Aderência

O parâmetro com maior influência na espessura da camada de cromo é o tempo de deposição utilizado. Na Tabela 4.1 se apresenta os valores teóricos obtidos utilizando a fórmula (2) descrita anteriormente no item 2.4.1 e uma eficiência catódica de 25%. A camada de cromo apresenta valores suficientes para a medida de dureza e densidade linear de trincas a partir de 25 minutos de deposição. Ou seja, para os demais testes, devido ao bom aspecto visual e boa espessura de camada, o tempo de 25 minutos foi utilizado, pois é menor tempo no qual se obtém uma camada de cromo com as condições necessárias para os testes de dureza e densidade de trincas.

Os valores reais obtidos nas amostras podem ser visualizados na Tabela 4.1, bem como no gráfico da Figura 4.2. Percebe-se que o erro encontrado para a espessura de camada é de 23,42% para o caso de 40 min até 44,64% para o teste com 20 minutos. Isso pode ter ocorrido devido a alguns problemas no sistema de cromagem como:

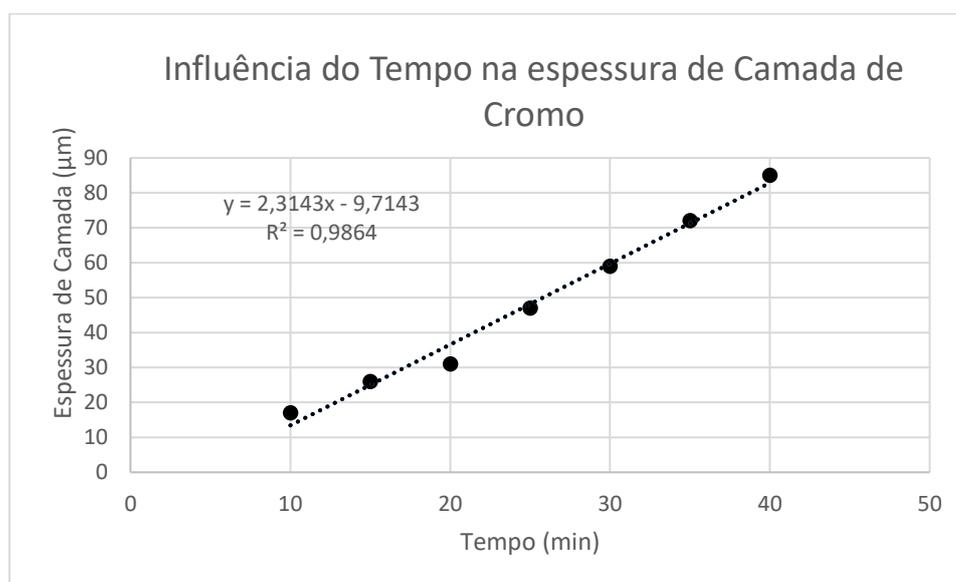
- agitação insuficiente de solução, o que pode ter prejudicado o fluxo de trocas de íons próximos à superfície;
- diferença entre a corrente selecionada e a corrente efetivamente enviada ao sistema;
- controle e estabilidade de temperatura no sistema para tempos maiores que 25 min;

Tabela 4.1 - Espessura de Camada Teórica x Espessura obtida no teste. Na última coluna tem-se o erro calculado. Parâmetros: 83 A/dm<sup>2</sup>, 67 °C.

Tempo (min)	Espessura Obtida (µm)	Espessura Teórica (µm)	Erro (%)
10	17	28	39,29
15	26	42	38,10
20	31	56	44,64
25	47	69	31,88
30	59	83	28,92
35	72	97	25,77
40	85	111	23,42

Fonte: a autora, 2023

Figura 4.2 - Gráfico da influência do tempo na espessura de camada de cromo. O R<sup>2</sup> indica que o sistema tem comportamento linear.

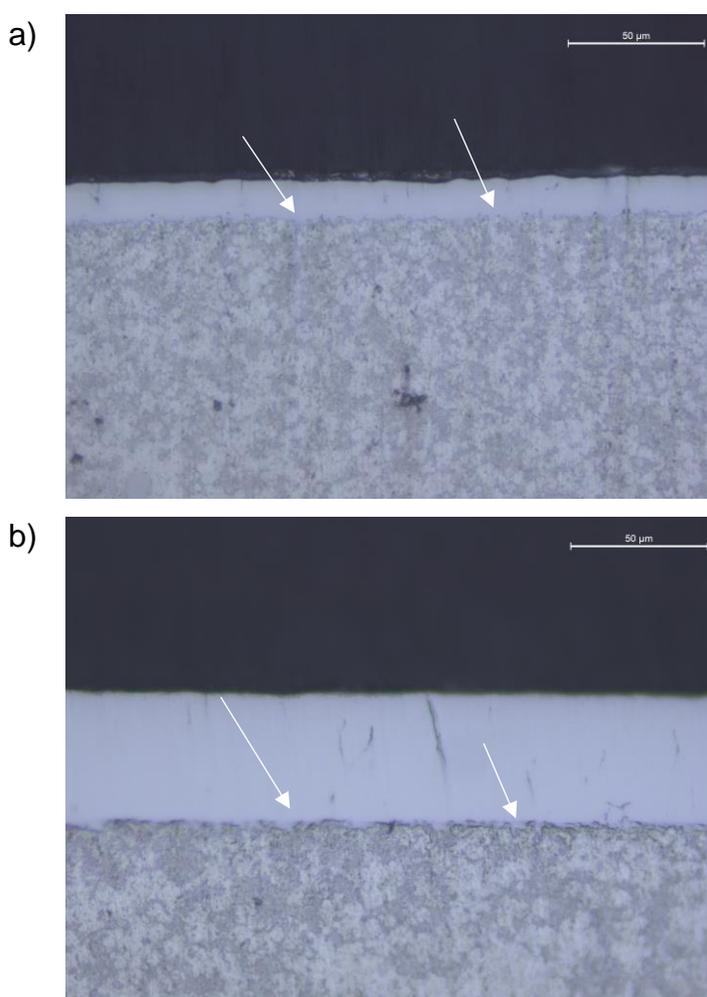


Fonte: a autora, 2023.

Para os valores obtidos de camada, a eficiência catódica média foi de 16,96%, o que demonstra que o sistema de cromagem proposto necessita de melhorias para atender à eficiência esperada de um banho de cromo catalisado, que dever ser de 19-25%.

A aderência do revestimento ao substrato foi avaliada de forma qualitativa após preparo das amostras. Conforme Figura 4.3, as amostras com diferentes níveis de espessura de camada apresentaram resultados satisfatórios de aderência de camada. Na figura, é possível visualizar a presença de ancoragem e um crescimento homogêneo da camada de cromo. Os locais em que é possível ver a ancoragem estão indicados com flechas brancas

Figura 4.3 - Imagens transversais de corpos de prova de liga de alumínio revestidas por cromo eletrodepositado a) com 10 minutos de cromagem b) com 25 minutos de cromagem. Os locais em que é possível ver a ancoragem estão indicados com flechas brancas.



Fonte: a autora, 2023.

#### 4.3 Densidade de Trincas

A densidade linear de trincas, segundo Lausmann (2007) é um parâmetro relacionado com as propriedades mecânicas do cromo, além disso, é um parâmetro desejável para a qualidade da camada de cromo duro depositado.

Como demonstrado no item 3.5.4 deste trabalho para medição de densidade de trincas, densidades com diferenças de  $\pm 150$  trincas/cm são estatisticamente iguais.

Cada item a seguir avalia um teste que foi realizado com a modificação de algum parâmetro. O item 4.3.4 compara os resultados obtidos no teste de temperatura com aqueles produzidos na linha de teste industrial.

#### 4.3.1 Teste de Temperatura

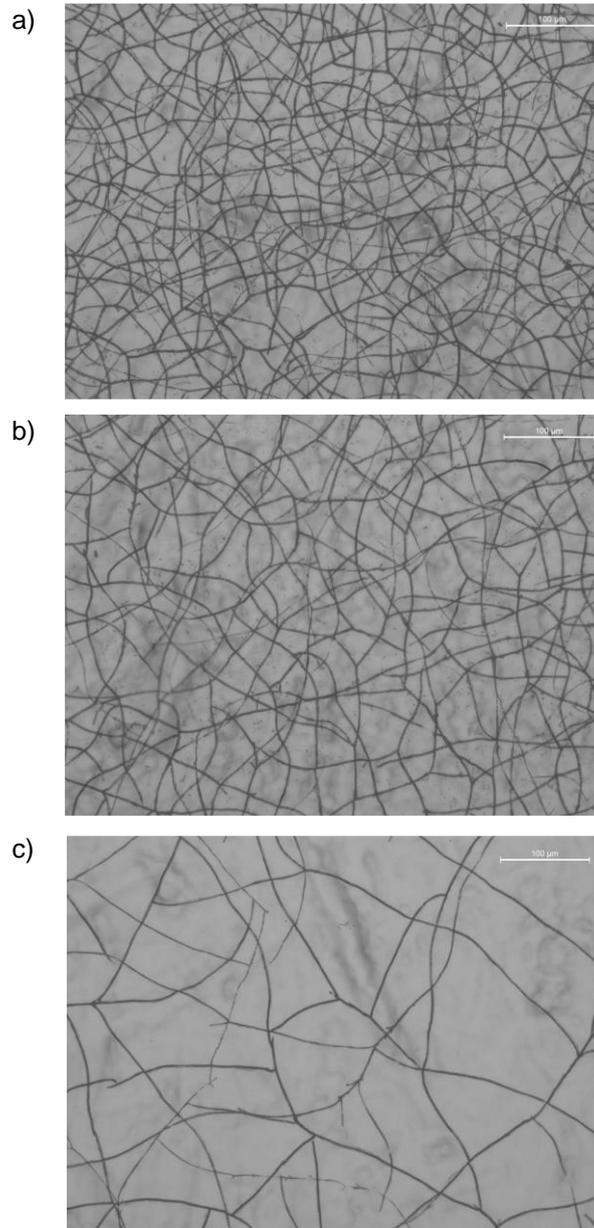
Nesse teste, a temperatura foi estudada em três valores: 60°C, 67°C e 74°C; o tempo utilizado foi de 25 minutos de cromagem com uma densidade de corrente de 10,17 A/dm<sup>2</sup>. O sistema teve uma agitação de 400 rpm com concentração de catalisador de 6 g/L. Durante os testes, os parâmetros de tempo, densidade de corrente, agitação e catalisador se mantiveram constantes.

A densidade de trincas para o teste de temperatura pode ser visualizada na Figura 4.4. Os valores obtidos de densidade de trincas foram 720, 471 e 185 trincas/cm para 60°C, 67°C e 74°C respectivamente. Esse parâmetro apresenta uma influência negativa sobre essa propriedade, quanto maior a temperatura do banho de cromo, menor a densidade de trincas. O gráfico na Figura 4.5 demonstra um coeficiente de determinação R<sup>2</sup> de 0,9984.

O R<sup>2</sup> é uma medida descritiva da proporção da variação de Y por variações em X, segundo o modelo de regressão especificado. Quanto maior o R<sup>2</sup>, mais explicativo é o modelo linear, ou seja, melhor ele se ajusta à amostra, sendo que o R<sup>2</sup> pode variar de 0 a 1. O coeficiente de determinação é uma medida sempre positiva, sendo obtida na regressão linear simples, elevando-se o coeficiente de correlação de Pearson ao quadrado. (FILHO, s.d.)

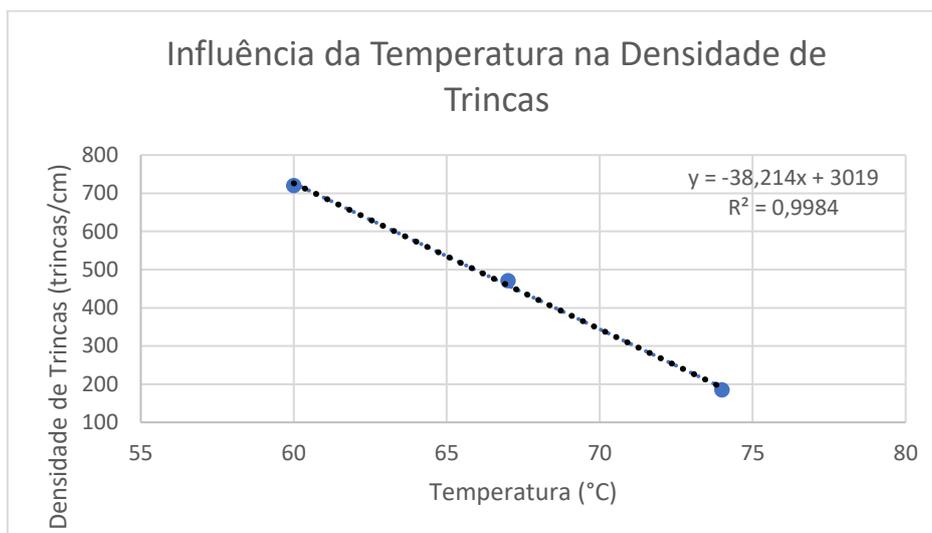
O valor de r, também conhecido como coeficiente de correlação linear de Pearson é uma medida do grau e do sinal da correlação linear entre duas variáveis (X,Y), o valor do coeficiente vai estar no intervalo de -1 a 1. O coeficiente é adimensional, quando positivo indica que as variáveis são diretamente proporcionais e quando negativo, que são inversamente proporcionais, além disso, quanto mais próximo de 1 o valor, mais linear é a correlação. (FILHO, s.d.)

Figura 4.4 – a) Amostra obtida a 60 °C (720 trincas/cm) b) Amostra obtida a 67 °C (471 trincas/cm) c) Amostra obtida a 74 °C (185 trincas/cm). Parâmetros: 83 A/dm<sup>2</sup>, 450 rpm, 25 min, 6 g/l.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 4.5 – Influência da Temperatura na Densidade de Trincas.



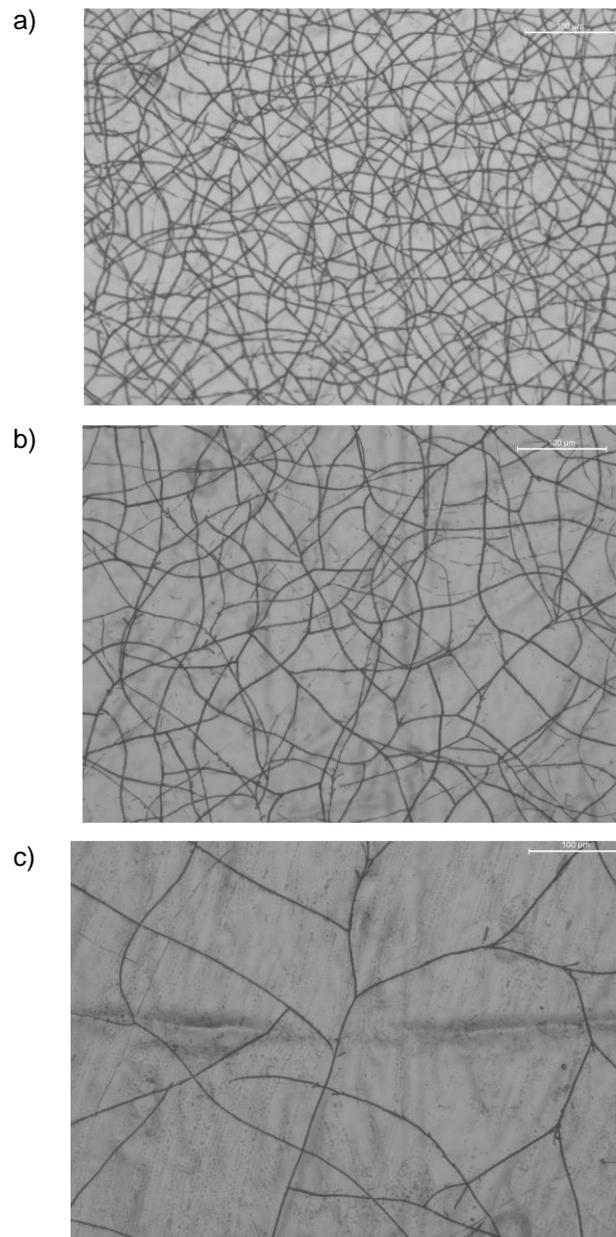
Fonte: a autora, 2023.

#### 4.3.2 Teste de densidade de Corrente

No teste de densidade de corrente, o parâmetro foi avaliado nos seguintes valores: 55, 83 e 130 A/dm<sup>2</sup>; o tempo utilizado foi de 25 minutos de cromagem com uma temperatura de 60 °C. O sistema teve uma agitação de 400 rpm com concentração de catalisador de 6 g/L, que foram os valores com os melhores resultados para espessura e trincas. Durante os testes, os parâmetros de tempo, temperatura, agitação e catalisador se mantiveram constantes.

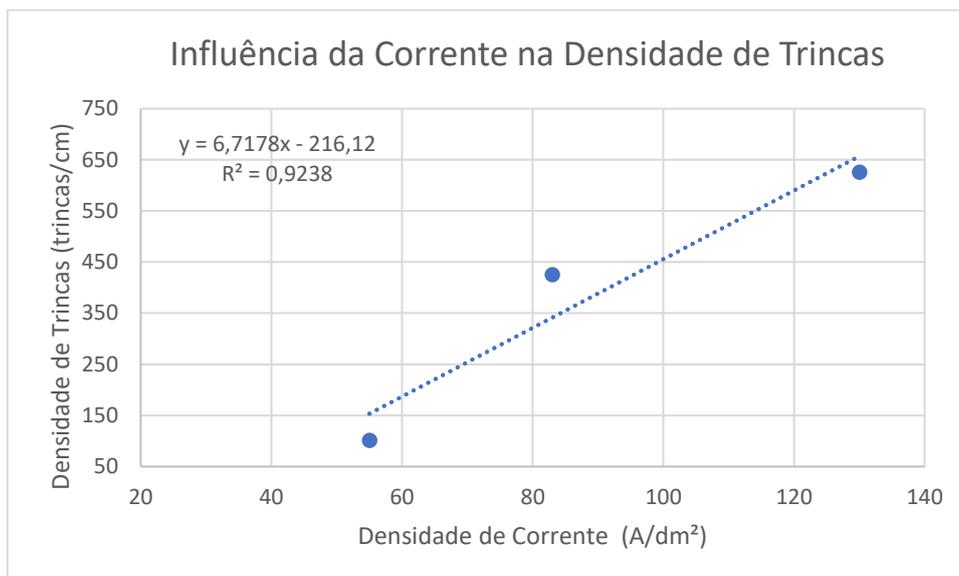
A densidade de trincas para o teste de densidade de corrente é mostrada na Figura 4.6. Os valores obtidos de densidade de trincas foram 628, 425 e 101 trincas/cm para 130, 83 e 55 A/dm<sup>2</sup> respectivamente. Esse parâmetro apresentou uma influência positiva sobre essa propriedade, quanto maior a corrente utilizada no processo de deposição do cromo, maior a densidade de trincas. No gráfico da Figura 4.7 se percebe um coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) igual a 0,9124. O valor de r encontrado demonstra que a densidade de trincas linear tem uma correlação linear e diretamente proporcional a densidade de corrente.

Figura 4.6 - Amostras obtidas a) 130 A/dm<sup>2</sup> (626 trincas/cm) b) 83 A/dm<sup>2</sup> (425 trincas/cm) c) 55 A/dm<sup>2</sup> (101 trincas/cm) Parâmetros: 67 °C, 450 rpm, 25 min, 6 g/l.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 4.7 - Influência da Densidade de Corrente na Densidade de Trincas.



Fonte: a autora, 2023.

Os resultados encontrados para este parâmetro vão ao encontro com o que foi determinado por Lausmann (2007), no qual uma variação de densidade de corrente de 8 para 16 A/dm<sup>2</sup>, aumento de 4 para 300 trincas/cm, ou seja, maior a corrente (ou densidade de corrente), maior a densidade de trincas. Os resultados obtidos por Lausmann (2007) e neste trabalho, não podem ser comparados diretamente entre si, pois as composições químicas dos banhos e outras características do processo de cromagem são diferentes.

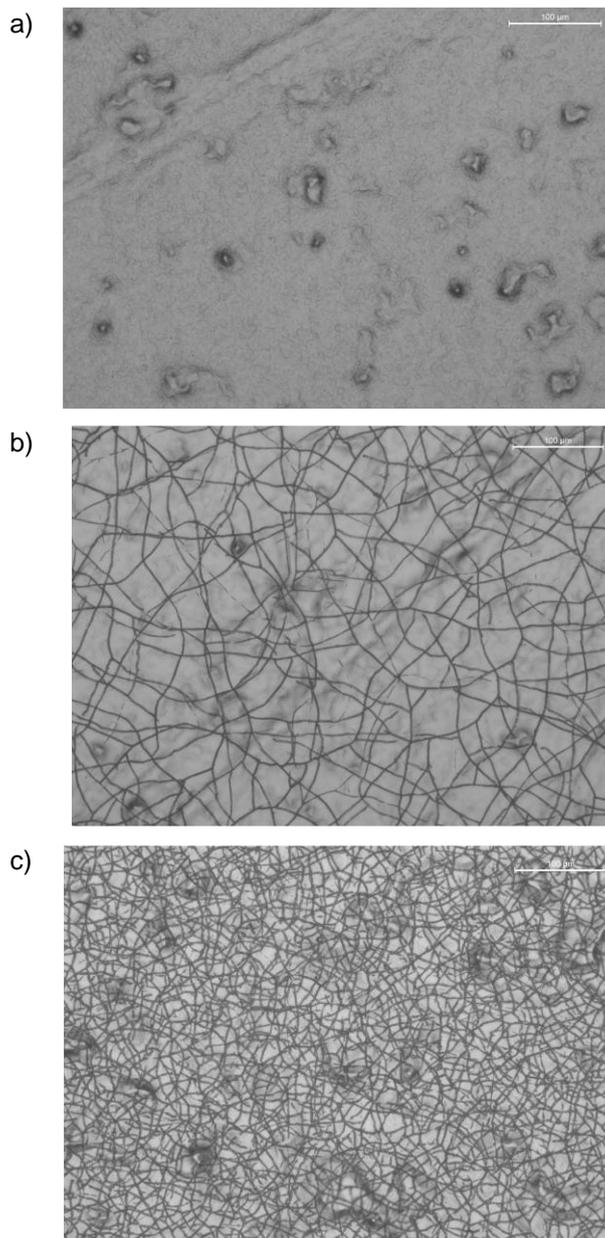
#### 4.3.3 Teste com variação na proporção de Catalisador

Nesse teste, a concentração de catalisador foi avaliada: 0, 2,4 6, 8, 13 e 15 g/L. O tempo utilizado foi de 25 minutos de cromagem com uma densidade de corrente de 10,17 A/dm<sup>2</sup>. O sistema teve uma agitação de 400 rpm com temperatura de 67°C. Durante os testes, os parâmetros de tempo, temperatura, densidade de corrente e agitação foram mantidos constantes.

A densidade linear de trincas para o teste com variação de concentração de catalisador pode ser visualiza na Figura 4.8. Os valores obtidos de densidade de trincas foram 0, 429 e 1059 trincas/cm para 0, 6 e 15 g/L. Esse parâmetro apresenta uma influência positiva sobre essa propriedade, pois quanto maior a concentração de catalisador utilizada no banho de cromo para o processo de deposição, maior a densidade de trincas. No gráfico da Figura 4.9 tem-se uma

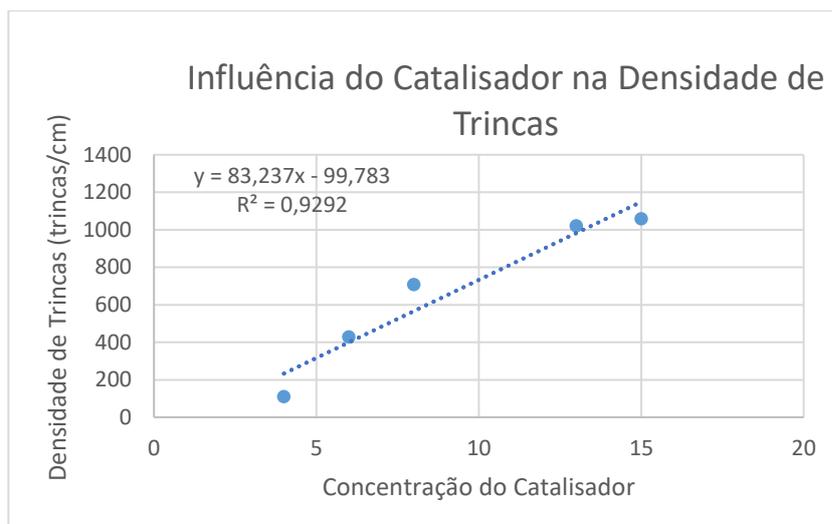
linearidade de 0,9292. O valor de r encontrado demonstra que a densidade de trincas linear tem uma correlação linear e diretamente proporcional ao catalisador.

Figura 4.8 - a) Amostra obtida com; 0 g/L (0 trincas/cm) b) com 6 g/L (429 trincas/cm) c) com 15 g/L (1059 trincas/cm) Parâmetros: 83 A/dm<sup>2</sup>, 67 °C, 450 rpm, 25 min.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 4.9 - Influência da Concentração de Catalisador na Densidade de Trincas.



Fonte: a autora, 2023.

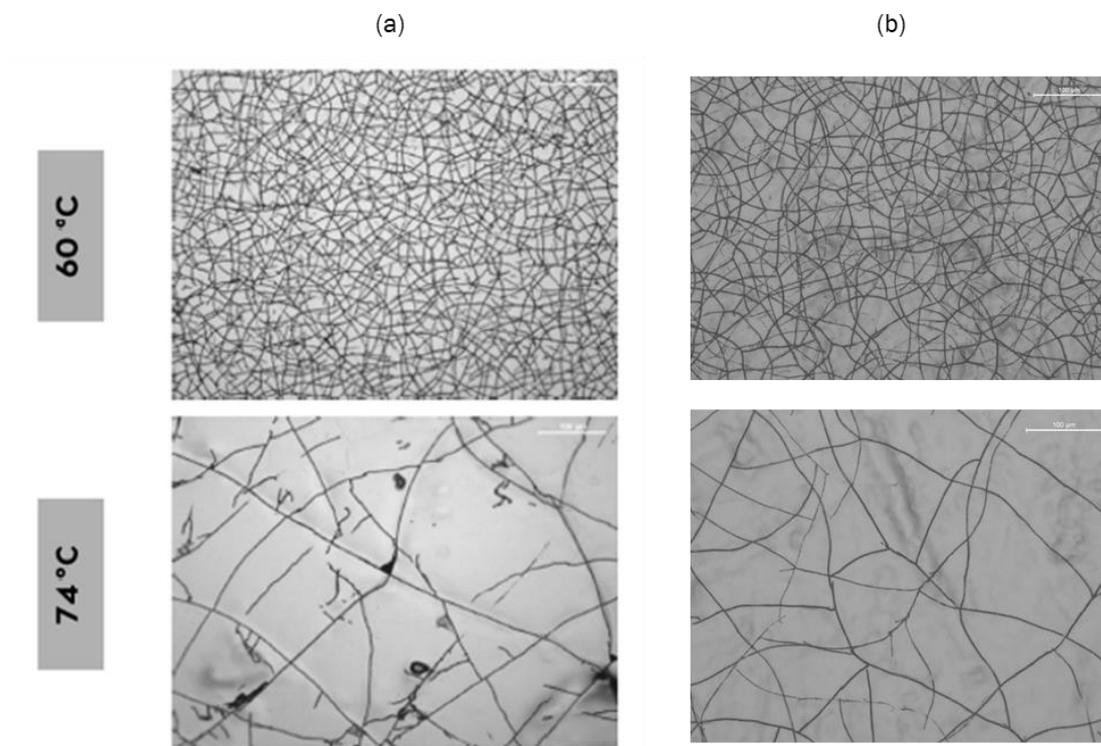
Conforme se observa pela linha de tendência, o catalisador é o parâmetro com maior coeficiente angular, ou seja, ele é o parâmetro que mais influencia a densidade de trincas. Segundo Lausmann (2007), se variarmos a quantidade de sulfato, o resultado esperado é semelhante, uma vez que este composto atua como catalisador da reação.

#### 4.3.4 Comparação com Cilindros produzidos em linha de teste

Com o intuito de validar o sistema de cromagem utilizado em laboratório, os resultados obtidos no teste de temperatura foram comparados com cilindros cromado na linha de teste industrial. Os cilindros foram testados na temperatura de 60 °C e 74 °C.

Para ambos os testes, as amostras seguiram o padrão de diminuir a densidade de trincas com o aumento da temperatura. Para 60 °C, a amostra da linha apresentou uma densidade de trincas de 810 trincas/cm e para a amostra do teste o valor encontrado foi de 720 trincas/cm. Para 74 °C, a amostra da linha apresentou uma densidade de trincas de 210 trincas/cm e para a amostra do teste o valor encontrado foi de 185 trincas/cm. Na figura 4.10 se mostra as imagens obtidas para todas as condições citadas.

Figura 4.10 - a) Amostras obtidas na linha de teste industrial (b) Amostras obtidas no teste de Temperatura.



Fonte: a autora, 2023.

Como informado no item 3.7.4 deste trabalho para medição de densidade de trincas, densidades com diferenças de  $\pm 150$  trincas/cm são estatisticamente iguais. Além disso, Lausmann (2007) utiliza 300 trincas/cm como desvio padrão mínimo para as avaliações, pois o método de medição de densidade de trincas não pode ser determinado com grande acurácia. Ou seja, as especificações usadas neste trabalho são mais restritivas do que as utilizadas por Lausmann.

#### 4.4 Dureza

A dureza para peças foi avaliada nas condições de teste de temperatura, densidade de corrente e concentração de catalisador que são os parâmetros com maior influência nas propriedades mecânicas da camada de cromo (LAUSMANN, 2007). Na Tabela 4.3 são apresentados os valores de dureza obtidos nas amostras testadas.

Tabela 4.2 – Valores de Dureza HV0.1

Teste	Condição					Média de Dureza (HV0.1)
	Temperatura (°C)	Corrente (A)	Tempo (min)	Distância (mm)	Concentração de Catalisador (g/L)	
Temperatura	60	10	25	7,59	6	1003
	67	10	25	7,59	6	1005
	74	10	25	7,59	6	1011
Densidade de Corrente	60	6,7	25	7,59	6	989
	60	10	25	7,59	6	1007
	60	16	25	7,59	6	1003
Concentração de Catalisador	67	10	25	7,59	6	1003
	67	10	25	7,59	8	1012
	67	10	25	7,59	13	1030
	67	10	25	7,59	15	1059
Desvio Padrão						18
$\Delta$						70

Fonte: a autora, 2023.

A especificação de dureza utilizada para o cromo duro é de 800-1200 HV0.1, neste caso, todos os valores encontrados de dureza são característicos de cromo duro.

Os valores encontrados apresentam diferença máxima de 70 HV0.1 (ou um desvio padrão de 18), 989-1059 HV0.1, que é um valor menor que os 10% permitidos pela norma da ASTM E384-17, ou seja, no grande grupo os valores são estatisticamente semelhantes.

Ao comparar os valores obtidos para um mesmo grupo, a diferença também se mantém, menor que 10%, sendo de 0,80%, 1,78%, 5,28% para o teste de temperatura, densidade de corrente e concentração de catalisador, respectivamente. Ou seja, os valores de dureza obtidos não podem ser ditos como diferentes e, portanto, a dureza na condição medida HV0.1 não foi afetada pelas diferentes densidades de trincas e condições de processo.

## 5. CONCLUSÃO

Com os resultados expostos conclui-se que:

- Foi possível a fabricação de um corpo de prova de liga de alumínio com características similares aos cilindros do bloco de motor. O corpo de prova foi obtido pelo processo de injeção sob pressão da liga A380;
- O sistema de paredes paralelas para o teste de tempo de deposição, atendeu os requisitos necessários para a obtenção de um depósito de cromo duro em tempos maiores que 20 minutos, pois os depósitos obtiveram brilho característico, dureza no intervalo de 800 a 1200 HV0.1, além da formação de uma camada com espessura homogênea e boa adesão ao substrato;
- O sistema de paredes paralelas demonstrou ter sensibilidade satisfatória para testes com os parâmetros de processo:
  - para o teste de temperatura, o aumento de temperatura em um intervalo de 14 °C resultou em um cromo duro com camadas de menor espessura e com menor densidade de trincas. As respectivas diferenças foram de 10 µm e de 432 trincas/cm;
  - para o teste de densidade de corrente, quanto maior a densidade de corrente, maior a densidade de trincas e maior a espessura de camada;
  - para o teste de concentração de catalisador, quanto maior a concentração de catalisador maior a densidade de trinca, sendo esse o parâmetro em modulo com maior influência sobre a densidade de trincas.
  - para todos os testes, a dureza obtida foi característica do cromo duro, permanecendo em um intervalo de 989 a 1059 HV0.1 (especificação: 800-1200 HV0.1). Para todos os parâmetros, a

diferença entre o valor superior e inferior encontrado é menor que 5%. O erro aceito para o parâmetro escolhido é de 10% segundo a ASTM E384-17, logo os valores são estatisticamente semelhantes para as durezas obtidas.

- Atualmente, o processo de cromo industrial, busca uma densidade de trincas cada vez maior, sem a presença de trincas passantes, que pode ser maior ou igual a 1000 trincas/cm, levando isso em consideração a melhor condição realizada no trabalho para o sistema miniaturizado seria de 83 A/dm<sup>2</sup>, 67 °C, 450 rpm, 25 min e com concentração de catalisador de 15g/L;
- O sistema de paredes paralelas pode ser um substituto em potencial para a linha piloto, uma vez que a diferença de densidade de trincas entre as amostras do teste e da linha piloto foi menor que 150 trincas/cm. Com isso, para cada teste de cromagem com 10 amostras seriam economizados 570 L de solução de cromo hexavalente e se reduziria a sucata em média em 90%.

## 6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Projetar uma célula de teste que não necessite de adaptações para distância do cátodo x ânodo e controle de temperatura;
- Realizar testes com diferentes condições de contaminantes (cromo trivalente, alumínio), bem como com diferentes concentrações de sulfato;
- Realizar um DOE (Planejamento de Experimentos) para correlacionar o efeito de diferentes parâmetros no processo de cromagem;
- Avaliar o efeito das diferentes combinações de parâmetros na densidade de trincas e resistência ao desgaste.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM Handbook. Volume: 5 Surface Engineering. Industrial (Hard) Chromium Plating. 1994

ASM Handbook. Volume: 15 Casting. 1988

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

DE SOUZA, Sérgio Augusto. Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos. 5ª Edição. Editora Blucher, 2019.

DIN 50957:1978-01 - Testing of electrolytes used for electro-deposited metallic coatings; test involving electro-deposition of a coating in the Hull cell, general principles.

FEDRIZZI, L.; ROSSI, S.; BELLEI, F.; DEFLORIAN, F. Wear-corrosion mechanism of hard chromium coating. WEAR, 2002.

FILHO, Luiz Medeiros de Araujo Lima. Correlação e Regressão. Departamento de Estatística. Universidade Federal da Paraíba.

GAIN, S.; SILVA, T.E.F; JESUS, A.M.P; CAVALEIRO, A.; ROSA, P.A.R; REIS, A. Mechanical characterization of the AISi9Cu3 cast alloy under distinct stress states and thermal conditions. Engineering Fracture Mechanics. 2019.

GAMBURG, Yuliy D.; ZNAGARI, Giovanni. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. Springer. 2011.

GARCIA, Amauri. SPIM, Jaime Alvares; DOS SANTOS, Carlos Alexandre. Ensaio dos Materiais. LTC Editora. Rio de Janeiro, 2000.

GAWNE, D. T.; MA, U. Friction and Wear of chromium and nickel coating. Department of materials technology. University of West London, 1988.

GENTIL, Vicente. DE CARVALHO, Ladimir José. Corrosão. Sétima edição. Rio de Janeiro, LTC. 2022.

GRIGORESCU, I.C. GONZALEZ, Y. RODRIGUES, O. DE VITA, Y. Tribological behaviour of eletrochemically deposited coating for shaft restoration. Surface and Coating Technology. 1995.

HU, J. JIANG, J. LI, H. YANG, X. XU, H. JIN, Y. MA, C. DONG, Q. GUO, N. Effect of Annealing Treatment on Microstructure and Properties of Cr-Coatings Deposited on AISI 5140 Steel by Brush-Plating. MDPI. Coating. 2018

LAUSMANN, G. A. Chromium Plating. Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung. Eugen G. Leuze Verlag. 2007.

NOHSE, Walter. The Hull Cell. Robert Draper Ltd. 1966

PODGORNIK, B. MASSLER, O. KAFEXHIU, F. SELACEK, M. Crack density and tribological performance of hard-chrome coatings. Tribology Internacional. 2018.

SNAVELY, Cloyd A. A Theory for the mechanism of chromium plating: a theory for the physical characteristics of chromium plate. Boston, 1947.

SOHIA, M. Heydarzadeh. KASHIA, A.A. HADAVIB, S.M.M. Comparative tribological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coating. Journal of Materials Processing Technology. Faculty of Engineering, Department of Metallurgy and Materials, University of Tehran. Iran. 2003

SOMMER, John T.; Removal of Copper and Iron contamination from chromic acid electroplating baths using eletrodialysis with caustic catholyte. Georgia Institute of Technology, 1991.

SVENSON, Eric. DuraChrome Hard Chromium Planting. Florida, 2006.

TEERATANANON, Manida; PRUKSATHORN, Kejvalle; etc all. Experimental investigation of the current distribution in Mohler cel and Rotating Cylinder Hull cell. Research Article. Science Asia. 2004.

TORRES-GONZÁLEZ, Julieta; BENABEN, Patrick. Study of the Influence of Electrolyte Chemical Composition on the properties of Chromium Electrodeposits – Microstructure, Crystallographic Texture, Residual Stress and Microhardness. França, 2003.

TORRES-GONZÁLEZ, Julieta; CASTAÑEDA, Federico; BENABEN, Patrick.  
Study of Chromium Multilayers Properties Obtained by Pulsed Current Density:  
Residual Stress and Microhardness. Leonardo Electronic Journal of Practices  
and Technologies. ISSN 1583-1078. July-December, 2010.