

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO PROFISSIONAL
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**Análise da influência dos parâmetros de processo de eletrodeposição na geração de
destacamento em camada de cromo duro funcional**

Bruna Taborda Kubiaki

Itajubá, setembro de 2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO PROFISSIONAL
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Bruna Taborda Kubiaki

**Análise da influência dos parâmetros de processo de eletrodeposição na geração de
destacamento em camada de cromo duro funcional**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação Profissional em Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: desenvolvimento, processamento e caracterização de materiais

Orientador: Mírian De Lourdes Noronha Motta Melo
Co-orientador: Danilo Roque Huanca

**Setembro de 2017
Itajubá**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO PROFISSIONAL
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Bruna Taborda Kubiaki

**Análise da influência dos parâmetros de processo de eletrodeposição na geração de
destacamento em camada de cromo duro funcional**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 14 de setembro de 2017, conferindo ao autor o título de **Mestre em Ciências em Engenharia de Materiais**.

Banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Mírian De Lourdes N. M. Melo (Orientador)

Prof. Dr. Danilo Roque Huanca (Co-orientador)

Prof.^a Dr.^a Neide Aparecida Mariano

Prof.^a Dr.^a Renata Neves Penha

Prof. Dr. Gilbert Silva

Setembro de 2017

Itajubá

Aos meus pais e minhas irmãs,

e

ao Bruno, meu grande amor,

por todo o apoio recebido.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível em virtude da colaboração direta e indireta de muitas pessoas. Manifesto minha gratidão a todas, e especialmente:

- Ao prof. Dr. Danilo e à profa Pós-Dr. Mírian pela amizade, pelo conhecimento transmitido e pela excelente orientação;
- Ao meu marido, que sempre me apoiou e me ajudou nos momentos de dificuldades;
- À minha família, que mesmo de longe, apoiou-me e incentivou-me durante o mestrado;
- À amiga Evini pela paciência e por ter despendido sua valiosa colaboração em numerosas e longas análises de amostras;
- Aos colegas Benedito e Celina, pela amizade e companheirismo;
- Ao Sr. Marcos Picilli pela oportunidade e apoio oferecido;
- À MAHLE Metal Leve S.A. por ter disponibilizado seus laboratórios e recursos que colaboraram com o desenvolvimento desse trabalho;
- À Universidade Federeal de Itajubá pelo fornecimento de toda a estrutura necessária para a conclusão do trabalho.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a relação entre as características da microestrutura da camada de cromo duro funcional eletrodepositada e a geração de destacamentos originados em processos de usinagem da camada de anéis de pistão de Aço inox AISI 440. Uma solução eletrolítica padrão de cromagem, catalisada por sulfatos, foi utilizada em tanque de escala industrial variando-se a densidade de corrente em 40, 60 e 80 A/dm² e a temperatura em 40, 50 e 60°C. O índice de destacamento foi estudado a partir de análises da morfologia, aspecto superficial, tamanho de cristalito, densidade de fissuras, microdureza, rugosidade da camada, fases e composição química, através de cortes longitudinais e transversais dos anéis de pistão. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas estão correlacionadas com as características morfológicas e microestruturais da camada e que a microdureza é influenciada por vários fatores, tais como a orientação e tamanho dos cristalitos, característica superficial, densidade de fissuras e composição química da camada. Adicionalmente, a microestrutura da camada sofreu alteração em função da temperatura de eletrodeposição obtendo-se características equiaxiais e colunares, e em algumas delas, detectou-se também a presença de Cr₂O₃, fatores esses correlacionados ao índice de destacamento da camada de cromo. As lascas durante a usinagem foram associadas à porosidade da camada, oxidação interfacial, alta densidade de fissuras, tipo de microestrutura e baixa espessura da camada no chanfro. Apesar da densidade de corrente influenciar as microfissuras e o brilho da camada, a temperatura é o parâmetro de maior influência tanto sobre a microestrutura quanto sobre a morfologia, tais como a rugosidade da superfície da camada, tipo de microestrutura, nódulos e microfissuras, tamanho do cristalito, que por sua vez determinam a microdureza. Os experimentos mostraram boas correlações entre a literatura e a escala industrial e concluiu-se que a microestrutura mais estável e uniforme, para banhos catalisados por sulfatos, foi obtida nas temperaturas de 50°C utilizando 60A/dm², com um pequeno tamanho de cristalito, baixo índice de lascas, alta quantidade de microfissuras, microestrutura colunar, baixa rugosidade e uma baixa microdureza.

Palavras chave: cromagem, eletrodeposição, cromo duro, destacamento de camada

ABSTRACT

This investigation was devised to determine the relationship between the microstructure characteristics of the electroplated, functional hard chromium layer and the generation of chrome detachment (chippage) experienced within that layer during the machining process of AISI 4400 stainless steel piston rings. A standard electrolytic chromium plating solution, catalyzed by sulphates, was used in an industrial scale tank varying the current density at 40, 60 and 80 A/dm² and the bath temperature at 40, 50 and 60°C. The detachment index was determined by analysis of the morphology, surface appearance, crystallite size, crack density, microhardness, roughness of the layer, phases and, chemical composition, through longitudinal and transversal cuts of the piston rings. The results showed that the mechanical properties are correlated with the morphological and microstructural characteristics of the layer and that the microhardness is influenced by various factors, like orientation and crystallite size, surface appearance, crack density and layer chemical composition. Additionally, the microstructure of the layer also changed as a function of the electrodeposition temperature, obtaining equiaxial and columnar characteristics, and, in some of them, was detected the presence of Cr₂O₃, factors that were correlated with the chrome layer detachment index. These layer detachments were associated with the porosity, interfacial oxidation, high crack density, microstructure type and low thickness at the chamfer. Although the current density influences the microcracks and the brightness of the layer, the temperature is the parameter of greatest influence on both the microstructure and the morphology, such as the layer surface roughness, type of microstructure, nodules and microcracks, crystallite size, which in turn determine microhardness. The experiments showed good correlation between literature and the industrial scale and it was concluded that the most stable and uniform microstructure, for standard electrolytic chromium plating solution, catalyzed by sulphates, was obtained at 50°C temperature using 60A/dm², with low crystallite size, low layer detachment index, high crack density, columnar microstructure, low surface roughness and low microhardness.

Keywords: chromium plating, electroplating, hard chromium, layer detachment

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da camada de cromo no anel de pistão onde, (1) superfície de contato cromada e (2) substrato	19
Figura 2 - Câmara de combustão, sendo (1) pistão, (2) anel de compressão, (3) anel de óleo, (4) pino, (5) cilindro, (6) biela e (7) bronzina	19
Figura 3 - Superfície de uma peça cromada	21
Figura 4 - Esquema de eletrodeposição do cromo duro em anéis de pistão	25
Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para sistema cromo-água	29
Figura 6 – Diagrama de blocos da obtenção das amostras	45
Figura 7 - Face de contato cromada	46
Figura 8 - Célula de cromagem	48
Figura 9 - (a) Corte transversal (b) Corte longitudinal (c) região de corte	48
Figura 10 - Preparação da amostra para corte longitudinal	49
Figura 11 - Indentação em região livre de descontinuidades	49
Figura 12 - Morfologia da camada a 40°C para (a) 40 A/dm ² , (b) 60 A/dm ² e (c) 80 A/dm ²	53
Figura 13 - Morfologia da camada a 50°C para (a) 40 A/dm ² , (b) 60 A/dm ² e (c) 80 A/dm ²	54
Figura 14 - Morfologia da camada a 60°C para (a) 40 A/dm ² , (b) 60 A/dm ² e (c) 80 A/dm ²	55
Figura 15 - Aspecto superficial a 40°C para (a) 40A/dm ² , (b) 60A/dm ² e (c) 80A/dm ²	59
Figura 16 - Aspecto superficial a 50°C para (a) 40A/dm ² , (b) 60A/dm ² e (c) 80A/dm ²	60
Figura 17 - Aspecto superficial a 60°C para (a) 40A/dm ² , (b) 60A/dm ² e (c) 80A/dm ²	61
Figura 18 - Redução do tamanho de nódulos com o aumento da temperatura em 40 A/dm ² (a) 40°C (b) 50°C e (c) 60°C	63
Figura 19 - Variação do tamanho de cristalito em relação à temperatura e densidade de corrente de processo	64
Figura 20 - Subgrãos de cromo em temperatura de 50°C e densidade de corrente de 80 A/dm ²	65
Figura 21 - Variação da densidade de fissuras em relação à temperatura e densidade de corrente de processo	67
Figura 22 - Profundidade das microfissuras obtidas em 40 °C e 40 A/dm ²	68
Figura 23 - Regiões analisadas pelo BSD - MEV	69
Figura 24 – (a) Composição da camada no Ponto 1 - chanfro e (b) Ponto 2 - superfície de contato	70
Figura 25 - Região de análise das microfissuras (a) região de análise e (b) composição química da fissura	71
Figura 26 - Variação da microdureza em relação à temperatura e densidade de corrente de processo ..	74
Figura 27 - Valores experimentais versus literatura para microdureza	76
Figura 28 – Regressão não-linear da microdureza versus densidade de fissuras	77
Figura 29 - Rugosidade Rz transversal das amostras em função da temperatura de deposição para os diferentes valores de densidade de corrente utilizados.	79
Figura 30 - Difratogramas de raios-X das camadas obtidas e padrões	80
Figura 31 - Índice de destacamento da camada de cromo (%)	83
Figura 32 - Chanfros da amostra cromada na temperatura de 40°C com 40 A/dm ²	84
Figura 33 - Chanfros da amostra cromada na temperatura de 60°C com 80 A/dm ²	85
Figura 34 - Chanfros da amostra cromada a 40°C e 80 A/dm ²	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do substrato.....	46
Tabela 2 - Parâmetros de eletrodeposição	47
Tabela 3- Resumo geral das diferentes características morfológicas das diferentes camadas	52

LISTA DE ABREVIAÇÕES

$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$	Íon dicromato
$(\text{SO}_4)^{2-}$	Íon sulfato
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
μm	Micrometro
$\mu\text{m}/\text{h}$	Microns/hora
a_{Cr}^{2+}	Atividade iônica do Cr^{2+}
A/dm^2	Amper/decímetros ²
AISI	American Iron and Steel Institute
Cr^0	Cromo metálico
Cr_2O_3	Óxido de cromo
Cr^{2+}	Cromo II
Cr^{3+}	Cromo trivalente
Cr^{6+}	Cromo hexavalente
CrO_3	Trióxido de cromo
CVD	Chemical Vapor Deposition
D	Dimensão do cristalito
DF	Fissuras
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
F	Constante de Faraday
FeCr_2O_4	Cromita
fissuras/mm	Fissuras/milímetro
g/L	Gramas/litro
g/L	Gramas/litros
GDOS	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
H^+	Íon hidrogênio
H^0	Hidrogênio atômico
H_2	Gás hidrogênio
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Ácido dicrômico
H_2CrO_4	Ácido crômico
H_2O	Água
HR	Dureza Rockwell

HV	Dureza Vickers
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel
k	constante de Boltzman
Kgf	Quilograma-força
KN	Quilo-Newton
L	Litros
MD	Microdureza
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscópio/Microscopia Eletrônico(a) de Varredura
mm	Milímetro
MPa	MegaPascal
nm	Nanometro
O ₂	Gás oxigênio
P.A.	Para Análise
Pb ⁰	Chumbo metal
PbO ₂	Peróxido de chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
PVD	Physical Vapor Deposition
RCE	Rotating Cylinder Electrode
Rz	Rugosidade de profundidade média
SDL	Espectrometria de Descarga Luminosa
STM	Scanning tunneling microscope
T	Temperatura
TC	Tamanho do cristalito
TG	Tamanho do grão
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
V	Volts
v/v	Volume/volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1.	Objetivos específicos.....	16
3	JUSTIFICATIVA	16
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1.	Revestimentos superficiais eletrodepositados	17
4.2.	Recobrimento em anel de pistão	18
4.3.	Eletrodeposição de cromo duro funcional.....	20
4.3.1.	Elemento cromo	22
4.3.2.	Processo de eletrodeposição do cromo duro funcional	23
4.4.	Características da camada de cromo duro	32
4.4.1.	Composição química	32
4.4.2.	Microestrutura e fases	34
4.4.3.	Densidade de fissuras	35
4.4.4.	Tamanho de cristalito	36
4.4.5.	Microdureza	37
4.4.6.	Rugosidade	39
4.5.	Destacamento na camada eletrodepositada	39
4.5.1.	Oxidação interfacial e porosidade na camada	40
4.5.2.	Densidade de microfissuras.....	42
4.5.3.	Espessura da camada	42
4.5.4.	Tipo de microestrutura	42
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
5.1.	Equipamentos e materiais.....	44
5.1.1.	Sequência dos experimentos	45
5.2.	Eletrodeposição de cromo duro	46
5.3.	Preparação dos corpos de prova para ensaio metalográfico	48
5.4.	Caracterização dos corpos de prova	49
5.4.1.	Microdureza	49
5.4.2.	Densidade de fissuras	50
5.4.3.	Rugosidade da superfície	50
5.4.4.	Caracterização da microestrutura	50

6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
6.1.	Morfologia da camada.....	52
6.2.	Aspecto superficial.....	58
6.3.	Tamanho de cristalito	62
6.4.	Microfissuras.....	66
6.5.	Composição da camada.....	69
6.6.	Microdureza	73
6.7.	Rugosidade.....	78
6.8.	Análise de fases e composição	79
6.9.	Índice de destacamento	82
7	CONCLUSÃO	87
8	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	88
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

O processo de aplicação de uma camada superficial, com o objetivo de proteção, isolamento, ou melhoramento da propriedade de um metal, teve seu inicio entre os anos de 1840 e 1850. O desenvolvimento da composição dos banhos e parâmetros ideais para o processo foi o principal desafio da época devido à alta incidência de má aderência entre a camada e o metal base. Com o objetivo de proteger, isolar ou melhorar as propriedades de resistência à corrosão, condutividade ou soldabilidade de metais o cromo eletrodepositado passou por muitas otimizações até chegar à qualidade e eficiência que hoje existe (GABE; WILCOX, 2002; PADILHA, 2004).

O cromo duro é largamente utilizado e aplicado para diversos fins, tais como pistões hidráulicos, engrenagens e também em setores aeroespaciais, automotivos, engenharia em geral, no ramo da petroquímica e até em coletores termosolares (BOLELLI, et al, 2006; IMAZ, et. al, 2014; BEYRAGH; KHAMENEH; NOROUZI, 2010; MOLINA, 2013).

A eletrodeposição do cromo duro é realizada a partir da migração do metal na forma iônica, do eletrodo positivo para o negativo, através de uma solução salina de ácido crômico, podendo ser catalisado ou não, em condições especiais de temperatura, densidade de correntes e componentes de banho. O cromo é um dos poucos metais que podem ser depositados eletroliticamente, com obtenção de alta microdureza, a partir de eletrólitos aquosos. Garantindo alta resistência à corrosão e ao desgaste, bem como um alto nível de microdureza, o cromo duro aumenta a vida útil da peça diminuindo o coeficiente de fricção (PADILHA, 2004; SOUZA, et.al., 2002).

Devido a estas propriedades, a indústria automotiva utiliza cada vez mais este tipo de cobertura. Em suas diversas aplicações no setor automotivo, o cromo duro é muito utilizado em amortecedores, pistões de freio, cilindros, anéis de pistões, pistões, virabrequim, entre muitas outras peças que necessitem das características citadas. Após a Segunda Guerra Mundial a necessidade pela maior resistência e desempenho dos motores fez com que a eletrodeposição de cromo funcional em anéis de pistão se popularizasse (GARCIA, 2003).

O desgaste entre a camisa e o pistão é o fator determinante para a vida do motor. Anéis de pistão devem garantir um funcionamento longo e duradouro dentro do motor, e para isso, recebem tratamentos superficiais na face de contato entre o anel de pistão e o cilindro,

aumentando a sua resistência ao desgaste. A principal funcionalidade da camada de cromo é o bom desempenho destas peças (GARCIA, 2003).

A espessura da camada de cromo funcional varia de acordo com a sua utilização e sua microdureza geralmente especificada é entre 850 a 1100 HV. Para anéis de pistão, a camada será depositada em função dos outros materiais que ficarão em contato com a cobertura, isto é: pistão e cilindros. Por isso, deve ser considerada também a temperatura e lubrificação durante a queima do combustível.

Existem vários processos que estão sendo avaliados e aplicados como fontes alternativas ao cromo duro eletrodepositado, tais como a deposição química e física de vapor, CVD e PVD, respectivamente, porém, o processo de cromo duro apresenta melhor acabamento superficial. Além disso, as tecnologias alternativas ao cromo duro ainda tornam-se caras para determinados tipos de aplicações, bem como ainda não foi desenvolvido um material alternativo com as mesmas características mecânicas e tribológicas, respeitando seu custo de aplicação. O cromo duro é um material comprovadamente com uma excelente relação custo e benefício para estas aplicações (NUCCI, 2005; SARTWELL, 2006; IMAZ, et al, 2014; TYLER, 1995).

Como resultado, várias empresas ainda utilizam o cromo duro eletrodepositado em seus produtos em diferentes campos industriais e necessitam fortemente melhorar as propriedades deste revestimento, mantendo suas propriedades mecânicas e tribológicas e superando limitações inerentes ao processo. Entretanto, as propriedades mecânicas do cromo duro dependem das características microestruturais que, por sua vez, dependem das condições da eletro deposição, tais como a temperatura e a densidade de corrente do processo eletroquímico. No estado da arte atual tem se reportado a correlação entre a microdureza da camada eletrodepositada com suas características morfológicas, contudo, os mecanismos de eletro deposição bem como a correlação entre os parâmetros eletroquímicos que influenciam nas propriedades mecânicas do cromo duro ainda continuam a serem pesquisados. Nesse sentido a proposta é estudar a correlação da temperatura e a densidade de corrente durante a eletro deposição sobre a microestrutura bem como sua correlação com as propriedades mecânicas da camada depositada.

2 OBJETIVOS

Analisar a relação entre as características da microestrutura da camada de cromo duro funcional eletrodepositada e a geração de destacamentos originados em processos de usinagem da camada.

2.1. Objetivos específicos

As metas almejadas para alcançar o objetivo traçado foram:

- Depositar uma camada de cromo em anéis de pistão através de deposição eletroquímica, tendo como parâmetros densidades de corrente e temperaturas do processo eletroquímico.
- Caracterizar as camadas por meio da quantificação densidade de fissuras, rugosidade e sua correlação com a microdureza em função da temperatura e a densidade de corrente aplicada para a eletrodeposição. Isto sera feito com ajuda da microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscópio óptico, bem como o microdurômetro e rugosímetro para o mesmo fim.
- Correlacionar as características estruturais com os parâmetros eletroquímicos.

3 JUSTIFICATIVA

Muitas empresas ainda utilizam o cromo duro eletrodepositado devido ao seu baixo custo e sua boa propriedade mecânica e tribológica, porém, ainda é necessário superar as limitações inerentes ao processo de eletrodeposição, pois as peças cromadas podem conter muitos defeitos e irregularidades. Devido à essa característica, é necessário a usinagem da camada eletrodepositada, porém esse é um processo com elevado custo e um alto índice de refugo, pois são geradas tensões que podem ocasionar o destacamento da camada, gerando lascas. Nesse sentido, a justificativa deste estudo visa correlacionar as propriedades da camada de cromo com o seu índice de destacamento, para redução do custo com refugos de anéis de pistão.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os três principais fatores industriais, que levam à substituição de equipamentos e componentes prematuramente, são fadiga, corrosão e desgaste. Estes fatores fazem com que a eficiência dos motores e equipamentos tenha uma redução significativa e consequente perda de potência, aumento no consumo de óleos lubrificantes, bem como o aumento no consumo de energia. Para suportar essas condições de trabalho, a utilização de camadas de recobrimento tem sido uma estratégia bem sucedida contra o desgaste excessivo para aumentar o tempo entre as paradas para manutenção e trocas de peças. Esta ação para redução do desgaste está diretamente ligada à superfície do material e faz com que as camadas de recobrimentos tenham real importância e influência neste processo (NUCCI, 2005).

4.1. Revestimentos superficiais eletrodepositados

O início da era da eletrodeposição pode ser considerado por volta do ano de 1800 onde ocorreu o descobrimento da pilha de Alexandre Volta e foram depositadas pela primeira vez os elementos de prata, zinco, cobre e ouro por via eletrolítica, porém, a eletrodeposição de metais somente foi aplicada a nível industrial muitos anos mais tarde. O ouro e a prata foram utilizados para fins decorativos e industriais entre os anos de 1840 e 1850, enquanto que o zinco, cádmo, estanho, níquel, cromo, cobre e bronze foram empregados para a prevenção à corrosão, principalmente para proteção do ferro e ligas de ferro, entre os anos de 1920 e 1930. Durante os anos seguintes os eletrodepósitos metálicos se estenderam a numerosas aplicações industriais, motivo pelo qual foi necessário desenvolver eletrólitos capazes de depositar recobrimentos multifuncionais e de maior qualidade (MOLINA, 2013).

As principais vantagens da utilização de revestimentos superficiais funcionais são: (a) a possibilidade de reparação das camadas depositadas e recuperação das peças, (b) a possibilidade de utilização de camadas de recobrimento em materiais menos nobres, reduzindo assim o custo de produção, e (c) obtenção de novas propriedades no material, tais como a resistência à corrosão, ao desgaste e à quebra (NUCCI, 2005; NASCIMENTO, et. al; 2012). Esses revestimentos podem ser classificados de acordo com os métodos de deposição e entre os tipos mais comuns são a divisão por tipos de materiais, por finalidade ou pelo método de aplicação do revestimento.

A aplicação de camadas de recobrimento sobre vários tipos de substratos tem sido amplamente utilizada no setor aeroespacial, automotivo e petroquímico, sendo que, no setor automotivo, as principais aplicações são em amortecedores, pistões, cilindros e anéis de pistão, sendo a indústria automobilística o setor que mais utilizada o cromo duro. Entre os anos de 1924 e 1934 quase todas as marcas americanas de carros utilizavam o cromo para a lataria, nos radiadores, lâmpadas, para-choques e maçanetas (BLUM, 1932; BURAKOWSKI, 1999; NASCIMENTO, et. al., 2001; BOLELLI, et al, 2006).

4.2. Recobrimento em anel de pistão

O recobrimento de superfícies aplicado em anéis de pistão só começou a ser utilizado após a segunda guerra mundial, onde se aumentou a necessidade pela maior resistência ao desgaste e desempenho dos motores. As principais técnicas de recobrimento de superfície utilizadas para essas peças são: metalização de molibdênio por plasma, *High Velocity Oxygen Fuel* (HVOF), tratamento termoquímico de nitretação e eletrodeposição de cromo duro funcional. O cromo duro funcional vem sendo utilizado constantemente devido ao seu baixo custo de aplicação e facilidade de eletrodeposição. Uma das grandes vantagens do cromo duro eletrolítico em relação às outras camadas de proteção é a sua elevada microdureza bem como sua elevada resistência ao desgaste e à corrosão e também ao seu baixo coeficiente de fricção. A vida média de um componente como o anel de pistão é aumentada aproximadamente cinco vezes quando utilizado com cromagem dura, pois o desgaste resultante da abrasão é significativamente reduzido. (GARCIA, 2003; NUCCI, 2005; IMAZ, et. al, 2014; BEYRAGH; KHAMENEH; NOROUZI, 2010; BOLELLI, et al, 2006; TORRES-GONZALEZ; BENABEN, 2003; RAJ, et al., 2013).

O cromo duro é eletrodepositado na superfície onde o anel de pistão entrará em contato com a camisa dentro da câmara de combustão, pois são peças utilizadas para exercer pressão contra a parede do cilindro do motor de combustão interna. A Figura 1 representa um anel de pistão bem como sua superfície cromada (Ponto 1) e o substrato (Ponto 2). O anel de pistão de primeiro canaleta, chamado de anel de compressão, pode ser considerado um dos componentes mais complexos dos motores à combustão interna devido à sua condição crítica de temperatura, carga e velocidade. Sua principal função é executar uma vedação móvel entre a câmara de combustão e o cárter do motor, e esta vedação ocorre devido ao seu formato

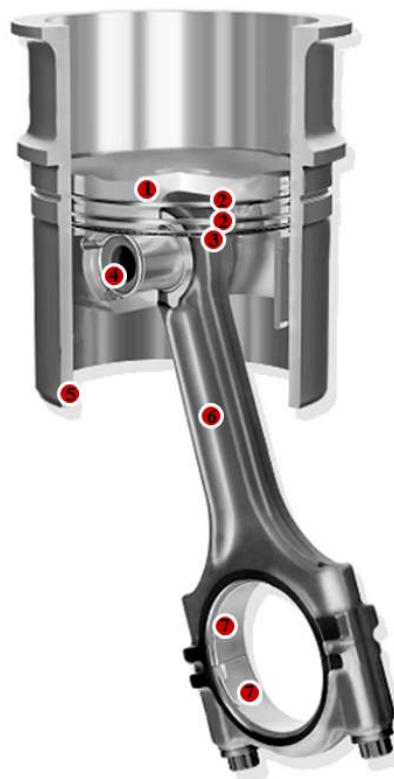
circular através da expansão de uma abertura livre. Eles são geralmente confeccionados em materiais de ferro fundido ou aço, com algum tratamento superficial na região de contato com o cilindro, pois devido ao longo período de funcionamento no motor, estes precisam de resistência ao desgaste. A escolha do tipo de revestimento utilizado será em função da situação de uso e pode variar de acordo com o meio em que será utilizado (GARCIA, 2003). A Figura 2 representa as peças que compõem a câmara de combustão do motor e mostra a localização do anel de compressão dentro da câmara de combustão.

Figura 1 - Representação da camada de cromo no anel de pistão onde, (1) superfície de contato cromada e (2) substrato



Fonte: MAHLE Metal Leve S/A (2017)

Figura 2 - Câmara de combustão, sendo (1) pistão, (2) anel de compressão, (3) anel de óleo, (4) pino, (5) cilindro, (6) biela e (7) bronzina



Fonte: MAHLE Metal Leve S/A (2017)

4.3. Eletrodeposição de cromo duro funcional

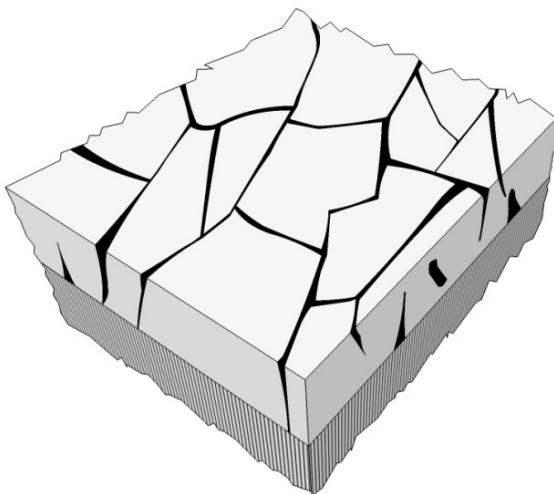
O processo de eletrodeposição de cromo teve o começo de seu desenvolvimento em 1854 por Bunsen, porém, somente por volta do ano de 1924 é que o cromo começou a ser utilizado como substituto ao níquel e se tornou símbolo de qualidade. Em 1940, quando a eletrodeposição começou a se tornar um processo comercial, o principal foco era obter camadas com boa aderência. Esse intervalo de aproximadamente 70 anos entre seu descobrimento e sua utilização comercial é um bom exemplo de que muitas descobertas são feitas fora de seu tempo, e precisam aguardar até que a humanidade esteja pronta para utilizar. O desenvolvimento da indústria automobilística, especialmente para a fase em que a aparência tornou-se uma consideração importante, proporcionou uma ótima oportunidade para a aplicação de cromagem. Em torno do ano de 1950, começaram a ser utilizados banhos catalisados para o aumento da eficiência e para melhorar a deposição de peças mais complexas e isto ajudou a incentivar os designers automotivos a projetarem peças para mostrar o máximo de cromo possível. Entretanto, a definição de parâmetros de eletrodeposição era o principal problema para o desenvolvimento de processos mais robustos. A aplicação de cromo duro com qualidade e eficiência tem sido um desejo de melhoramento em relação à aparência e a performance das partes cromadas desde seu descobrimento (BLUM, 1932; GABE; WILCOX, 2002; SNYDER, 1997; DURUT, 1999).

Existem dois tipos de eletrodeposição de cromo: decorativo e duro funcional. Na função decorativa, o cromo produz uma superfície branco-azulada única que representa a qualidade do acabamento metálico. No processo decorativo são utilizadas várias camadas prévias ao cromo, sendo o cromo a última camada aplicada, pois é ele que proporciona uma vida útil longa, brilho, proteção e aparência lustrosa nas peças. E espessura é extremamente fina, geralmente menor que 1 μm , e sua pré-camada pode ser de cobre, níquel, ou ambas, entre outras, dependendo da função final da peça. Por outro lado, o cromo duro funcional é utilizado em partes que não são tão visíveis e que precisam de uma resistência maior ao desgaste e à corrosão, por exemplo, e produzir uma vida útil maior com os mínimos requisitos para manutenção e reparos. O cromo duro funcional é aplicado diretamente na superfície da peça, sem camadas anteriores, porém, em alguns casos, o níquel ainda é utilizado como subcamada para aumentar a resistência à corrosão da peça (TYLER, 1995; SOHI; KASHI; HADAVI, 2003; DURUT, 1999).

O cromo metal eletrodepositado é extremamente duro, motivo pelo qual é conhecido como cromo duro, é também resistente à corrosão, possui baixo coeficiente de fricção e transmite uma característica excepcional ao desgaste nas partes cromadas, sendo também utilizado para reconstruir ou recuperar peças desgastadas tais como rolamentos, moldes, cilindros e máquinas. Componentes que são muito caros para serem substituídos podem ser restaurados para as dimensões originais através de eletro deposição de cromo duro (NEWBY, 2000; RAJ, et al., 2013).

A Figura 3 representa a microestrutura de uma camada de cromo duro eletrodepositado, com suas fissuras inerentes ao processo.

Figura 3 - Superfície de uma peça cromada



Fonte: o autor

Existem diversos tipos de estudos em relação à camada de cromo, como por exemplo, sua resistência à corrosão e sua relação com as propriedades mecânicas da camada (BOLELLI, et al, 2006; IMAZ, et. al, 2014; BEYRAGH; KHAMENEH; NOROUZI, 2010; JONES; BISHOP, 2005; BENABEN, et. al, 2012; WOOD, 2007). Imaz, et al (2014) ainda correlacionou a corrosão da camada com as propriedades morfológicas e a molhabilidades da superfície cromada, e outros autores ainda estudaram a resistência ao desgaste em relação à sua microestrutura (CHOI; BAIK; HONG, 2001; WOOD, 2007). A influência de substâncias inibidoras ao crescimento ou banhos catalisados para analisar a microestrutura da camada também foi estudada (MARTYAK; WEIL, 1992; NASCIMENTO, et al 1999; KIM, et al, 1989). A fadiga térmica foi estudada por Hadavi, Abdollah-Zadeh e Jamshidi (2004) onde

avaliaram seu efeito sobre a microdureza do cromo duro eletrodepositado submetido a diferentes ciclos térmicos.

Apesar de existirem diversos estudos referentes ao cromo duro, a eletrodeposição, também conhecida como galvanoplastia, ainda é muito discutida. Registros de 1932, com Blum (1932), já iniciavam as pesquisas e preocupações com esse processo. A razão da discussão se dá devido à complexidade química dos elementos dos banhos utilizados e sua reação cinética. Apesar de bastante difundido, esse processo ainda é extremamente complexo do ponto de vista teórico e a literatura que visa avaliar as estruturas de cromo na eletrodeposição é bastante escassa. Poucos estudos avaliaram a influência dos parâmetros de processo tais como a sua microestrutura, microdureza e densidade de fissuras (MANDICH, 1997).

4.3.1. Elemento cromo

O elemento cromo foi descoberto pelo farmacêutico e químico francês Louis Nicolas Vauquelin, em 1797. A origem de seu nome tem origem grega, Khroma, que significa “cor” devido ao seu forte poder de coloração e brilho. Atualmente, o cromo é encontrado na natureza no minério cromita, cuja fórmula química é FeCr_2O_4 e é um metal que dissolve em ácido clorídrico e sulfúrico, porém, não é atacado por ácido nítrico. O Cromo elementar é um metal duro e quebradiço com alto brilho, branco acinzentado e possui um alto ponto de fusão de 1850°C e é o vigésimo primeiro elemento em abundância relativa em relação à crosta terrestre. Tem número atômico 24, pertence ao grupo VIB da tabela periódica e sua configuração eletrônica do átomo neutro é $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$. Os estados de oxidação do cromo variam de -2 a +6, mas apenas o +3 e o +6 são os mais estáveis. As soluções de cromo hexavalente (+6) em meios ácidos são fortemente oxidantes, enquanto que em meio básico possuem um poder oxidante relativamente menor. O cromo é um dos poucos metais que podem ser depositados eletroliticamente, com alta dureza, a partir de eletrólitos aquosos (VIEIRA, 2012; PADILHA, 2004; RAJ, et al., 2013; SENA, 1996; CHEIK, 2010; DURUT, 1999).

4.3.2. Processo de eletrodeposição do cromo duro funcional

A mesma solução de ácido crômico hexavalente pode ser usada tanto para cromagem decorativa quanto funcional, porém para se obter os melhores resultados, diferentes composições químicas e condições operacionais são empregadas considerando seu tipo de aplicação. Apesar de o ácido crômico utilizado para eletrodeposição ser mais barato do que o níquel, por exemplo, esse processo custa mais do que outros metais, pois o custo está diretamente ligado à eficiência do processo (muitas vezes inferior à 15%) e ao gasto com energia devido às altas densidades de correntes (BLUM, 1932; NEWBY, 2000).

As etapas do processo de eletrodeposição de cromo duro funcional é composto por basicamente três etapas: (i) pré-tratamento químico/mecânico, (ii) tratamento e (iii) pós-tratamento (lavagem).

No pré-tratamento de superfícies metálicas a limpeza e a preparação da peça é uma das etapas mais importantes para que um revestimento apresente o desempenho esperado. Geralmente, as peças que irão receber um tratamento superficial, passaram por algum processo de transformação prévio (fundição, forjamento, usinagem, entre outros) e estes processos deixam resíduos na superfície da peça, tais como óleos, graxas e gorduras que não só prejudicam a aderência dos revestimentos, como também podem acarretar o aparecimento de defeitos, portanto, independentemente do tratamento superficial que a peça irá receber, é importante a remoção dessas sujeiras e filmes passivados da superfície. Esse pré-tratamento pode ser químico, mecânico ou ambos. O processo químico consiste basicamente em desengraxe e decapagem, sendo o desengraxe geralmente composto por produtos alcalinos e a decapagem por ácidos, sendo os mais utilizados os clorídricos, sulfúricos e nítricos, selecionados em função do tipo de material e suas condições físicas. O processo mecânico de limpeza consiste na projeção de abrasivos por ar comprimido contra o metal a ser limpo de maneira que a força de aplicação remova as sujeiras e ferrugem, sendo os mais utilizados a areia, a granalha de ferro e o carbeto de silício (GENNARO, 2016; PADILHA, 2004; JUNIOR, 2011).

Na etapa do tratamento, o processo de eletrodeposição é personalizado para cada tipo de aplicação, onde se diferem, na maioria das vezes, na composição dos banhos, preparação do substrato, parâmetros de processo e até no acabamento da superfície. Neste processo, o essencial para eletrodeposição, além, do banho, são os ânodos, cátodos, aquecedores,

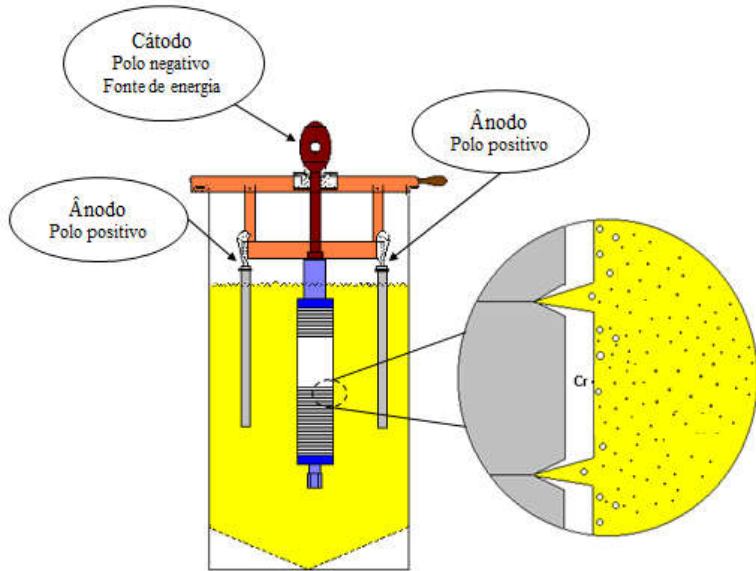
agitadores, retificadores e sistemas de controle elétrico (RAJ, et al., 2013; BOLELLI, et al, 2006; GENNARO, 2016).

Os ânodos possuem um papel importante no processo de eletrodeposição, pois além do seu papel de transmitir a energia necessária para a eletrodeposição, o ânodo deve permitir a oxidação do cromo trivalente para cromo hexavalente e também não deve sofrer corrosão pelo eletrólito. Geralmente os anôdos utilizados são insolúveis, ou inertes, uma vez que o cromo é reabastecido pela adição de ácido crómico. O material dos ânodos que são frequentemente utilizados é a liga de chumbo e estanho, na composição de 93% de chumbo e 7% de estanho, onde o chumbo é responsável pela resistência física do ânodo, e o estanho, pela resistência à corrosão, porém, ânodos de ferro já foram muito utilizados no passado. Contudo, esse tipo de ânodo não é adequado, pois libera ferro durante a eletrodeposição reduzindo a vida útil do banho. Ânodos de platina, ou ligas de platina e titânio também tem sido muito utilizado em processos onde a qualidade é uma característica mais crítica, porém, sua principal desvantagem está associada ao elevado custo. A vida útil de um ânodo pode ser de alguns meses a vários anos, dependendo da densidade de corrente, temperatura e tipo de banho utilizado. O cuidado e o controle dos ânodos são tão importantes quanto o controle da composição química do banho das condições de operação da eletrodeposição (NEWBY, 2000; ALMOTAIRI, 2016; DURUT, 1999).

Para o processo de deposição, inicialmente, o banho deve ser aquecido até a temperatura desejada e então através da passagem de uma corrente elétrica, os íons metálicos vão se depositando na superfície dos eletrodos, sendo essa corrente elétrica geralmente selecionada em função do tamanho e tipo da peça. Geralmente a densidade de corrente utilizada é de 30 a 60 A/dm² e a taxa de deposição varia entre 25 e 30 µm/h dependendo do tipo de catalisador. A eficiência do processo é baixa, e gira entre 7 e 23% de eficiência (RAJ, et al., 2013). A Figura 4 representa a configuração de uma célula eletroquímica de eletrodeposição do cromo duro em anéis de pistão bem como a superfície da peça cromada.

O pós-tratamento é onde as peças passam por processos de lavagens e remoção de resíduos de cromo, podendo ser realizado em água quente ou fria, com passivadores ou neutralizadores. Também podem ainda passar por secagem em centrífugas, estufas ou jatos de ar. É comum a utilização de óleos para proteção antes da embalagem e também o processo de pintura para identificação de peças antes do armazenamento e estoque das peças. Todos esses processos dependem da finalidade da utilização da peça (CHEIK, 2010).

Figura 4 - Esquema de eletrodeposição do cromo duro em anéis de pistão



Fonte: MAHLE Metal Leve S/A (2017)

4.3.2.1. Tipos de banho

Atualmente, são utilizadas três formulações de banhos e todas empregam como fonte de cromo, o trióxido de cromo (CrO_3), que quando dissolvido em água forma o ácido crômico (H_2CrO_4). O cromo precisa de um catalisador para ser eletrodepositado e as propriedades do deposito são influenciadas pelo tipo de catalisador e sua concentração. Segundo Tyler (1995), existem três tipos de catalisadores: sulfatos, fluoretos e mistos (onde se tem catalisadores compostos pelos dois primeiros, ou ainda outros catalisadores com segredos industriais). Apesar de catalisadores à base de sulfatos e à base de fluoretos ainda virem sendo constantemente utilizados, seu volume é bastante baixo (NEWBY, 2000)

O banho de cromo convencional, ou seja, catalisado por sulfatos, desenvolvido por Liebreich, na Alemanha em 1924, é o mais barato em comparação com os outros banhos de cromo catalisados, porém opera com eficiência de corrente muito baixa, entre 7 e 15%, produz depósitos que são menos duros e gera menor densidade de fissuras quando comparado com fluoretos ou mistos. A concentração de ácido crômico nesse tipo de banho pode estar presente entre 210 a 250 g/L, porém a concentração de íons sulfato é crítica e é sempre controlada em proporção relativa à concentração de ácido crômico, onde uma relação de

$\text{CrO}_3:(\text{SO}_4)^{2-}$ de 100:1 em peso é a mais comum. Em proporções mais baixas, como 80:1, são obtidos depósitos menos duros, porém, tanto o poder de penetração como o poder de cobertura é reduzido. Em proporções de maiores que 130:1, obtém-se depósitos escuros e taxas de revestimento mais lentas. Brenner, Burkhead e Jennings (1948), ainda afirmam que os banhos padrões de cromo são mais sensíveis á variações de densidade de corrente e temperatura do que outros tipos de banhos (TYLER, 1995; NEWBY, 2000; NASCIMENTO, et. al., 2012; SOUZA, 2014; TORRES-GONZALEZ; BENABEN, 2003).

Os banhos de revestimento catalisados por fluoretos foram comercializados na década de 1950 e possuem uma melhor eficiência, entre 20 e 25%, quando comparados aos banhos convencionais catalisados por sulfatos. Para esse tipo de banho, a concentração média de ácido crômico gira entre 200 a 250 g/L e a proporção de ácido crômico para catalisador está normalmente na faixa de 150 a 250:1. Esse tipo de catalisador proporciona uma dureza maior ao revestimento e também uma maior produtividade (NEWBY, 2000; JUNIOR, 2011; DURUT, 1999).

Banhos mistos operam em mais altas eficiências de correntes quando comparadas com banhos convencionais e produzem depósitos com mais fissuras e mais duros, melhorando a resistência ao desgaste e à corrosão, e também atingem melhores eficiências de deposição, porém, uma desvantagem é o ataque e corrosão ao metal base durante o processo de eletrodeposição. A tecnologia mais recente em cromagem é banho livre de fluoretos através de químicas de alta velocidade com início de sua aplicação em 1986 fornecendo melhores propriedades de desgaste e corrosão disponíveis no cromado. A condição de funcionamento para este banho exclusivo, que pode ser personalizado para o tipo de trabalho desejado, atinge eficiências entre 23 a 26%. Os revestimentos com cromo duro de alta eficiência com catalisador livre de íons fluoreto são considerados um avanço no processo de eletrodeposição, apresentando propriedades físicas e químicas melhores em relação ao revestimento de cromo duro convencional (TYLER, 1995; NASCIMENTO; VOORWALD, 2000).

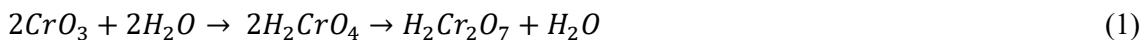
4.3.2.2. Reações químicas

O mecanismo de reação detalhado para uma eletrodeposição de metal cromo ainda não foi totalmente compreendido, no entanto, existem reações gerais que precisam ser consideradas. Mesmo que as diversas reações ainda sejam discutidas na literatura, um número bastante grande de argumentos parece ainda sem uma resposta clara, em particular, o papel do

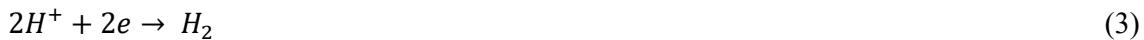
substrato e a identificação de espécies intermediárias adsorvidas (GIOVANARDI, et al., 2005; MANDICH, 1997; IMAZ, et al., 2014).

À medida que passa uma corrente elétrica na peça, a primeira reação que ocorre é a redução do cromo hexavalente para cromo trivalente, então, ocorre a redução dos íons de hidrogênio ao gás hidrogênio seguido da deposição de cromo metálico. A quantidade de corrente para a evolução do gás hidrogênio é dependente do tipo de banho, e para banhos mais eficientes, há menor produção de gás hidrogênio, porém, é a reação predominante consumindo entre 80 e 90 % da energia fornecida ao sistema. A deposição de cromo consome entre 10 e 20% da energia, e a produção de cromo trivalente em torno de 5%. As reações que ocorrem no cátodo podem ser representadas da seguinte forma (NEWBY, 2000; CHEIK, 2010; ALMOTAIRI, 2016; MORILLAS, 2005; MOLINA, 2013):

– Deposição de cromo:



– Evolução do hidrogênio:



– Formação de Cr^{3+} :



Ainda segundo Newby (2000), Cheik (2010), Almotairi (2016), Morillas (2005), e Molina (2013), no ânodo, assumindo que seja uma liga de chumbo, a primeira reação é a oxidação da superfície do ânodo para um dióxido de chumbo. Nesta superfície, existem duas reações que ocorrem durante a deposição, sendo uma delas a geração de gás oxigênio e a outra a reoxidação do cromo trivalente em cromo hexavalente. As reações são as seguintes (NEWBY, 2000; CHEIK, 2010; ALMOTAIRI, 2016; MORILLAS, 2005; MOLINA, 2013):

– Formação de peróxido de chumbo:



– Evolução do oxigênio:



– Oxidação de Cr^{3+} para Cr^{6+} :



Durante a eletrodeposição, existe uma competição de redução entre íon hidrogênio e íon cromo, logo dependendo da concentração local, o pH irá mudar, principalmente nas regiões onde o campo elétrico é mais intenso. Assim, durante o processo de deposição, ambos os cátions Cr^{6+} e H^+ podem ser reduzidos simultaneamente ao cromo metálico (Cr^0) e ao gás hidrogênio (H_2) na superfície do eletrodo. Uma vez que os potenciais de redução de Cr^{6+}/Cr^{3+} e Cr^{3+}/Cr são mais negativos do que os de H^+/H_2 , a redução de íons de hidrogênio pode ser sempre encontrada durante o revestimento de cromo. Ou seja, durante o processo de deposição ocorre simultaneamente a redução do cromo e a do hidrogênio (CHANG, et. al, 2007).

É sabido que em algumas circunstâncias o hidrogênio é codepositado e é incorporado na camada de cromo e isso faz com que se tenha um residual de hidrogênio na camada, tornando-a mais frágil. Nielsen, Leisner e Horsewell (1998) avaliaram a influência do pH na adsorção de hidrogênio na camada e concluíram que na redução de H^+ para H_2 ocorre o aumento do pH local. A incorporação do hidrogênio na camada gera uma tensão interna residual devido à decomposição dos hidretos de cromo durante o processo de eletrodeposição. Essa tensão da camada aumenta com o aumento da temperatura e é aliviada pelas microfissuras produzidas durante a eletrodeposição. Portanto, todas essas reações afetam a estrutura nanocristalina da camada e alteram sua característica (BEYRAGH; KHAMENEH; NOROUZI, 2010; IMAZ, et. al, 2014; BOLELLI, et al, 2006; HADAVI; ABDOLLAH-ZADEH; JAMSHIDI, 2004; CHANG, et al., 2007; NIELSEN; LEISNER; HORSEWELL, 1998).

O efeito da temperatura sobre a microestrutura das camadas de cromo pode ser melhor entendido com ajuda do diagrama de Pourbaix para ao sistema cromo-agua (POURBAIX, 1966), mostrado na Figura 5. A equação total da redução do Cr^{3+} para Cr^0 (equação 2) acontece segundo as semireações de redução conforme a equação 8 (CHEIK, 2010):



A redução dos íons Cr^{2+} para Cr^0 , que pode ser observada na linha 39 do diagrama apresentado na Figura 5, pode ser representada pela equação do potencial do eletrodo, de acordo com a equação 9:

$$E_{Cr^{2+}/Cr} = -0,913 - \frac{kT}{2F} \log(a_{Cr^{2+}}) \quad (9)$$

Entretanto, dependendo do valor do pH, podem ocorrer outras reações na vizinhança do domínio dos íons Cr^{2+} , tais como a formação do Cr_2O_3 , de acordo com a linha 47 no diagrama apresentado na Figura 5 e de acordo com a equação 10:

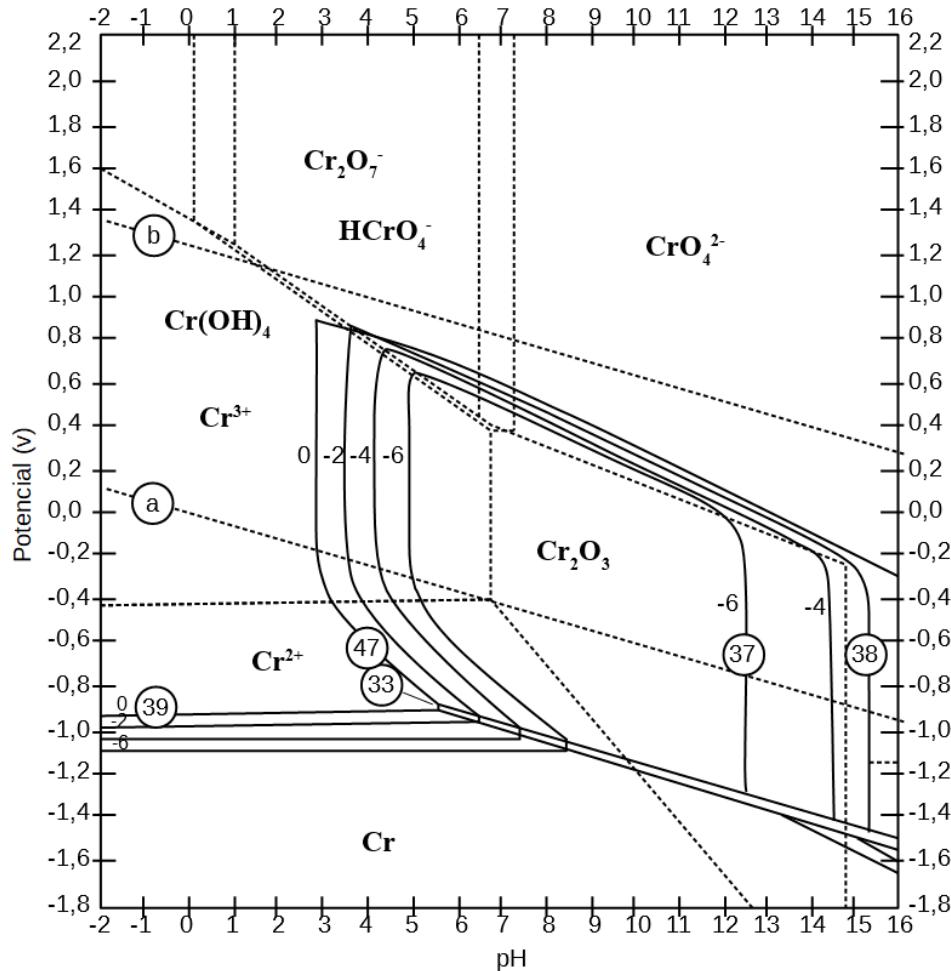


Sendo a equação do potencial de eletrodo representada pela equação 11:

$$E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_3} = -0,136 - \frac{3kT}{F} \text{pH} - \frac{kT}{F} \log(a_{\text{Cr}^{2+}}) \quad (11)$$

Onde, k é a constante de Boltzman, F é a constante de Faraday e $a_{\text{Cr}^{2+}}$ representa a atividade iônica do Cr^{2+} . Apesar de existirem outras possíveis reações, essas duas equações apresentadas são as mais favoráveis por estarem perto da região de domínio dos íons Cr^{2+} .

Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para sistema cromo-água



Fonte: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution (POURBAIX, 1966)

4.3.2.3. Influência da temperatura e densidade de corrente

As propriedades mecânicas da camada de cromo são significativamente dependentes do tipo de microestrutura formada que por sua vez, são sensíveis à variação dos parâmetros de processo, tais como temperatura, densidade de corrente e concentração dos componentes do banho (solução eletrolítica). Beyragh, Khameneh e Norouzi, (2010) citam que o tempo de vida do banho tem influência significativa no resultado da eletrodeposição. Já Torres-Gonzalez e Benaben (2003), afirmam ser o tipo de catalisador. Padilha (2004) afirma que a limpeza e preparação da superfície a ser revestida, a concentração do eletrólito, a natureza do eletrólito, a agitação e o tipo de metal base são essenciais ao processo de eletrodeposição. Embora os diferentes mecanismos propostos para entender a deposição de cromo, assim como a diversidade de parâmetros que afetam o resultado final da camada depositada, se pode dizer sumariamente que a temperatura e a densidade de corrente ainda são os principais parâmetros que influenciam as características da camada de cromo, afetando diretamente os parâmetros de microureza, composição química, morfologia da camada e microestrutura.

A influência da variação de temperatura no processo de eletrodeposição da camada de cromo vem sendo estudada por diversos autores, entre os quais se pode citar, Jones e Bishop (2005) que estudaram sua relação com as microfissuras da camada, Chang, et al (2007) estudaram a velocidade de rotação do RCE (*Rotating Cylinder Electrode*) e sua influência na camada em função da temperatura. Já Durut, et al., (1998) estudaram as características microscópicas dos depósitos de cromo e também as propriedades como eficiência catódica, fissuras, microureza, tensão residual, tamanho de grãos e textura, em função da temperatura reportando uma forte dependência das propriedades das camadas com a temperatura de deposição.

Quanto à morfologia da camada, diversos autores (WOLF; HALWAX; KRONBERFER, 2010; DURUT, et al., 1998; DURUT, 1999) estudaram a influência dos parâmetros do processo através da variação da temperatura para obtenção de diferentes tipos de depósitos. Durut et al. (1998), verificaram que em temperaturas abaixo de 40°C, a microestrutura altera-se de colunar para equiaxial, comprovando que uma pequena alteração na temperatura influencia fortemente nas propriedades do cromo eletrolítico. Durut (1999), em temperaturas de 40°C, encontrou um crescimento de depósitos misturados, ou seja, os sistemas colunares e equiaxiais coexistindo. Já para temperaturas superiores a 40°C, observou

a presença de microestruturas colunares (WOLF; HALWAX; KRONBERFER, 2010; DURUT, et al, 1998; DURUT, 1999).

Em relação à microdureza, Wolf, Halwax e Kronberfer (2010) verificaram que um aumento de 30,6°C para 37,6°C provoca um aumento de 3% em na microdureza do material. Durut (1999) mostrou que para temperaturas de 30 e 75°C a camada de cromo possui microdurezas menores, em torno de 626 e 457 HV respectivamente, porém, quando comparados com aquelas observadas a temperaturas de 55°C, obtem-se uma microdureza maior, em torno de 942 HV. Uma alteração pequena na temperatura causa mudança significativa na microdureza do depósito e em temperaturas mais elevadas depósitos menos duros e mais escuros são obtidos (WOLF; HALWAX; KRONBERFER, 2010; NEWBY, 2000). Wolf, Halwax e Kronberfer (2010) concluíram que existe alteração significativa na dureza com uma alteração entre 1 e 2°C na temperatura, quando se altera também a densidade de corrente e a concentração de cromo hexavalente.

A temperatura do processo ainda influencia no tamanho de grão eletrodepositado. Wolf, Halwax e Kronberfer (2010) afirmam que uma pequena alteração na temperatura já tem influência no crescimento de grão, porém Durut (1999) conclui que o crescimento dos grãos se dá em função da condutividade do banho, das reações químicas que ocorrem no cátodo de transferência de carga, da distribuição de espécies e da cristalização do depósito.

Além de influenciar na microdureza e no tamanho de grão da camada de cromo, a temperatura aplicada em diferentes faixas também altera a composição química da camada e sua morfologia o processo de eletrodeposição. Analisando a composição química da camada, Durut (1999) obteve uma microestrutura contendo quatro tipos de impurezas: hidrogênio, oxigênio, carbono e enxofre. A concentração destas impurezas é mais elevada na temperatura de 40°C, podendo ser explicada pela desorientação dos cristais aprisionando mais contaminantes na microestrutura devido à coexistência de sistemas colunares e equiaxiais.

Uma singularidade do cromo é sua capacidade de copiar as características morfológicas da superfície do substrato sobre a qual é depositado, e uma variação de temperatura pode provocar um aumento ou diminuição desta característica. Em 55°C e com uma densidade de corrente de 50 A/dm², Martyak e Weil (1992) mostraram que o depósito de cromo copia a superfície do substrato e isto é um mecanismo de seleção da direção de crescimento dos grãos. Entretanto, um fator que deve ser levado em conta durante a eletrodeposição está associado às imperfeições superficiais, tais como rugosidade e defeitos, uma vez que elas

afetam a orientação dos cristais de cromo durante a eletrodeposição cristalográfica da camada depositada. Em altas temperaturas também é observado o efeito ponta, no qual existe uma camada de cromo mais alta. Em muitos casos, faz-se necessário a utilização de ladrões de corrente para evitar o depósito nessas regiões (NEWBY, 2000).

Em relação à eficiência de eletrodeposição sob diferentes temperaturas, Wolf, Halwax e Kronberfer (2010) concluíram que um aumento de 30,6°C para 37,6°C reduz a eficiência de deposição em 4% sendo prejudicial ao processo.

4.4. Características da camada de cromo duro

As características mecânicas da camada de cromo duro são significativamente dependentes da microestrutura formada durante a eletrodeposição. Por isso, tem se desenvolvido diversos estudos visando o controle da microestrutura através de alterações nas condições de eletrodeposição tais como tipos de banho, temperatura, densidade de corrente entre outros (CHOI; BAIK; HONG, 2001). Na literatura tem se proposto inúmeras teorias na tentativa de explicar a relação entre as propriedades mecânicas e as características microestruturais, tal como a correlação entre microestrutura e microdureza (TORRES-GONZALEZ; BENABEN, 2003; BEYRAGH; KHAMENEH; NOROUZI, 2010) tensão residual e microfissuras (DURUT, 1999; PFEIFFER, et al, 2011), microdureza, microestrutura e tamanho de grão (TORRES-GONZÁLEZ; BENABEN, 2005). A influência desses parâmetros sobre as propriedades microscópicas e macroscópicas da camada de cromo foi investigado por Torres-Gonzalez e Benaben (2003) avaliaram a influência desses parâmetros nas propriedades microscópicas e macroscópicas da camada. Já Hume-Rothery e Wyllie (1943) apresentam uma classificação da camada de cromo com diferentes aspectos superficiais.

4.4.1. Composição química

Torres-Gonzalez e Benaben (2003), Torres-González e Benaben (2005) e Hume-Rothery e Wyllie, (1943) estudaram a influência da composição química da camada na evolução das propriedades dos eletrodepósitos de cromo através da microestrutura, textura, tensão residual e microdureza. A importância das características dos banhos sobre a

microestrutura, tamanho de grãos, composição química e microdureza dessas camadas foram salientadas por Torres-González e Benaben (2005) que observaram a formação de dois tipos de microestrutura bem como diferentes tamanhos de grãos, apenas através da variação da composição química dos banhos de cromagem.

Apesar de ser um consenso da comunidade científica sobre a influência das características do eletrólito sobre as características da camada eletrodepositada, ainda existem controvérsias a respeito dos elementos que constituem a camada de cromo e a sua composição química. Alguns autores encontraram enxofre e oxigênio, já outros encontraram carbono, porém, em sua maioria, a presença de hidrogênio foi associada à camada. Essas discrepâncias poderiam estas associadas às técnicas de caracterização empregadas e às limitações intrínsecas de cada uma delas. Contudo, a técnica de caracterização frequentemente utilizada por uma grande parte dos grupos de pesquisa é a EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) (PINA, et al., 1997; JONES; BISHOP, 2005; IMAZ, et. al, 2014; BOLELLI, et al, 2006; BEYRAGH; KHAMENEH; NOROUZI, 2010; TORRES-GONZALEZ; BENABEN, 2003; HADAVI; ABDOLLAH-ZADEH; JAMSHIDI, 2004; CHANG, et al., 2007; NIELSEN; LEISNER; HORSEWELL, 1998; TORRES-GONZÁLEZ; BENABEN, 2005; WOLF; HALWAX; KRONBERFER, 2010; MARTYAK; MCCASKIE, 1997; TORRES-GONZÁLEZ; CASTAÑEDA; BENABEN, 2010).

A concentração de oxigênio dos depósitos de cromo foi correlacionada com a temperatura de banho e foi observado que sua concentração reduz com o aumento da temperatura, já um aumento na densidade de corrente provoca um pequeno aumento na sua concentração. Sua maior concentração foi encontrada na região das fissuras da camada. Em relação ao hidrogênio sua concentração aumenta com o aumento do valor da densidade de corrente, porém, sua concentração máxima é atingida em 40°C. A presença do hidrogênio, que muitas vezes se liga e forma o hidreto de cromo, depende da concentração de carbono na camada. Concentrações de carbono menores que 1% geram uma microestrutura cúbica centrada e concentrações acima de 3,3% geram uma microestrutura amorfa. Entre esses dois valores, a microestrutura é hexagonal. O carbono presente durante a eletro deposição se localiza intersticialmente e causa uma distorção na matriz cristalina, que aumenta a solubilidade do hidrogênio, resultando em uma alteração na composição e estrutura do hidreto. O oxigênio é ligado mais fortemente à camada de cromo do que o hidrogênio (DURUT, 1999).

4.4.2. Microestrutura e fases

Como já previamente citado, muitos esforços tem sido dedicados à caracterização das camadas de cromo eletrodepositado com o intuito de melhor entendimento aos mecanismos de formação e às condições que permitem atingir a formação de camadas com melhores propriedades mecânicas (TORRES-GONZÁLEZ; CASTAÑEDA; BENABEN, 2010; LAUSMANN, 1996; TORRES-GONZÁLEZ; BENABEN, 2005; DURUT, 1999; TORRES-GONZALEZ; BENABEN, 2003). Nesse sentido, tem-se observado que o crescimento de grão de cromo pode ocorrer principalmente de duas formas: colunar e equiaxial. No caso de microestrutura equiaxial, os grãos crescem em todas as direções, e isso ocorre na ausência de textura. Já no caso de grãos colunares, estes crescem paralelos e normais ao substrato. Durut (1999) cita que os principais mecanismos que causam alteração na morfologia de crescimento do depósito durante a eletrodeposição são a densidade da corrente e a intensidade de inibição. Um aumento na densidade de corrente causa uma diminuição na entalpia de formação de núcleos de metal eletrodepositado e isso torna a microestrutura equiaxial. Segundo Cleghorn, Warrington e West (1968) a textura dos depósitos de cromo tem tendências de crescimento aleatório e randômico em altas densidades de correntes. Devido à essa textura cristalográfica a distribuição de grãos apresenta uma anisotropia, e isso dificulta a caracterização através da difração por raios-X e até mesmo gera resultados errôneos se as influências de anisotropia elástica e interações de grãos nas medidas de deformação não forem levadas em consideração (TORRES-GONZALEZ; BENABEN, 2003; PINA, et. al., 1997; PINA, et al., 1997).

De acordo com Durut (1999) a existência desses dois tipos de microestrutura é caracterizada por dois esquemas de eletrocristalização do cromo: (i) germinação contínua e (ii) alongamento de grãos. O processo de germinação contínua ocorre em temperaturas menores ou iguais a 40°C e os grãos permanecem com um tamanho constante com o aumento da espessura do depósito. Esses grãos então cobrem toda a superfície da camada e não possui uma orientação preferencial, porém, as zonas de alta densidade de corrente (contornos de grãos, fissuras e bordas) possuem germinação privilegiada. Já a eletrocristalização por alongamento de grãos se dá em temperaturas superiores à 40°C e caracteriza pelo crescimento de nanogrãos alongados e o grão cresce à custa de outro grão.

4.4.3. Densidade de fissuras

Os termos “microfissuras” ou “fissuras” são relativos àquelas que não atravessam todo o revestimento, e isso inclui as trincas superficiais que são visíveis em ampliações relativamente baixas (50x). As microfissuras são inerentes ao processo de cromo, e variam em quantidade em função dos parâmetros de processo, tipo de banho e dependendo de sua aplicação, podem ser desejáveis em revestimentos de cromo. Existem também as macrofissuras, as quais atravessam toda a camada de cromo, e são consideradas como defeitos da camada quando se analisa para aplicação de cromo funcional.

O efeito da densidade de corrente sobre a densidade de fissuras foi estudada por Torres-Gonzalez e Benaben (2003) que concluíram que sua quantidade reduz com o aumento da densidade de corrente na temperatura de 60°C, porém, na faixa entre 40 e 50°C com densidade de corrente baixa (40 A/dm²), se obteve uma quantidade maior de fissuras. Durut, et al (1998) observou o mesmo comportamento utilizando uma densidade de corrente de 40 A/dm², onde a quantidade de microfissuras para temperaturas menores que 35°C e maiores que 60°C é muito pequena, e que entre essas temperaturas, se tem uma redução de 150 para 50 fissuras/mm. Por outro lado, os estudos sobre a correlação de densidade de fissuras com os parâmetros eletroquímicos realizados por outros autores apontam no sentido de que a temperatura de eletrodeposição é o parâmetro mais influente sobre a densidade de fissuras, principalmente nos processos realizados a 50 e 60 °C (JONES; BISHOP, 2005; DURUT, et al; 1998).

As microfissuras também estão diretamente relacionadas com a presença de hidreto de cromo na camada, e devido à sua decomposição, que é onde ocorre a fuga do hidrogênio, observa-se uma redução de aproximadamente 15% no volume do depósito. Isso, por sua vez, leva à formação de uma rede de fissuras dentro do cromo eletrodepositado como forma de alívio de tensões evitando macrotrincas ou lascas na camada. Uma das maneiras de se reduzir essa tensão interna é a aplicação de corrente pulsada na camada, através de correntes on-off e reversas. Porém, esse tipo de camada resulta em uma menor resistência ao desgaste e menor microdureza (HADAVI; ABDOLLAH-ZADEH; JAMSHIDI, 2004; NASCIMENTO, et al., 1999; BEYRAGH; KHAMENEH; NOROUZI, 2010). Blum (1932) ainda sugere que altas temperaturas e altas densidades de correntes reduzem ou até eliminam as fissuras da camada.

O tipo de microestrutura e a espessura da camada também influenciam na quantidade de microfissuras. Quanto ao tipo de microestrutura, Durut (1999) verificou que quando há uma microestrutura colunar, as microfissuras são pequenas e numerosas. Foi observado também que nos depósitos com os dois tipos de microestrutura (equiaxial e colunar) as microfissuras que se desenvolvem na estrutura colunar não são propagadas na estrutura equiaxial. Portanto, as microfissuras também dependem do modo de crescimento dos grãos. Já em relação à espessura, alguns autores concluíram que a densidade de fissuras aumenta com o aumento da espessura e o seu surgimento se dá em espessuras superiores a 0,5 μm (NASCIMENTO, et al., 1999; ALMOTAIRI, 2016; DURUT, 1999; LIN; HSU; CHANG, 1992).

4.4.4. Tamanho de cristalito

O tamanho de grão é uma das propriedades que define as características mecânicas da camada, pois os depósitos de cromo são formados de grãos muito finos devido à presença de substâncias externas à reação que impedem e inibem o crescimento lateral das subcamadas (MARTYAK; WEIL, 1992).

A influência da densidade de corrente e da temperatura no tamanho de grão tem sido bastante discutida e ainda existem controvérsias. Choi, Baik e Hong (2001) observaram o aumento do tamanho de grão com o aumento da densidade de corrente. Já Padilha (2004), observou resultado oposto onde o aumento na densidade de corrente reduz o tamanho de grão, ou seja, produz um revestimento com granulação mais fina. Um aumento na temperatura causa um aumento no tamanho do tamanho, conforme os estudos de Padilha (2004).

Durut (1999) correlaciona o tamanho do grão com a espessura do depósito, independente da temperatura de eletrodeposição, dizendo que quanto maior a espessura, menor o tamanho de grão e que esse tamanho de grão é função dos parâmetros de processo. Durut (1999) ainda percebeu que para espessuras a partir de 4 microns, existe uma influencia no tamanho de grão, reduzindo seu valor, porém, para espessuras menores que este valor, o tamanho de grão mantém-se constante, independente da temperatura utilizada.

Devido ao tamanho nanométrico dos grãos de cromo, deve-se tomar cuidado ao analisá-lo. Martyak e Weil (1992) alertam que o MEV vem sendo frequentemente utilizado para caracterização da morfologia superficial da camada de cromo, porém, deve-se ser utilizado com cautela, pois os grãos de cromo são extremamente finos e formam nódulos, que podem

ser caracterizados erroneamente como grãos. Somente uma análise com microscópio de transmissão é que pode determinar se o grão está isolado ou se está agregado com outros grãos. Os autores ainda utilizaram microscopia de corrente de tunelamento (STM - Scanning tunneling microscope) para análise da camada. Martyak e Weil (1992) ainda afirmam que somente uma combinação de MEV e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é que permite caracterizar corretamente o que é um grão e o que é um aglomerado (TORRES-GONZÁLEZ; BENABEN, 2005; WOLF; HALWAX; KRONBERFER, 2010; TORRES-GONZALEZ; BENABEN, 2003; MARTYAK; MCCASKIE, 1997; TORRES-GONZÁLEZ; CASTAÑEDA; BENABEN, 2010; MARTYAK; WEIL, 1992).

A difração de raios-X ainda é muito utilizada para definição do tamanho de cristalitos através da equação de Scherrer que utiliza a largura da linha de difração, conforme a equação:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

onde β é a largura total a meia altura do pico, k é o fator de forma (constante de Scherrer) que depende da forma dos cristalitos (utilizado o valor de 0,9 para cristalitos redondos e uniformes), λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo de Bragg do pico (MACHADO, 2011; ANDRADE, 2003).

4.4.5. Microdureza

A microdureza da camada de cromo vem sendo estudada constantemente por muitos autores. Em seu estudo, Nascimento et al. (1999) obtiveram uma microdureza superior para revestimento com maiores quantidades de microfissuras, 1000 HV, contra 870 HV para depósitos com menos intensidade de microfissuras. Morillas (2005) concluiu que a máxima dureza se obtém para temperaturas próximas de 50°C, independente da densidade de corrente.

Diversos autores ainda afirmam que a microdureza da camada envolve vários aspectos, tais como: a espessura, o tipo de microestrutura dos depósitos, o tamanho de grão, quantidade de microfissuras e a quantidade de hidrogênio adsorvido durante o processo de eletrodeposição (BEYRAGH; KHAMENEH; NOROUZI, 2010; DURUT, 1999; CHIU, et al, 2002; BOLELLI, et. al, 2006; TORRES-GONZALEZ; BENABEN, 2003; MORILLAS, 2005; TORRES-GONZÁLEZ; BENABEN, 2005; MOLINA, 2013; HADAVI; ABDOLLAH-

ZADEH; JAMSHIDI, 2004; NIELSEN; LEISNER; HORSEWELL, 1998; TORRES-GONZÁLEZ; CASTAÑEDA; BENABEN, 2010; HUME-ROTHERY; WYLLIE, 1943).

4.4.5.1. Microdureza versus espessura da camada

Em seus estudos, Beyragh, Khameneh e Norouzi (2010) e Chiu, et al., (2002) observaram que a camada eletrodepositada apresenta um perfil de aumento da microdureza entre a espessura de 12 a 30 μm , e após essa espessura, a microdureza torna-se estável, entre 350 a 525 HV.

4.4.5.2. Microdureza versus microestrutura e tamanho de grãos

De acordo com os resultados reportados na literatura, a microdureza da camada de cromo depende significativamente do tamanho dos grãos, das alterações da microestrutura e da tensão residual da camada. Na presença de grãos equiaxiais, existe uma orientação aleatória, baixas tensões residuais (300 MPa), grãos grandes (entre 15 e 20 nm) e uma baixa microdureza (700 HV). Na zona de transição, a microestrutura muda de colunar para equiaxial, sua organização passa de orientada para desorientada, as tensões residuais baixam, o tamanho de grão diminui e permanece constante (7 nm), ao passo que a microdureza é alta, entre 800 e 1000 HV. Para uma estrutura colunar, existe uma orientação bem definida, tensões residuais elevadas (1000 MPa), tamanho de grão pequeno (7 nm) e microdureza alta (950 HV) (CHOI; BAIK; HONG, 2001; DURUT, 1999; TORRES-GONZÁLEZ; BENABEN, 2005).

A microdureza, portanto, pode ser correlacionada com o tamanho de grão por meio do modelo de Hall e Petch, conforme a equação 13 (DURUT, 1999), onde MD é a microdureza e TG é o tamanho do grão:

$$MD = 165 + 268,4 \cdot TG^{-0,5} \quad (13)$$

Durut (1999) ainda correlaciona o tamanho do grão com a microdureza utilizando um banho catalisado (98 nm) versus um banho padrão de cromagem (107 nm) obtendo um mesmo valor de microdureza (aproximadamente 1000 HV), mostrando, dessa forma, que o parâmetro mais importante e que determina a microdureza da camada metálica é o tamanho do grão e não o tipo de banho utilizado durante a eletrodeposição.

4.4.6. Rugosidade

O perfil de uma superfície pode apresentar ondulações e erros de forma, os quais são caracterizados por variações macro geométricas, porém, quando essas variações são rugosidades superficiais, são consideradas micro geométricas. Essa rugosidade da superfície é uma irregularidade formada por picos e vales, resultantes da retificação ou usinagem da camada. Usualmente o parâmetro mais utilizado para quantificação dessa rugosidade é o R_z , o qual é definido como a média aritmética das distâncias entre o pico mais alto e o vale mais profundo da amostragem (SOUZA, 2014). Lausmann (1996) observou um aumento no valor do R_z com o aumento da densidade de corrente, independente da temperatura.

4.5. Destacamento na camada eletrodepositada

As peças cromadas podem conter muitos defeitos e irregularidades, tais como nódulos, *pittings* (vácuos formados por corrosão) e variação de camada, produzidas durante o processo de eletrodeposição. O defeito em qualquer produto não é aceitável uma vez que as peças desfavoráveis produzirão perdas de recursos, e prejudicarão a imagem e confiabilidade do fabricante. Devido a esses problemas, peças que são cromadas algumas vezes requerem uma camada em maior para garantir a camada mínima especificada livre de problemas e então essa camada é retificada para remover as desigualdades. Cilindros pneumáticos e hidráulicos, tal como anéis de pistão, possuem tolerâncias muito precisas que não conseguem ser obtidas sem excesso de cromo e retificação posterior. Para anéis de pistão, é comum a utilização de processos de usinagem para um melhor acabamento desta cobertura, bem como redução na rugosidade e definição de perfil. (CHOI; BAIK; HONG, 2001; RAJ, et al., 2013; BLEEKS; SHAWHAN, 1989; JEANMENNE, 1990).

O maior custo potencial associado ao cromo duro funcional ocorre quando retificação, usinagem ou acabamento da superfície cromada são necessárias para atingir as tolerâncias dimensionais. No caso de cromo duro, os processos de retificação podem custar entre duas a quatro vezes o valor da eletrodeposição. Deve-se notar também que, como é necessária uma camada de cromo mais espessa para assegurar que todas as áreas estejam acima da dimensão mínima, há mais custo inserido na camada. Durante os processos de usinagem são geradas tensões que podem ocasionar o destacamento da camada, gerando lascas ou macrofissuras. As

lascas geradas são prejudiciais ao produto, pois podem comprometer a performance do conjunto anel/pistão no motor (BLEEKS; SHAWHAN, 1989; JEANMENNE, 1990). Na tentativa de explicar as causas do índice de destacamento da camada de cromo, entre elas estão a oxidação interfacial, densidade de microfissuras, tipo de microestrutura e espessura da camada.

4.5.1. Oxidação interfacial e porosidade na camada

Alguns autores correlacionaram a geração de trincas e lascas em camada de cromo devido ao processo de oxidação que é gerado na região interfacial, ocasionando uma possível fragilidade da camada e uma redução na aderência (WOOD, 2007; MORILLAS, 2005). Uma possibilidade para a geração dessas lascas é devido às macrofissuras que podem chegar ao substrato abrindo um canal e deixando a interface cromo/substrato sujeita a um ambiente agressivo (BEYRAGH; KHAMENEH; NOROUZI, 2010). Morillas (2005) cita que a presença de poros, trincas ou defeitos superficiais no substrato podem gerar áreas desprotegidas ocasionando focos de oxidação quando em contato com fluidos agressivos durante a retificação. Isso faz com que se tenha uma redução na adesão entre camada e substrato. Segundo Wood (2007) o mecanismo de corrosão ou oxidação da camada depositada depende do tipo de corrosão, quantidade de porosidade e composição química da camada. Segundo o autor, existem três tipos principais de mecanismos de corrosão da camada eletrodepositada:

- Tipo I: remoção de filmes passivos sobre o revestimento, e sua repassivação;
- Tipo II: ataque galvânico do substrato que conduz à formação de bolhas e remoção do revestimento, através de usinagem posterior;
- Tipo III: ataque galvânico através da usinagem que é áspera, conduzindo a abrasão da camada durante a usinagem subsequente.

Portanto, devido a esse processo de usinagem, a camada que possivelmente passou por um processo de oxidação interfacial sofrerá uma baixa aderência, gerando assim lascas ou trincas e comprometendo o produto final.

Morillas (2005) após retificação da camada de cromo observou a presença de manchas na camada de cromo causadas pela retenção de óleo do processo de usinagem pós-deposição. Essa retenção de óleo pode resultar em problemas de aderência entre o cromo e o substrato

para regiões com a camada mais porosa. Ponte (2002) verificou um decaimento contínuo na porosidade da camada em relação ao tempo de deposição, consequentemente, à espessura da camada. Essa redução de porosidade pode estar relacionada à ocorrência de trincas no revestimento. Quanto mais espessa a camada, menor a porosidade. Isso pode ser justificado com a afirmação de Durut (1999), onde indica que independentemente da temperatura de eletrodeposição, o tamanho do grão varia com a espessura depositada. Quanto mais espessa a camada, menor tamanho de grão, menor a porosidade da camada. Esse autor também afirmou que a concentração de hidrogênio na camada atinge seu ponto máximo em 40°C e então diminui com o aumento da temperatura. Portanto, pode-se correlacionar a quantidade de hidrogênio na camada com a quantidade de microfissuras, pois quanto maior a quantidade de microfissuras, maior a quantidade de hidrogênio na camada, mais porosa, e mais sensível à trincas e destacamentos.

Devido à importância da quantidade de hidrogênio sobre a microestrutura e, por sua vez, sobre a dreza, diversos autores têm estudado o aprimoramento dos parâmetros de eletrodeposição a fim de reduzir a porosidade da camada de cromo (MORILLAS, 2005; PONTE, 2002). O processo de eletrodeposição por corrente direta, o qual produz microfissuras mais profundas na superfície do revestimento, também está sujeito à corrosão interfacial. Entretanto, a eletrodeposição pulsada é uma alternativa para o aumento da resistência à corrosão, bem como a utilização de intercamadas, conforme sugerido por Wood (2007) e a redução na densidade de fissuras, sugerido por Vidal et al. (2016). Morillas (2005) ainda sugere que quanto mais lisa a superfície do substrato, menos porosa será a camada eletrodepositada (CHOI; BAIK; HONG, 2001; RAJ, et al., 2013; BEYRAGH; KHAMENEH; NOROUZI, 2010; IMAZ, et. al, 2014; VIDAL, et al., 2016). Morillas (2005) obteve uma redução na porosidade da camada, com o aumento da densidade de corrente no range estudado (de 31 a 93 A/dm²) em temperaturas entre 45 e 55°C. A isenção de porosidade na camada foi encontrada em temperaturas entre 45 e 77°C com densidades de corrente entre 46,5 e 62 A/dm² ou em temperatura de 45 e 55°C com densidade de corrente de 93 A/dm². Pode-se concluir que em temperaturas mais elevadas, uma densidade de corrente mais branda é necessária para redução da porosidade.

4.5.2. Densidade de microfissuras

Carvalho e Voorwald (2006) e Pina, et al. (1997) detectaram que a densidade de fissuras varia ao longo da espessura. As observações de Pina, et al. (1997) e Carvalho e Voorwald (2006) ajudam a correlacionar a espessura da camada com a quantidade de fissuras afirmando que uma maior quantidade de fissuras é encontrada onde se tem uma espessura menor, gerando mais lascas.

Analizando seus resultados, Durut (1999) concluiu que os dois lados da fissura geralmente são perfeitamente complementares, concluindo que as fissuras são geradas a partir da quebra do depósito. Isso significa que as fissuras são formadas após a deposição, devido a um processo de ruptura da camada fazendo com que se tenha uma movimentação na camada e aumento a possibilidade de lascas.

Pfeiffer, et al (2011) estudou o efeito da densidade de fissura sobre a capacidade de suporte de carga de revestimentos e concluiu que o aumento da densidade de fissuras corresponde a uma diminuição no suporte de carga das camadas de cromo. Durut (1999) conclui que em camadas mais fissuradas, existe uma presença maior de hidrogênio, fato que torna a camada mais fraca, como já comentado. A correlação entre a quantidade de hidrogênio e a quantidade de fissuras sugere que quanto maior o aprisionamento de gases nessas regiões, maior a quantidade de fissuras, fato que ocasiona um maior índice de lascas. O trabalho de Brenner, Burkhead e Jennings (1948), aponta que devido à presença de hidrogênio nas fissuras, durante o processo de usinagem acontece uma alta pressão interna que provoca o desprendimento da camada.

4.5.3. Espessura da camada

Almotairi (2016) relatou que para camadas entre 40 e 184 μm ocorrem os maiores danos à camada de cromo após usinagem, em comparação com revestimentos mais finos ou mais espessos.

4.5.4. Tipo de microestrutura

Segundo a literatura (Durut, 1999) o tipo de microestrutura colunar só é obtido a partir de temperaturas acima de 45°C. Nos trabalhos reportados por Durut (1999) e Durut, et al

(1998) foram comparadas as bordas e o centro da amostra e observou-se diferenças morfológicas da microestrutura. Eles afirmam que a 40°C ocorre uma maior nucleação nas bordas e a microestrutura é constituída de grãos equiaxiais. Porém, em temperaturas acima de 50°C, eles observaram que apesar da microestrutura ser equiaxial nas bordas, existe uma orientação preferencial durante a germinação dos grãos onde a densidade de corrente é mais elevada. Pode-se afirmar então que a densidade de corrente e temperatura local tem uma grande influência sobre o crescimento dos depósitos. Esse efeito foi justificado pela presença de uma densidade de corrente maior nas pontas devido ao efeito das bordas sobre o campo elétrico aplicado, fato que leva a uma nucleação mais rápida. Molina (2013) ainda conclui que existe densidade de corrente maior nas extremidades, pelo depósito apresentar coloração mais escura nessa região e isso pode influenciar no destacamento da camada, pois uma microestrutura equiaxial é mais sensível ao destacamento que uma microestrutura colunar.

Durut (1999) cita que os principais mecanismos que causam alteração na morfologia de crescimento do depósito durante a eletrodeposição são a densidade da corrente e a intensidade de inibição. Um aumento na densidade de corrente causa uma diminuição na entalpia de formação de núcleos de metal electrodepositado e isso torna a microestrutura equiaxial.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Equipamentos e materiais

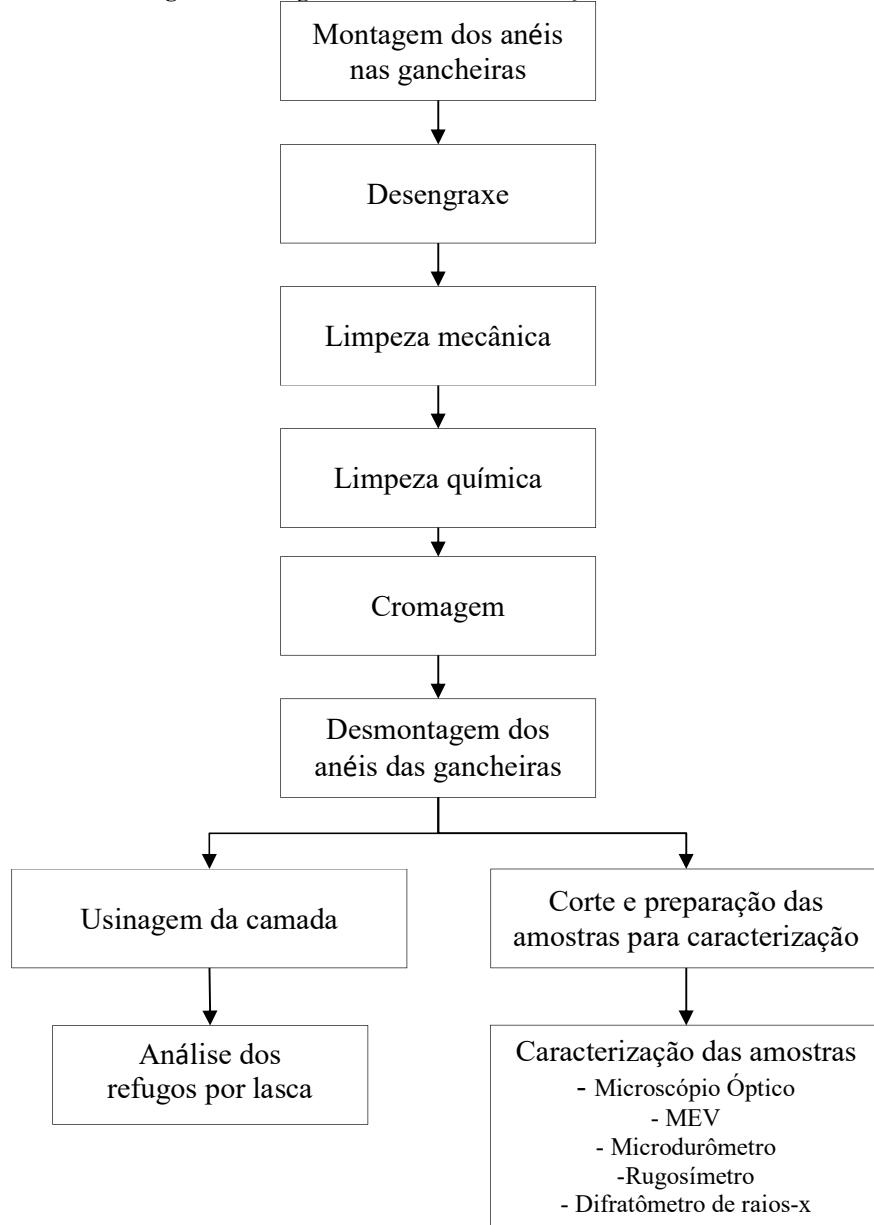
Os materiais e equipamentos utilizados no estudo foram:

- Metal base aço inox AISI 440;
- Solução desengraxante 3,5% (v/v) (hidróxido de sódio e carbonato de sódio);
- Óxido de alumínio;
- Máquina de jateamento úmido, localizada na MAHLE Metal Leve S.A, Itajubá;
- Ácido Sulfúrico a 3% (v/v);
- Banho de cromo com ácido crômico e ácido Sulfúrico;
- Anodos de liga 97% chumbo e 3% estanho;
- Baquelite de base fenólica na cor preta;
- Prensa ProntoPress para compactação do baquelite;
- Lixadeira Arotec, modelo Aropol 2V-PU;
- Lixas de carbeto de silício granas: 120, 320, 600, 1200;
- Microdurômetro digital Shimadzu, modelo HMV, localizado na MAHLE Metal Leve S.A, Itajubá;
- Microscópio óptico Leica, modelo DMIRM, com câmera acoplada, localizado na MAHLE Metal Leve S.A, Itajubá;
- Microscópio óptico Union Tokio, modelo MeC 9632, localizado na MAHLE Metal Leve S.A, Itajubá;
- Rugosímetro Mahr, modelo PRK, localizado na MAHLE Metal Leve S.A, Itajubá;
- MEV Zeiss, modelo EVO MA 15 - EDS Bruker, modelo Xflash 610, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural da UNIFEI;
- Difratometro de raios-X PANalytical, modelo Empyrean, localizado no Laboratório de Sistemas Integráveis da USP.

5.1.1. Sequência dos experimentos

O processo de obtenção das amostras seguiu uma sequencia operacional, conforme está apresentada na Figura 6.

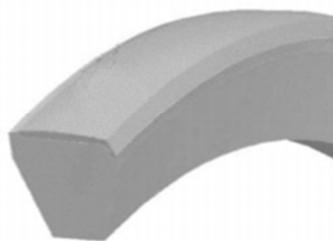
Figura 6 – Diagrama de blocos da obtenção das amostras



5.2. Eletrodeposição de cromo duro

Os anéis de pistão foram cromados em apenas uma superfície, que é conhecida como face de contato devido ao contato com a camisa dentro do pistão, e está representada na Figura 7. Aço inox AISI 440 foi utilizado como substrato nos experimentos e sua composição química típica especificada pela MAHLE (2017) encontra-se na Tabela 1. A Resistência à tração do aço utilizado é de 1000 a 1325 MPa e a microdureza é de 58 a 62 HR30N.

Figura 7 - Face de contato cromada.



Fonte: MAHLE Metal Leve S/A (2017)

Tabela 1 - Características do substrato	
Característica	Especificação (%)
Carbono	0,800 – 0,950
Silício	0,500 máx.
Manganês	0,250 - 0,400
Fósforo	0,040 máx.
Enxofre	0,040 máx.
Cromo	17,000 - 18,000
Molibdênio	1,000 - 1,250
Vanádio	0,080 - 0,150

Fonte: MAHLE Metal Leve S/A (2017)

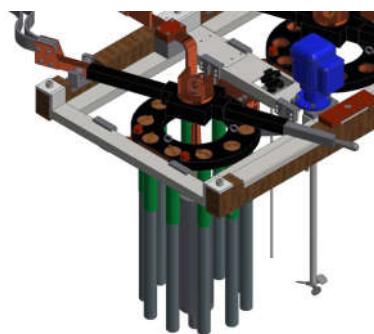
A preparação da superfície do substrato foi realizada de acordo com a norma PQ-CROM-013 (MAHLE, 2017). Para remoção de óleos e gorduras, o substrato foi desengraxado através de solução alcalina 3,5% (v/v) a base de hidróxido de sódio e carbonato de sódio, sendo aplicada com auxílio de ultrassom por 3 minutos. Após esse processo, foi realizada uma limpeza mecânica através do atrito de partículas de óxido de alumínio com o substrato. A limpeza química acontece após a limpeza mecânica através da utilização de uma solução de ácido sulfúrico 3% (v/v) por 1 minuto. Uma lavagem pré cromagem foi realizada e as peças foram imediatamente cromadas.

Para o processo de eletrodeposição a norma PQ CROM 034 (MAHLE, 2017) foi utilizada, variando-se a temperatura e a densidade de corrente. As temperaturas de banho utilizadas foram 40, 50 e 60°C, ao passo que as densidades de corrente foram de 40, 60 e 80 A/dm². Para o estudo, os depósitos de cromo foram obtidos com tempo determinado para se obter uma espessura média de camada de 110 µm. O banho utilizado foi aquecido através de serpentinhas de água em circuito fechado e o sistema de aquecimento e resfriamento acionado através de termorresistência para ajuste de temperatura dentro da faixa de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. A Tabela 2 apresenta detalhadamente os parâmetros de processo que foram utilizados neste estudo.

Tabela 2 - Parâmetros de eletrodeposição	
Temperatura [°C]	Densidade de Corrente [A/dm²]
40	40
40	60
40	80
50	40
50	60
50	80
60	40
60	60
60	80

Fonte: o autor

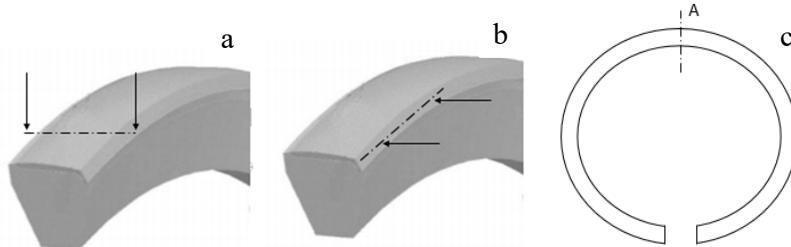
Os depósitos de cromo foram obtidos a partir de uma solução eletrolítica com concentração de 210 g/L de ácido crômico e 2,0 g/L de íons sulfatos de acordo com a norma PQ-LQM-139 (MAHLE, 2017), colocados dentro de um tanque de escala industrial com 4000 L, equipado com agitadores mecânicos para garantir a homogeneidade da solução, tanto em concentração quanto em temperatura, bem como auxiliar na liberação de gases liberados durante o processo. Como o processo de cromo duro em escala industrial possui ruídos, a concentração do banho possui uma faixa de variação (de 200 g/L até 220 g/L), sendo que a adição é realizada quando os teores estão fora dessa faixa. Para o teor de sulfato nos banhos, os limites de controle foram entre 1,95 e 2,25 g/L. Sua correção é realizada através de adição de ácido sulfúrico P.A.. A célula de cromagem dentro do tanque é circular e constituída por dez anodos igualmente espaçados, feitos de uma liga homogênea de 97% chumbo e 3% estanho, extrudado e isento de telúrio, conforme Figura 8.

Figura 8 - Célula de cromagem

Fonte: MAHLE Metal Leve S/A (2017)

5.3. Preparação dos corpos de prova para ensaio metalográfico

O procedimento para o preparo dos corpos de prova foi realizado através de cortes em diferentes ângulos dependendo da característica analisada. A Figura 9 (a) e (b) representa os dois tipos de cortes que foram realizados neste estudo, transversal e longitudinal, respectivamente. Os anéis de pistão foram cortados na região A conforme é mostrado na Figura 9 (c).

Figura 9 - (a) Corte transversal (b) Corte longitudinal (c) região de corte

Fonte: MAHLE Metal Leve S.A (2017)

Para o embutimento a quente das amostras a norma TI-145 (MAHLE, 2017) foi utilizada. Utilizando baquelite de base fenólica na cor preta, a prensa ProntoPress realizou a compactação da resina com tempo de compactação de 5 minutos, pressão de ensaio de 30 KN e temperatura de 160°C. O embutimento foi então lixado para eliminação das imperfeições na superfície do revestimento de cromo em lixadeira Arotec, modelo Aropol 2V-PU, de acordo com a norma TI-145 (MAHLE, 2017). Lixas de carbeto de silício fixadas em discos rotativos com granas 120, 320, 600, 1200 foram utilizadas. Este processo foi realizado sob-refrigeração com água para evitar o superaquecimento da amostra com possível alteração ou quebra da camada eletrodepositada bem como para eliminar partículas que por ventura permanecessem

no disco rotativo e pudessem riscar a amostra. Um polimento, após lixamento, foi realizado utilizando suspensão de alumina (5 μm) até obtenção da superfície livre de riscos oriundos do lixamento.

Amostras sem embutimento foram preparadas de acordo com a norma PM-LQM-010 (MAHLE, 2017), a preparação da superfície para amostra sem embutimento se dá através do lixamento da amostra até completo aparecimento do metal base. Esse procedimento faz com que a camada de cromo fique totalmente exposta para posterior análise. A amostra com corte longitudinal preparada diretamente na amostra está representada na Figura 10.

Figura 10 - Preparação da amostra para corte longitudinal



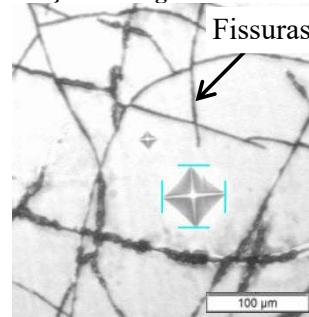
Fonte: o autor.

5.4. Caracterização dos corpos de prova

5.4.1. Microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados em amostras embutidas em baquelite com corte em seção longitudinal da amostra, conforme norma PM-LQM-009 (MAHLE, 2017). A indentação da medida de microdureza foi realizada em regiões livres de descontinuidades, fissuras, trincas ou porosidades da camada, conforme Figura 11.

Figura 11 - Indentação em região livre de descontinuidades.



Fonte: MAHLE Metal Leve S/A (2017)

As leituras foram realizadas com carga de 0,100 Kgf aplicada durante 15 segundos. Os valores foram obtidos em Vickers ($HV_{0.1}$) a partir da medição de 05 pontos em cada amostra, 01 amostra por experimento. A média foi calculada para análise dos resultados.

5.4.2. Densidade de fissuras

A contagem de fissuras da camada foi realizada em corpo de prova sem embutimento, com corte longitudinal. A preparação da superfície foi realizada através lixamento da camada e reversão anódica em banho de cromo com concentração de 200 g/L de ácido crômico e tensão de 5V por 20 segundos em temperatura ambiente. Este procedimento é utilizado para revelação das fissuras existentes na camada, de acordo com a norma TI-160 (MAHLE, 2017). A densidade de fissura foi determinada três pontos de cada amostra, 03 amostras por experimento e foram analisadas conforme o método de contagem por linha com ampliação de 200X vezes, procedimento que está de acordo com a norma TI-160 (MAHLE, 2017). A Figura 11 representa uma rede de fissuras geralmente encontrada em camadas de cromo duro.

5.4.3. Rugosidade da superfície

A rugosidade da superfície de cromo foi obtida nas amostras imediatamente cromadas com curso de medição de 4,0 mm no sentido longitudinal. Todas as leituras foram realizadas na região A, conforme apresentado na Figura 9 obtendo-se o Rz de cada camada. A metodologia utilizada seguiu as normas TI-138 (MAHLE, 2017) e TI-155 (MAHLE, 2017). A rugosidade foi medida em um ponto de cada amostra, 03 amostras por experimento.

5.4.4. Caracterização da microestrutura

A morfologia e a espessura da camada foram determinadas através da obtenção de imagens do microscópio óptico e MEV com diversas ampliações, este também foi utilizado para análise da composição química da camada.

O corpo de prova para análise da espessura da camada de cromo foi preparado em amostras embutidas em baquelite com corte em seção transversal da amostra. A aquisição das imagens foi realizada com ampliação de 100X em um ponto de cada amostra, sendo 03 amostras por experimento. Esse procedimento seguiu a norma TI-082 (MAHLE, 2017).

A difração de raios-x foi realizada na superfície livre dos depósitos de cromo, utilizando uma radiação com tudo de cobre. A análise de fases dos difratogramas obtidos foram realizadas através do software X'Pert HighScore Plus.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 3 apresenta um resumo de todos os resultados obtidos para caracterização da microestrutura eletrodepositada. Onde T é a Temperatura, DC a densidade de corrente, MD a microdureza, DF densidade de fissuras, Rz a rugosidade da camada, TC o tamanho do cristalito, e σ o desvio padrão encontrado para cada amostra.

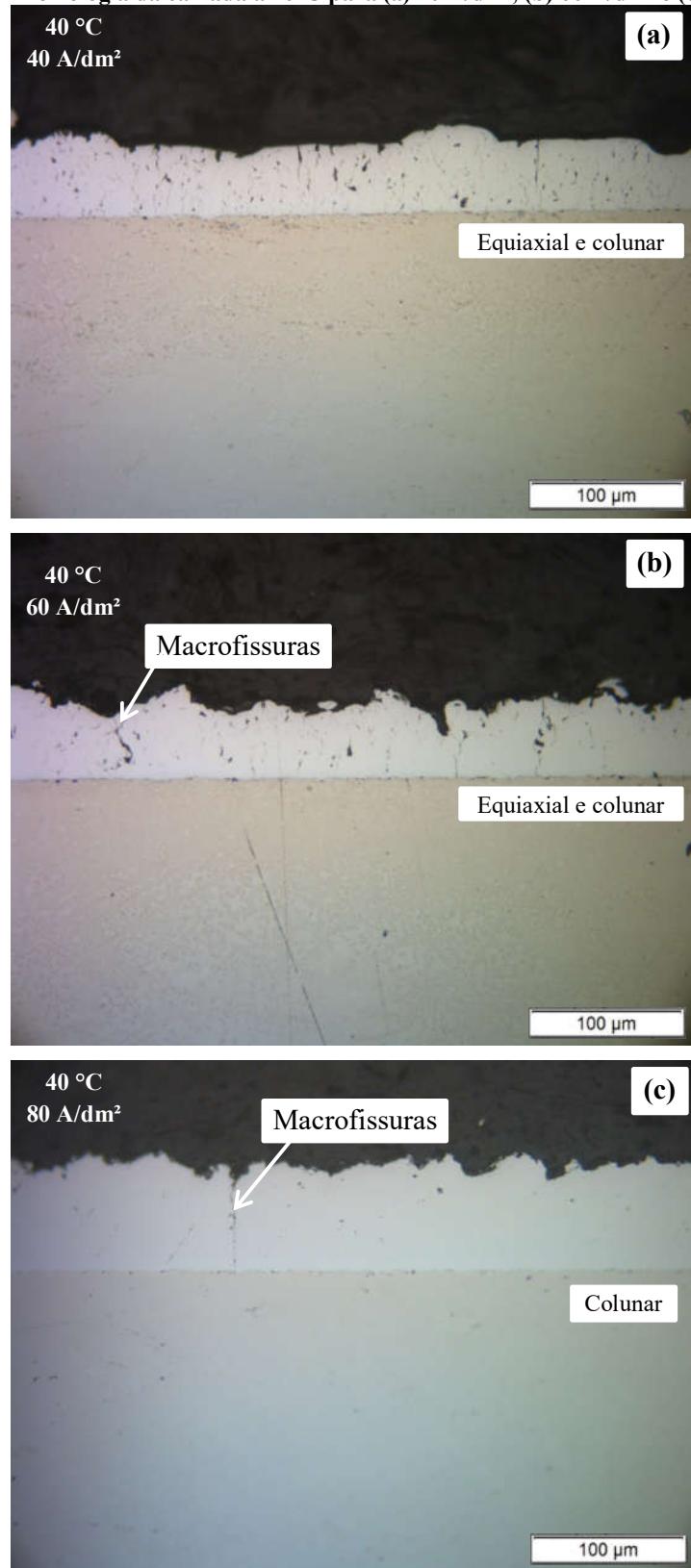
Tabela 3- Resumo geral das diferentes características morfológicas das diferentes camadas

T [°C]	DC [A/dm ²]	MD ± σ [HV]	Espessura ± σ [μm]	DF ± σ [1/mm]	Rz ± σ [μm]	TC [nm]	Destaca- mento [%]	Morfo- logia	Aspecto superficial
40	40	950 ± 6	93 ± 6	83 ± 3	42,98 ± 10	8,27	20	Equiaxial/ Colunar	Fosco
40	60	972 ± 14	117 ± 6	58 ± 2	23,77 ± 1	17,74	25	Equiaxial/ Colunar	Brilhoso
40	80	960 ± 11	153 ± 15	0 ± 0,00	27,09 ± 6	20,57	65	Equiaxial	Fosco
50	40	969 ± 8	133 ± 12	80 ± 3	4,62 ± 1	11,36	10	Colunar	Brilhoso/ Fosco
50	60	952 ± 9	110 ± 2	73 ± 4	4,91 ± 1	8,28	5	Colunar	Brilhoso
50	80	962 ± 9	110 ± 2	81 ± 3	6,82 ± 1	10,20	0	Colunar	Brilhoso/ Fosco
60	40	987 ± 7	80 ± 2	43 ± 4	3,72 ± 1	14,34	15	Colunar	Fosco
60	60	973 ± 14	113 ± 6	43 ± 2	4,93 ± 1	14,44	0	Colunar	Brilhoso
60	80	997 ± 5	130 ± 10	49 ± 2	5,90 ± 1	13,65	20	Colunar	Brilhoso

6.1. Morfologia da camada

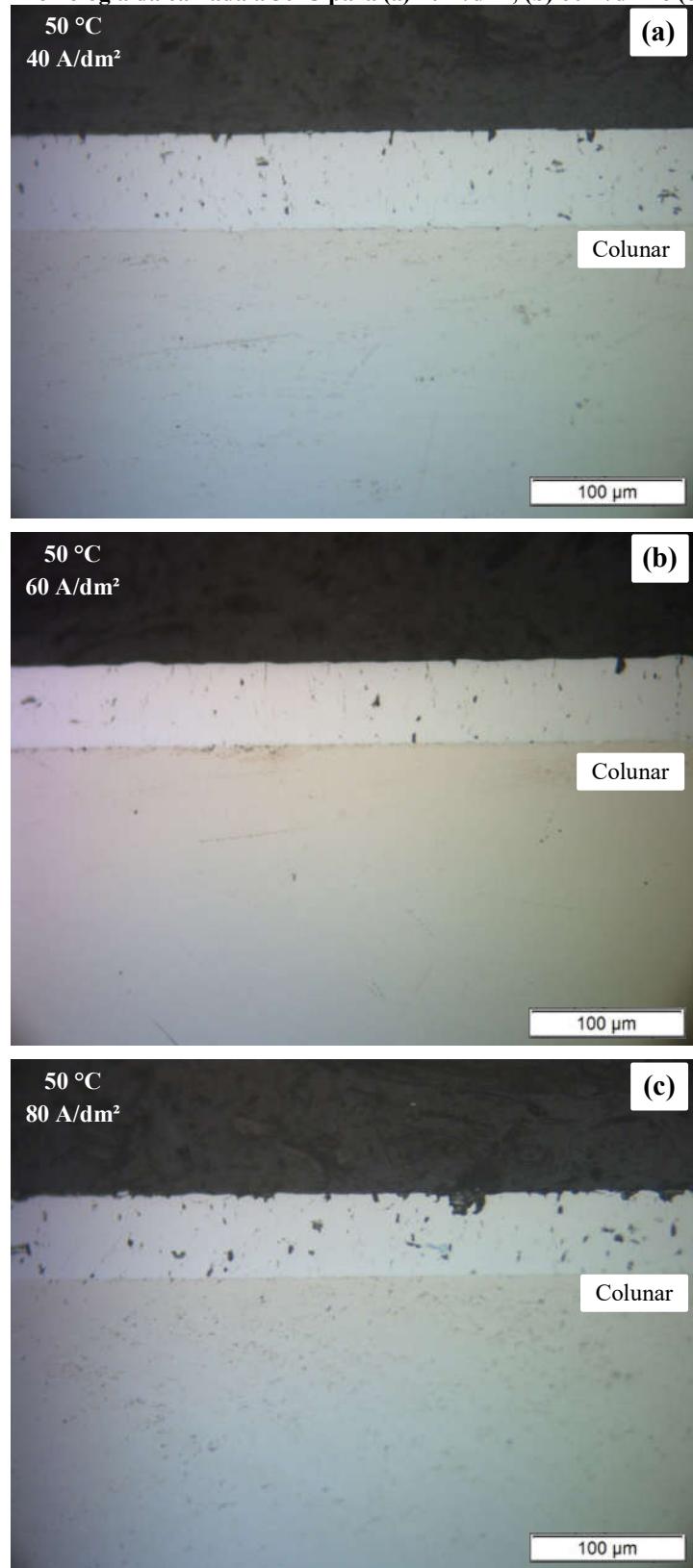
A Figura 12, Figura 13 e Figura 14 apresentam imagens da morfologia das camadas obtidas a 40, 50 e 60 °C respectivamente, obtidas para diferentes densidades de correntes. Como se observa, a temperatura e a densidade de corrente tiveram influência na morfologia da camada, porém, a temperatura com maior intensidade.

Figura 12 - Morfologia da camada a 40°C para (a) 40 A/dm², (b) 60 A/dm² e (c) 80 A/dm².



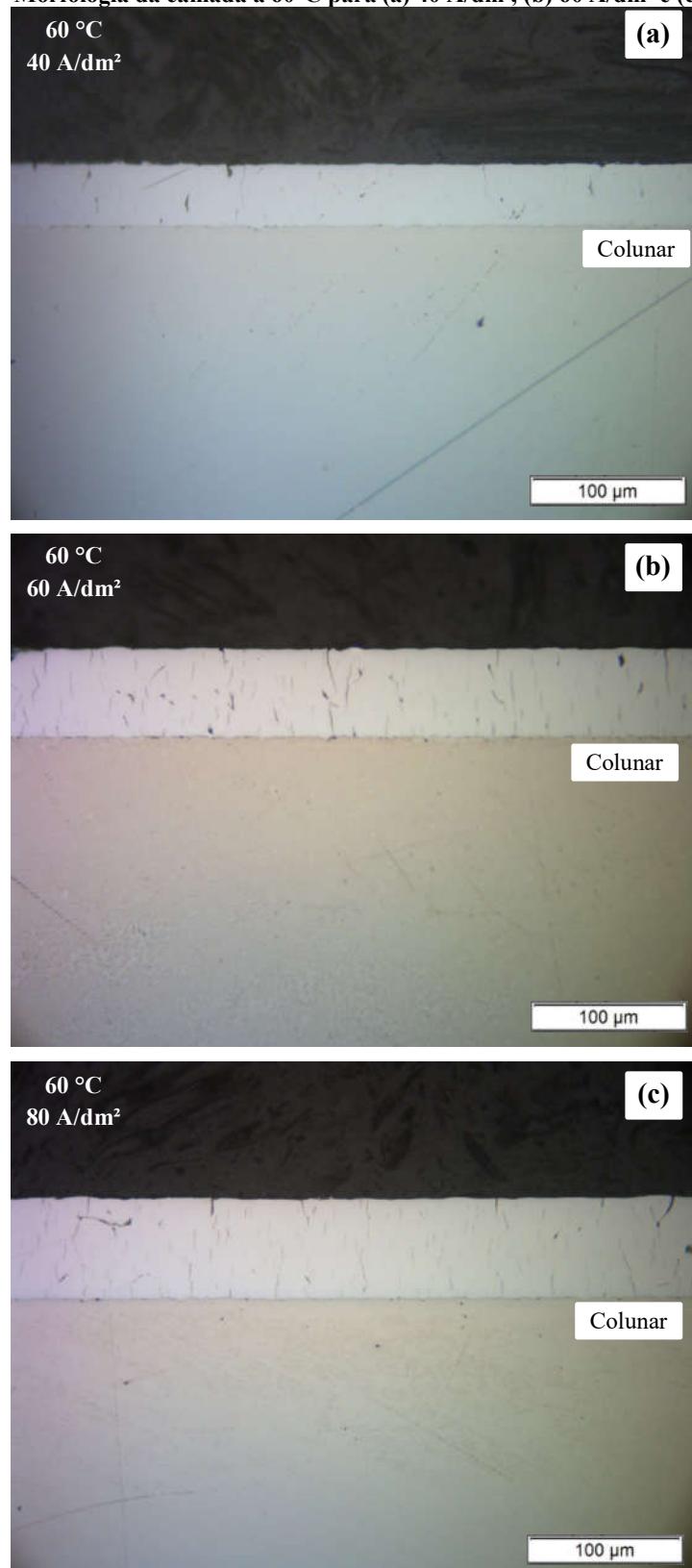
Fonte: o autor.

Figura 13 - Morfologia da camada a 50°C para (a) 40 A/dm², (b) 60 A/dm² e (c) 80 A/dm².



Fonte: o autor.

Figura 14 - Morfologia da camada a 60°C para (a) 40 A/dm², (b) 60 A/dm² e (c) 80 A/dm².



Fonte: o autor.

Nota-se a partir da Figura 12 que as microestruturas obtidas na temperatura de 40°C apresentam basicamente grãos equiaxiais e que os grãos menos orientados então presentes mais perto da superfície e na interface da camada de cromo com o substrato. Esse resultado mostra que o início da eletrodeposição se dá de forma randômica e após uma espessura de aproximadamente 2 μm , os grãos tomam uma orientação preferencial, e então voltam a tornar-se equiaxiais. Existem quatro justificativas para esse comportamento de desorientação dos grãos na interface com o substrato: (i) processo de início da nucleação randômico do cromo metálico que começa a reação de eletrodeposição e após certa espessura, a camada torna-se mais orientada; (ii) temperatura de 40°C onde ocorre a fase de transição da microestrutura entre grãos equiaxiais e colunares ao mesmo tempo; (iii) rugosidade da superfície e o tipo de metal base influenciando na direção do crescimento dos cristais de cromo; (iv) absorção anisotrópica de substâncias paralelas na superfície do substrato durante o processo de eletrodeposição (TORRES-GONZALEZ; BENABEN, 2003; TORRES-GONZÁLES; BENABEN, 2005; DURUT, et al; 1998; PINA, et al., 1997).

Um aumento na densidade de corrente na temperatura de 40°C parece tornar a camada mais perturbada reduzindo a proporção entre a microestrutura colunar e equiaxial, tornando-se mais perturbada. É muito conhecido que os processos eletroquímicos são fortemente dependentes tanto da temperatura, quanto a densidade de corrente, pois influenciam diretamente a taxa de deposição e a velocidade da reação eletroquímica. Por esse motivo, em uma mesma temperatura, com alta densidade de corrente, se obtém uma espessura maior e com diferentes orientações preferenciais devido às rápidas reações eletroquímicas (BRETT; BRETT, 1993). Nessa temperatura a camada de cromo é muito sensível à variação dos parâmetros de densidade de corrente durante o processo de cristalização (TORRES-GONZALEZ; BENABEN, 2003; DURUT, 1999). Segundo Durut (1999) o crescimento randômico da camada é uma característica que prevalece entre 40 e 50°C proporcionando uma microestrutura mista nessa faixa de trabalho.

Para a temperatura de 50°C e 60°C onde os resultados estão representados na Figura 13 e na Figura 14, obteve-se uma microestrutura exclusivamente colunar, independente da densidade de corrente utilizada. As microestruturas formadas nessas temperaturas são mais homogêneas, bem definidas tanto em espessura quanto em aspecto superficial, possuem menor quantidade de fissuras e apresentam menor porosidade em relação às cromadas a 40°C. Essa organização da microestrutura pode ser justificada devido ao fato de que a partir de certa temperatura, não há competição de adsorção de certas substâncias durante a eletrodeposição,

deixando assim os grãos de cromo crescer sem interferência lateral, crescendo perpendicular ao substrato (DURUT, 1999). Resultados análogos para estas temperaturas foram reportados por Durut (1999), Durut, et al (1998) e Torres-Gonzalez e Benaben (2003). Hume-Rothery e Wyllie (1943) observaram que essa orientação da camada de cromo se mantém até 85°C, onde começa a se tornar equiaxial e randômica novamente.

Analizando a Figura 12, Figura 13 e Figura 14 pode-se observar que as microfissuras seguem uma direção preferencial independente da espessura da camada e dividem-se em alguns casos em micro e macro fissuras. Em relação à microfissuras, observou-se que com o aumento da temperatura elas tornaram-se mais alongadas e em menor quantidade, pois na temperatura de 40°C onde se tem uma maior quantidade de fissuras, elas são mais curtas, e na temperatura de 60°C, com menor quantidade de fissuras, elas são mais alongadas (DURUT, 1999). Outro parâmetro que tem influência na quantidade de fissuras é a espessura da camada. Nota-se que quanto mais espessa a camada, maior é sua quantidade devido ao processo de alívio de tensões que é gerado durante o processo de eletrodeposição. Isso pode ser observado em alguns experimentos que obtiveram uma maior quantidade de fissuras na superfície da camada. As microfissuras encontradas para as camadas obtidas a 50 e 60°C começam desde o metal base, já as encontradas na temperatura de 40°C, são similares à macrofissuras que começam desde a interface com o metal base, até a superfície da camada. Quanto às macrofissuras, também conhecidas por trincas, sua presença foi observada em algumas camadas, conforme pode ser observado na Figura 12 (b) e (c), pra temperatura de 40°C. Resultados similares reportados na literatura apontam no sentido de que o tamanho das trincas geradas nas camadas são inversamente proporcionais à densidade de corrente, comprovando o fenômeno ocorrido na temperatura de 40°C, pois as macrofissuras para a densidade de corrente de 80 A/dm² são ligeiramente maiores do que as macrofissuras geradas a 60 A/dm² (Figura 12 (b) e (c)). O término de uma fissura é definido por algum obstáculo na camada, tal como a presença do substrato ou a não orientação dos grãos. A geração das macrofissuras pode ter correlação com as observações de Durut (1999), pois com a redução na quantidade de microfissuras tem-se um aumento em seu comprimento e podem atravessar a camada inteira, ocasionando macrofissuras. Quando o grau de orientação da camada é alto, as tensões da camada são menores, as colunas e os nanogrãos são alongados e o número de bloqueio é bem menor, portanto as fissuras podem cruzar a espessura do deposito (TORRES-GONZALEZ; BENABEN, 2003; TORRES-GONZÁLES; BENABEN, 2005; IMAZ, et. al, 2014).

6.2. Aspecto superficial

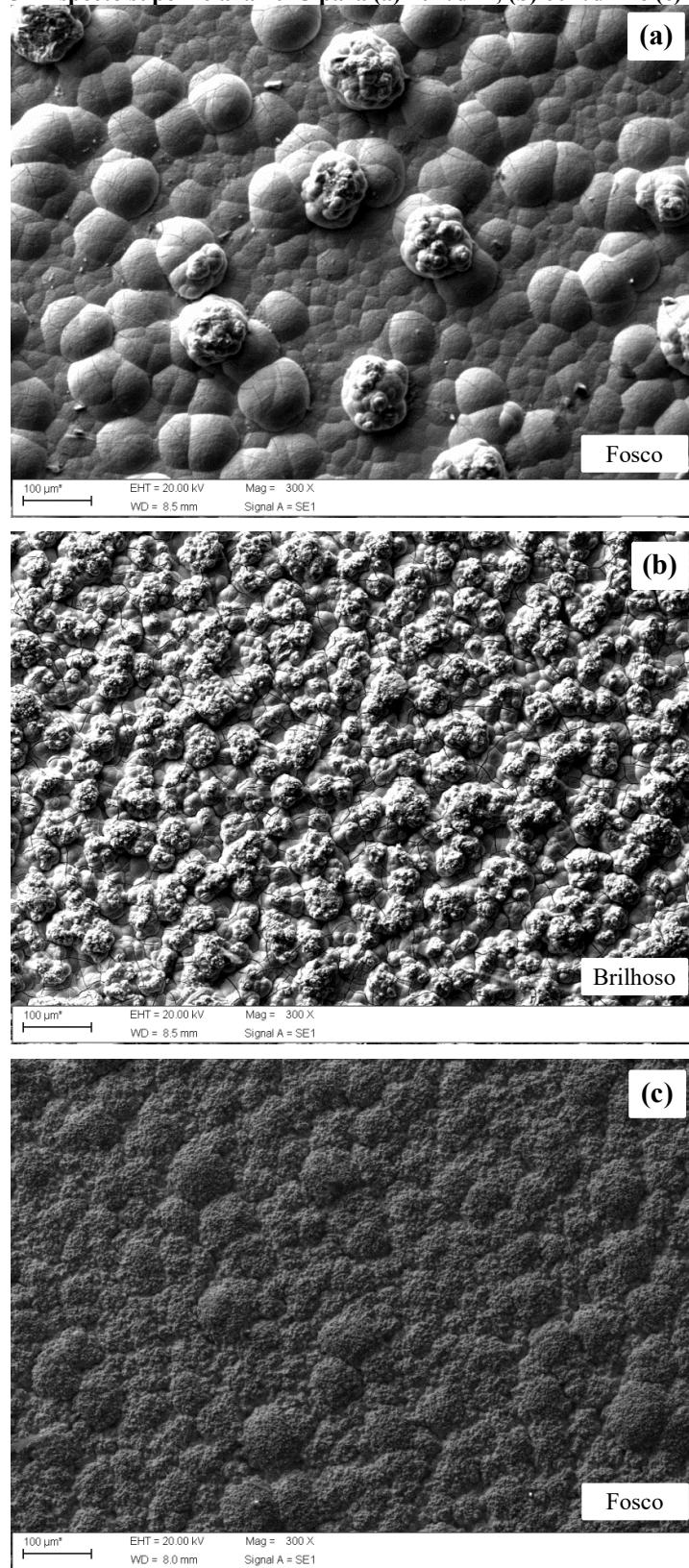
A Figura 15, Figura 16 e Figura 17 apresentam imagens do aspecto superficial das camadas obtidas a 40, 50 e 60°C respectivamente, obtidas para diferentes densidades de correntes. Em relação ao aspecto superficial das amostras, as camadas eletrodepositadas parecem sofrer influência da densidade de corrente, e não da temperatura, com exceção da amostra cromada a 40°C. Amostras obtidas a 60 e 80 A/dm² são mais brilhosas e claras, já as amostras obtidas em densidade de corrente de 40 A/dm², em qualquer temperatura, apresentou uma superfície mais fosca. Como já observado, a falta de brilho está associada à elevada rugosidade superficial dessas camadas que se tornam centros de espalhamento aleatório da luz incidente, gerando as interferências destrutivas, logo a perda de brilho.

As amostras obtidas em 50 e 60°C são similares superficialmente. Isso pode ser devido a uma baixa variação dos parâmetros de deposição, sobrepondo temperaturas durante o processo de cromagem, porém, Durut, et al (1998) afirmam que um intervalo de 10°C é bastante representativo quando se considera a alteração de aparência e morfologia da camada.

Analizando as fissuras através da superfície da camada, conforme representado na Figura 17 (c), elas parecem não ter orientação preferencial, porém, quando se observa a microestrutura através da seção transversal (Figura 14 (c)), percebe-se que as fissuras são orientadas com direção perpendicular ao substrato (PINA, et al., 1997).

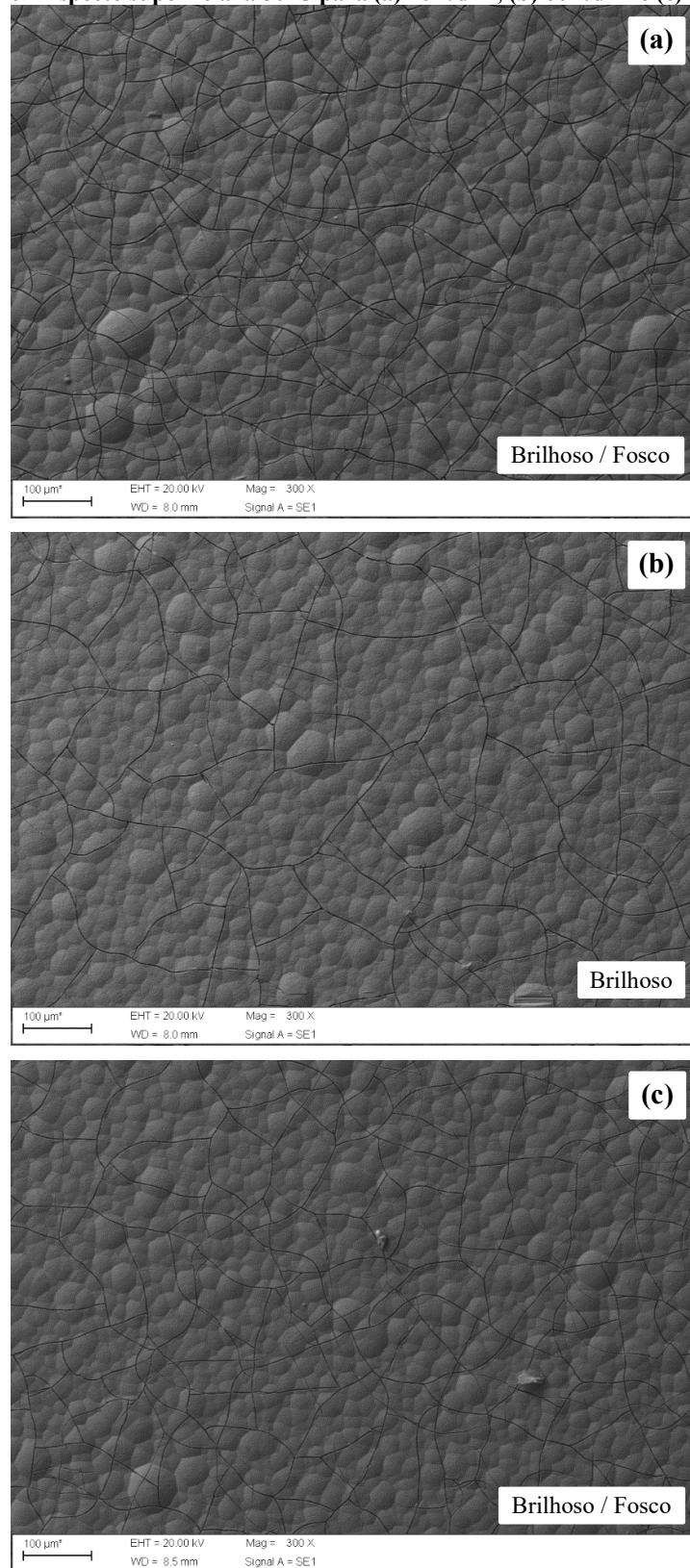
A camada obtida passa da aparência irregular, opaca e fosca na temperatura de 40°C e se torna com uma aparência brilhante, lisa e homogênea com o aumento da temperatura a partir de 40°C. Sob o ponto de vista da eletroquímica, quanto maior a taxa de deposição, melhor a uniformidade da camada. Esta observação mostra a importância da temperatura na qualidade e uniformidade da camada. Esse comportamento também foi reportado por alguns autores, onde utilizando temperaturas menores que 40°C a camada obtida era fosca. Durut, et al (1998) ainda observou que entre 40 e 45°C, o aspecto visual da camada é fosca nas pontas e brilhante no meio das faces do material, ou seja, uma estrutura não homogênea, ao passo que para um faixa entre 45 e 65°C, os depósitos são brilhosos. Com isso, pode-se notar que a aparência dos depósitos também depende notavelmente da temperatura do banho (SALVADOR, et al, 2008; HUME-ROTHERY; WYLLIE, 1943; BEYRAGH; KHAMENEH;NOROUZI, 2010).

Figura 15 - Aspecto superficial a 40°C para (a) 40A/dm², (b) 60A/dm² e (c) 80A/dm².



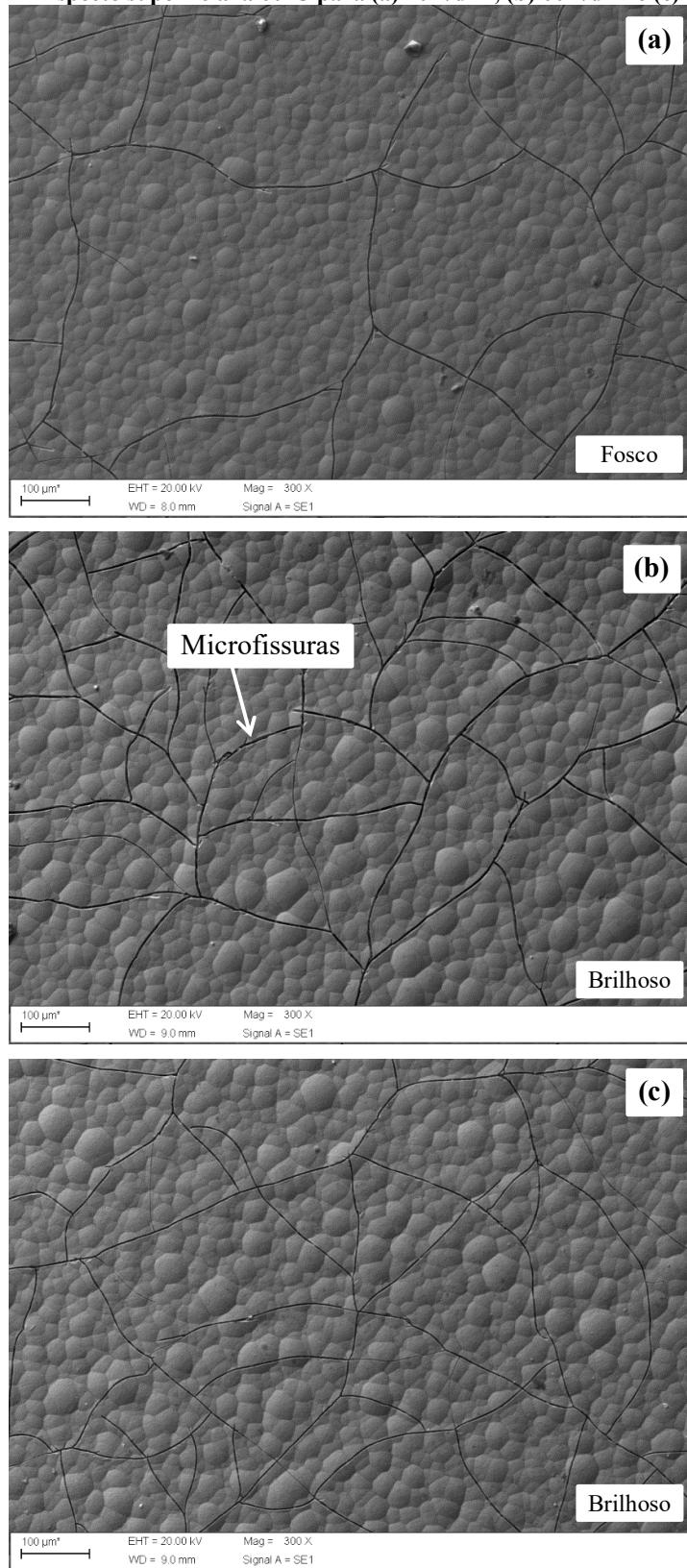
Fonte: o autor.

Figura 16 - Aspecto superficial a 50°C para (a) 40A/dm², (b) 60A/dm² e (c) 80A/dm².



Fonte: o autor.

Figura 17 - Aspecto superficial a 60°C para (a) 40A/dm², (b) 60A/dm² e (c) 80A/dm².



Fonte: o autor.

6.3. Tamanho de cristalito

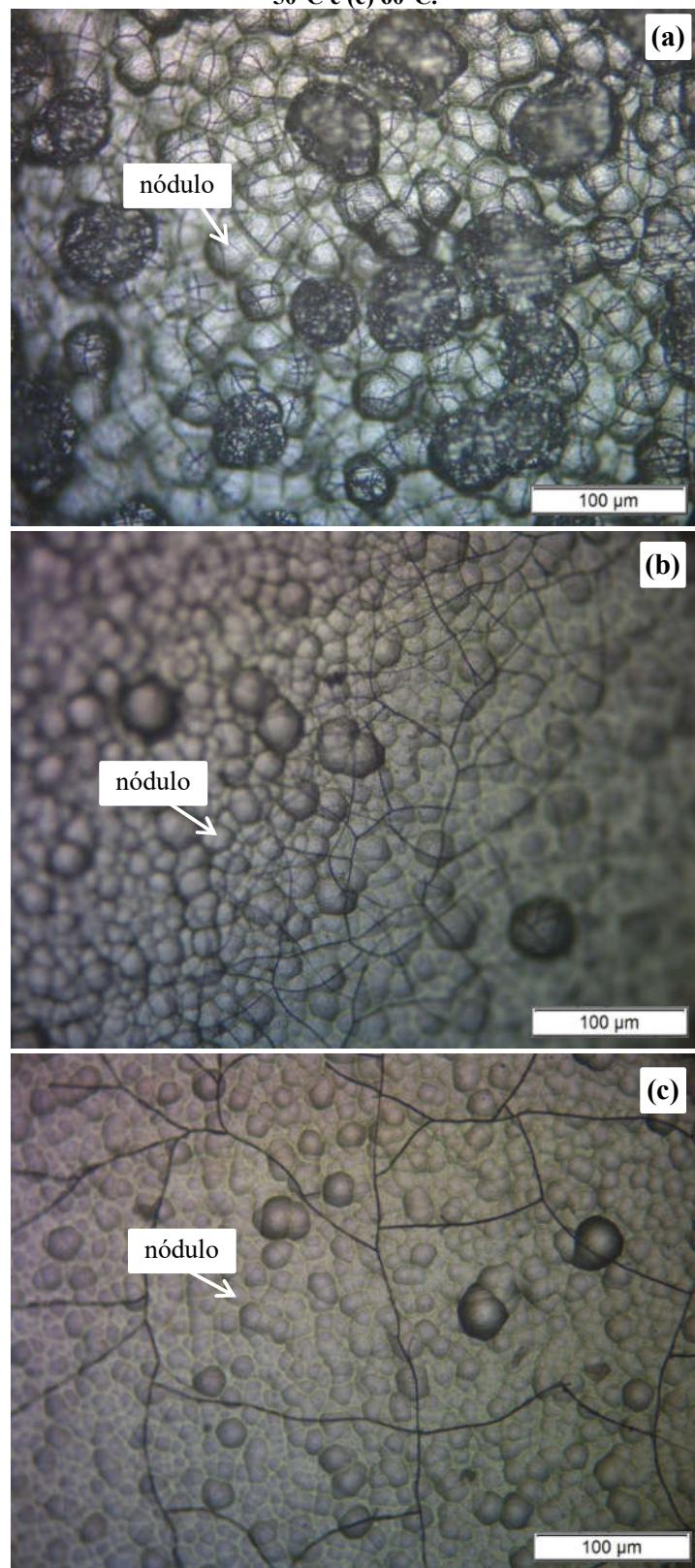
Através da análise das imagens na Figura 15, Figura 16 e Figura 17, pode-se observar que a temperatura de 40°C foi a que mais apresentou nódulos na superfície, em todas as densidades de correntes. Nessa temperatura, com densidade de corrente alta (80 A/dm²) a camada apresentou uma característica diferenciada com aspecto poroso. Analisando o tamanho dos nódulos, pode-se notar que reduzem de tamanho com o aumento da temperatura e na temperatura de 40°C os nódulos são menos uniformes e mais rugosos. As amostras cromadas a 50 e 60°C, visualmente, possuem um aspecto superficial muito similar.

A quantidade de nódulos reduz com o aumento da temperatura, resultado esse que vai de encontro ao encontrado por Morillas (2005) onde encontrou uma maior presença de nódulos em temperaturas acima de 50°C. Esse comportamento pode ser associada à maior presença de hidrogênio absorvido durante o processo de eletrodeposição devido ao pH local. Isso sugere que a concentração de hidrogênio utilizada nos experimento deste trabalho é menor daquela empregada por Morillas (2005), ou seja, a deposição das camadas analisadas ocorreu em um eletrólito com pH maior em relação àqueles estudados pelo autor. Essa redução do tamanho de nódulos com o aumento da temperatura encontrada neste trabalho pode ser observada na Figura 18.

O tamanho do cristalito foi determinado dos valores obtidos do difratograma através da equação de Scherrer (equação 12), e estão representados na Tabela 3 e na Figura 19. Observa-se que o tamanho desses cristalitos oscila entre 8 e 21 nm, dependendo da temperatura e densidade de corrente aplicada para a formação da camada.

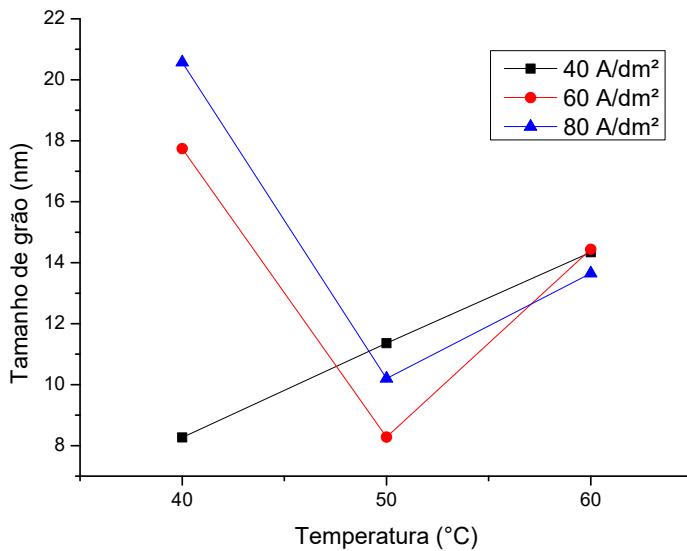
O perfil da curva obtida para densidade de corrente de 40A/dm² possui um comportamento diferente das outras curvas devido a sua tendência quase linear promovido pelo tamanho menor dos cristalitos formados a 40°C. Com exceção desse ponto, todas as curvas apresentam uma redução no tamanho do cristalito com o aumento da temperatura. A 60°C existe um ligeiro aumento no tamanho do cristalito, porém, ainda menor do que na temperatura de 40°C. Os menores cristalitos foram obtidos na temperatura de 50°C independente da densidade de corrente. Resultados similares foram encontrados por Salvador, et al., (2008), onde também conclui que a redução do tamanho de cristalitos atinge seu menor valor e fica estável a 50°C. Nota-se, portanto que a temperatura foi o parâmetro que mais teve influência no tamanho do cristalito.

Figura 18 - Redução do tamanho de nódulos com o aumento da temperatura em 40 A/dm^2 (a) 40°C (b) 50°C e (c) 60°C .



Fonte: o autor.

Figura 19 - Variação do tamanho de cristalito em relação à temperatura e densidade de corrente de processo



Fonte: o autor

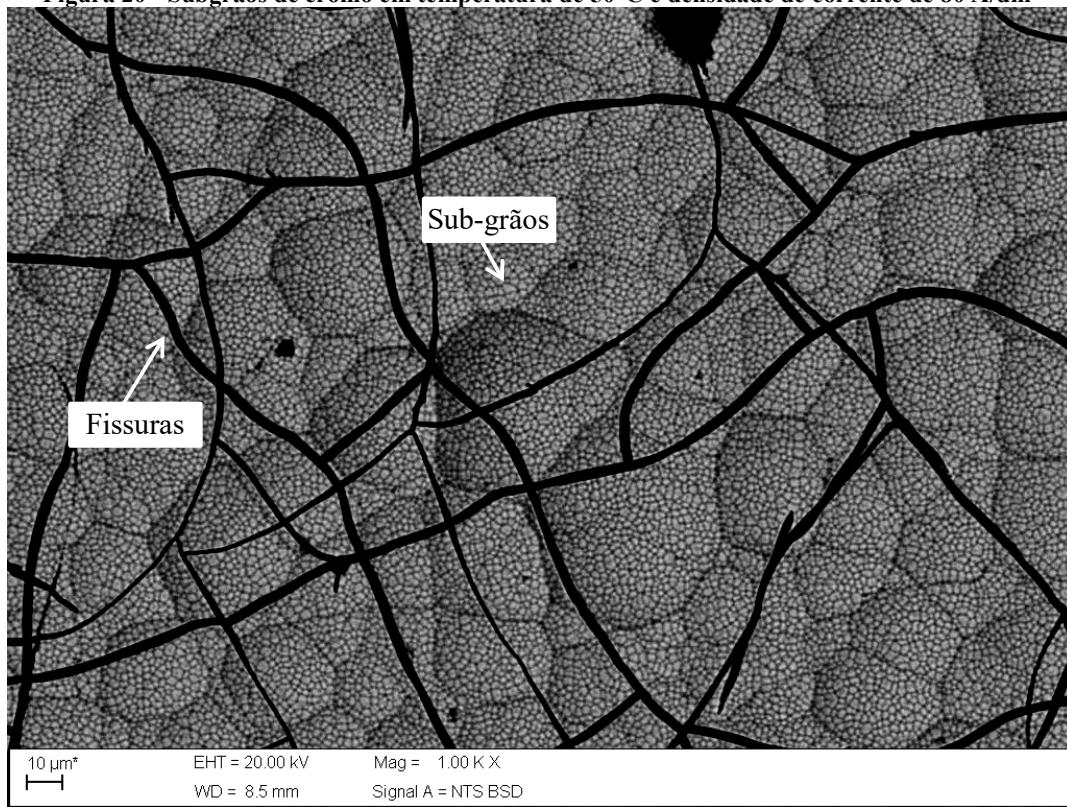
O ponto de 40°C e 40A/dm² foi o que apresentou um comportamento diferenciado. Na literatura, estudos que correlacionaram parâmetros próximos (entre 30 e 40°C e densidade de corrente entre 10 e 70A/dm²) obtiveram cristalitos entre 7 e 15 nm. Porém, independente da temperatura, os cristalitos do cromo duro eletrodepositados são muito pequenos sendo da ordem de nanometros (WOLF; HALWAX; KRONBERGER, 2010; TORRES-GONZÁLEZ; CASTAÑEDA; BENABEN, 2010; NIELSEN; LEISNER; HORSEWELL, 1998).

A correlação entre temperatura e densidade de corrente com o tamanho do cristalito ainda é muito discutida na literatura e apresenta controvérsias. Apesar de muitos autores concordarem que a temperatura é o parâmetro principal para alteração no tamanho do cristalito, outros ainda discordam com sua relação inversamente proporcional, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o tamanho do cristalito. Salvador, et al (2008) confirma a relação inversamente proporcional, porém Durut (1999) afirma que essa relação é diretamente proporcional. Portanto, quando o assunto é tamanho de cristalito, ainda não existe um consenso na comunidade científica. As observações desses dois autores parecem ser corretas, porém, em diferentes condições de eletrodeposição, pois o comportamento observado na camada eletrodepositada a 40 A/dm² segue uma tendência de acordo com as observações de Salvador, et al. (2008), ao passo que nas camadas formadas a 60 e 80 A/dm², a correlação encontrada foi inversamente proporcional, conforme pode ser observada na Figura 19. Em

relação à densidade de corrente, Gawad, et al (2006) afirma que é este o fator que controla o tamanho de grão do depósito, fato esse coerente aos resultados obtidos.

A análise estrutural por MEV revela-nos que independente da temperatura e a densidade de corrente empregada, as microestruturas apresentam a formação de subgrãos, como se mostra na Figura 20 que corresponde à camada formada em 50°C com densidade de corrente igual a 80 A/dm². Os tamanhos desses subgrãos variam de acordo com os parâmetros de processo. O que parecem grãos, na verdade podem ser agregados de grãos muito finos de cromo. Essa região em torno dos nódulos pode ser o local de segregação de impurezas presentes no banho durante o processo de eletrodeposição (PINA, et al., 1997; DURUT, 1999).

Figura 20 - Subgrãos de cromo em temperatura de 50°C e densidade de corrente de 80 A/dm²



Fonte: o autor

O tipo de microestrutura, orientação dos grãos e aspecto superficial da camada também influenciam no tamanho dos cristalitos. Depósitos brilhantes apresentam menores tamanhos de grãos quando comparados com depósitos foscos, e quanto à orientação dos grãos, uma microestrutura equiaxial apresenta grãos maiores do que uma microestrutura do tipo colunar, sendo 18 e 7 nm, respectivamente (BRENNER; BURKHEAD; JENNINGS, 1948; TORRES-

GONZÁLEZ; BENABEN, 2005; WOLF; HALWAX; KRONBERFER, 2010). Segundo Benaben, et. al (2012) os revestimentos de cromo colunares com baixas temperaturas (35°C) e baixas densidades de corrente (10 A/dm²) têm um tamanho de grão pequeno, entre 6 e 7 nm, ao passo que nas camadas com microestruturas equiaxiais com baixas temperaturas (35°C) e altas densidades de corrente (70 A/dm²) o tamanho de grão varia entre 10-15 nm. Isso pode justificar a microestrutura mais homogênea observada nas camadas a 60°C, pois quanto menor o tamanho do grão, mais organizada será a microestrutura. Brenner, Burkhead e Jennings (1948), afirmaram que depósitos brilhantes possuem orientação colunar enquanto que depósitos foscos não possuem textura e possuem um arranjo completamente randômico.

Gawad, et al (2006) ainda notou que no início da eletrodesposição os grãos de cromo são grandes, e depois de um tempo, tornam-se menores devido ao fato de que se tem uma maior área para deposição, e isso justifica os grãos menores. Portanto, o tamanho de grão pode ser correlacionado com a espessura da camada, quanto maior a espessura da camada, menor o tamanho dos grãos.

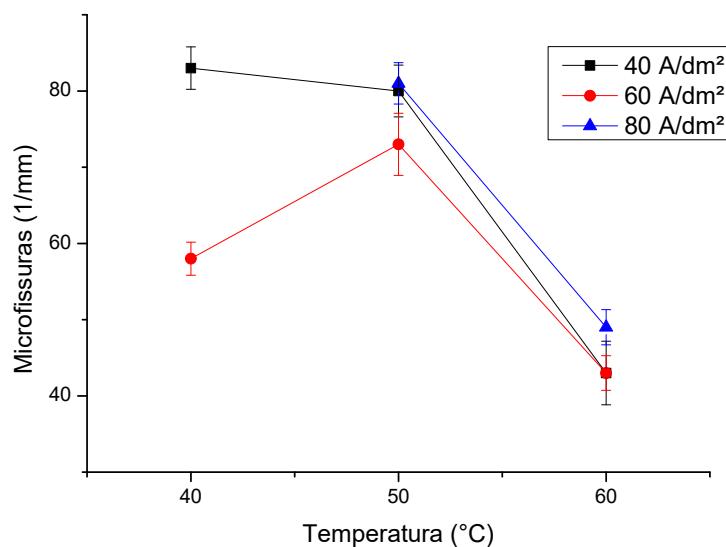
6.4. Microfissuras

Em relação à densidade de fissuras obtidas para os depósitos, a partir da Tabela 3 e da Figura 21 é possível observar que a temperatura de 60°C obteve um valor muito inferior de fissuras do que as amostras a 40 e 50°C. Para a temperatura de 40°C a densidade de corrente de 80 A/dm² não apresentou fissuras. A temperatura de 40°C foi a que mais apresentou fissuras, com exceção da densidade de corrente de 60 A/dm². Observando a Figura 21 pode-se notar que em todos os experimentos, a tendência da densidade de fissuras é diminuir com o aumento da temperatura e isto mostra a importância da temperatura de deposição sobre o tamanho e densidade de microfissuras (JONES; BISHOP, 2005).

Na literatura, diversos estudos comprovam uma redução na densidade de fissuras com o aumento da temperatura. Durut (1999) na temperatura de 40°C encontrou uma camada altamente fissurada, chegando a valores de até 117 fissuras/mm, e encontrou um resultado oposto, com poucas fissuras (45 fissuras/mm), em experimentos a 75°C. Esse comportamento pode ser justificado devido à presença de hidrogênio na camada, onde atinge uma concentração máxima na temperatura de 40°C e possui um perfil de concentração similar ao perfil da curva de fissuras (DURUT, 1999). A redução do hidrogênio nas camadas com o

aumento da temperatura, e consequentemente a redução de fissuras, está intimamente associada ao deslocamento do potencial redox do hidrogênio para regiões menos negativas (BRETT; BRETT, 1993).

Figura 21 - Variação da densidade de fissuras em relação à temperatura e densidade de corrente de processo

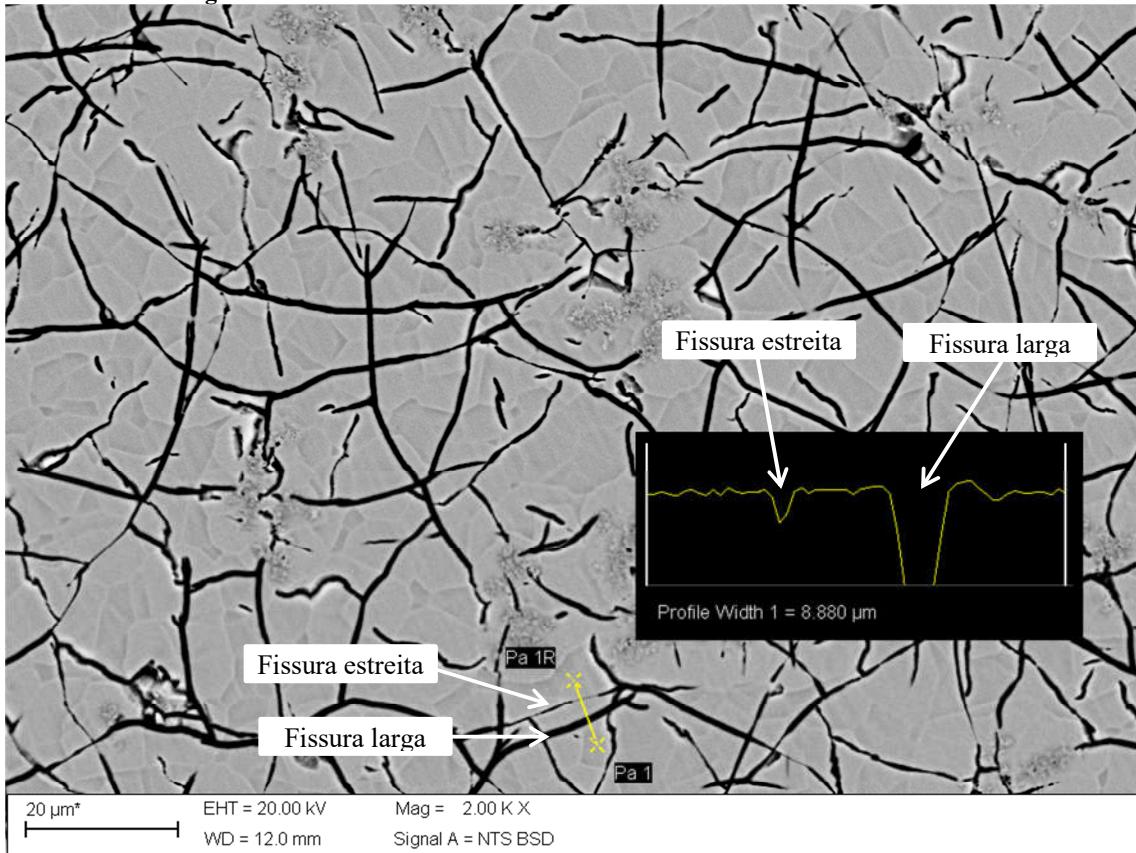


Fonte: o autor.

As fissuras podem ser formadas a partir do relaxamento das tensões residuais internas formadas no revestimento durante sua deposição devido ao efeito dessas tensões residuais nas interfaces. Esse alívio ocorre através da fragilização da camada pela absorção do hidrogênio atômico produzido pela reação catódica dos íons H^+ , que ocorre simultaneamente com a redução do Cr^{+6} . Essa presença do hidrogênio faz com que a camada fique mais dura e gere tensões de compressão devido à expansão do hidrogênio remanescente na camada, e consequentemente aumente a fragilidade, aumentando a quantidade de fissuras durante o processo de alívio de tensões. (NASCIMENTO, et al., 2001; PINA, et al., 1997; BOLELLI, et al., 2006).

Na Figura 22 pode-se notar que existem fissuras mais largas por toda a camada e que estas variam em relação à sua espessura e que a largura das fissuras é diretamente proporcional à sua profundidade. Ou seja, quanto maior a largura da fissura, maior será a sua profundidade. Esse comportamento foi observado para todas as amostras obtidas nesse trabalho.

Figura 22 - Profundidade das microfissuras obtidas em 40 °C e 40 A/dm².



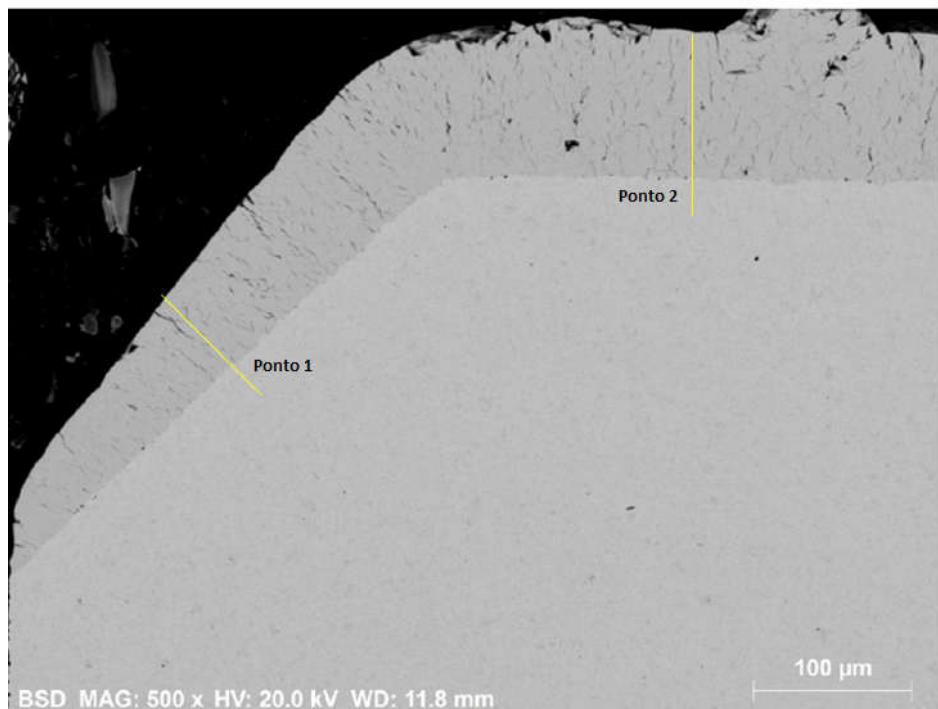
Fonte: o autor.

No experimento realizado a 40°C e 80 A/dm² não houve o aparecimento de fissuras. Isto pode ser associado ao fato de que o hidrogênio pode não ter participado da reação de eletrodeposição. A não participação do hidrogênio na reação eletroquímica total pode ser explicada no sentido da influência das características morfológicas ou químicas do substrato ou até mesmo da solução eletrolítica de forma que o potencial de eletrodo seja modificado localmente tornando-o menos negativo do que o potencial redox do hidrogênio. Isto pode ocorrer por influência da composição química do substrato ou por influência da rugosidade, pois ela modifica o campo elétrico local e com isso o potencial também é modificado (IMAZ, et al., 2014).

6.5. Composição da camada

A composição química da camada de cromo foi analisada através do EDS. A Figura 23 mostra a região de análise da camada nos dois pontos observados: região do chanfro (Ponto 1) e região da superfície de contato (Ponto 2).

Figura 23 - Regiões analisadas pelo BSD - MEV



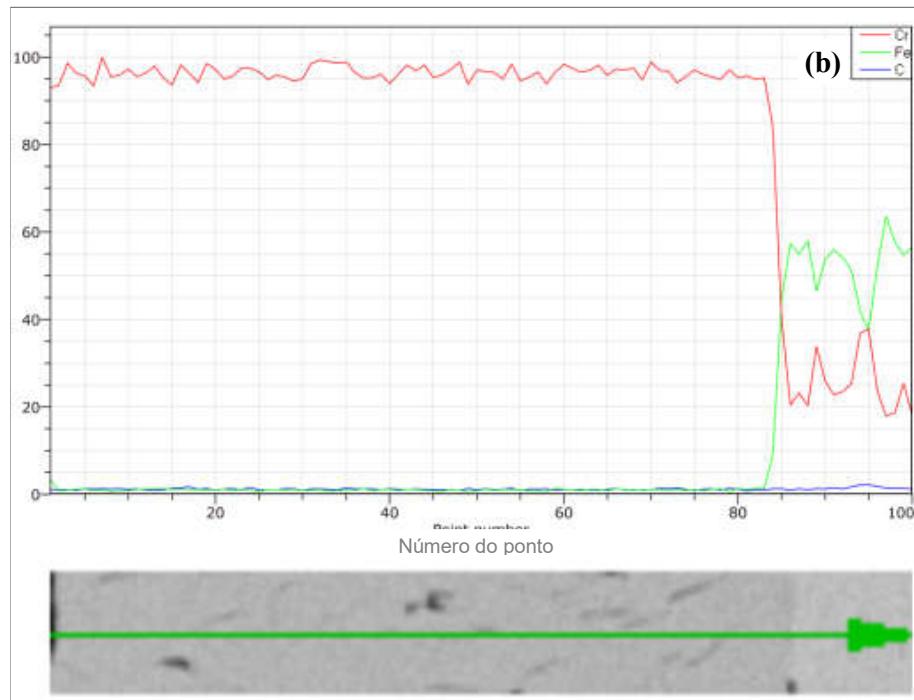
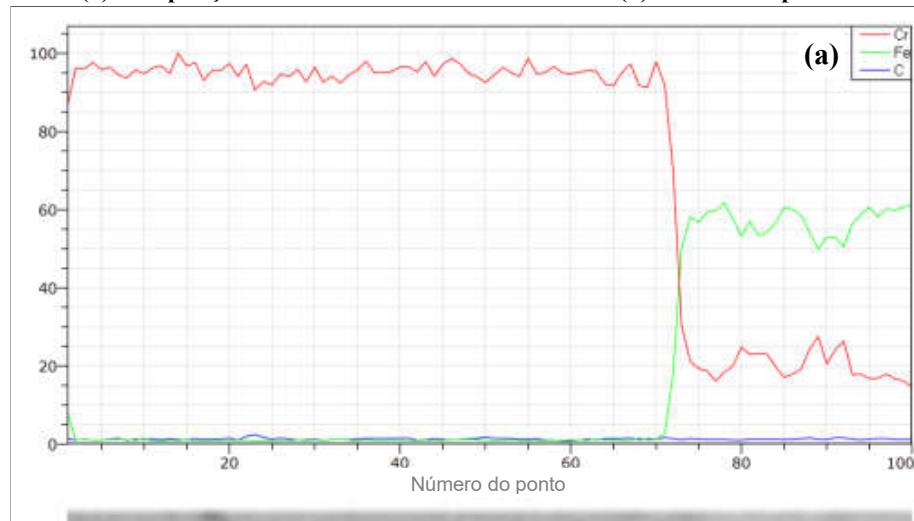
Fonte: o autor.

Os resultados para análise da composição de camada encontram-se na Figura 24 (a) para o Ponto 1 e (b) para o Ponto 2 e estão expressos em termos percentuais.

Apesar de ter sido detectada a presença de carbono e ferro nos dois pontos analisados, não se pode concluir que esses elementos estejam em grandes quantidades na camada, pois o carbono é um elemento leve para ser quantificado pela técnica EDS e o ferro foi encontrado em uma quantidade muito baixa. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que, dentro dos limites de detecção, a camada eletrodepositada está composta basicamente por cromo. Similares resultados foram reportados por diversos autores que confirmaram a dificuldade para quantificação de elementos em baixas concentrações por meio do EDS, porém, é possível quantificá-las pela técnica de espectrometria de descarga luminosa (SDL). Chiu, et al (2002)

analisou a composição elementar dos depósitos de cromo através da técnica de Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOS), porém também não encontrou outros elementos na camada além de cromo puro (DURUT, 1999; JONES; BISHOP, 2005; NIELSEN; LEISNER; HORSEWELL, 1998).

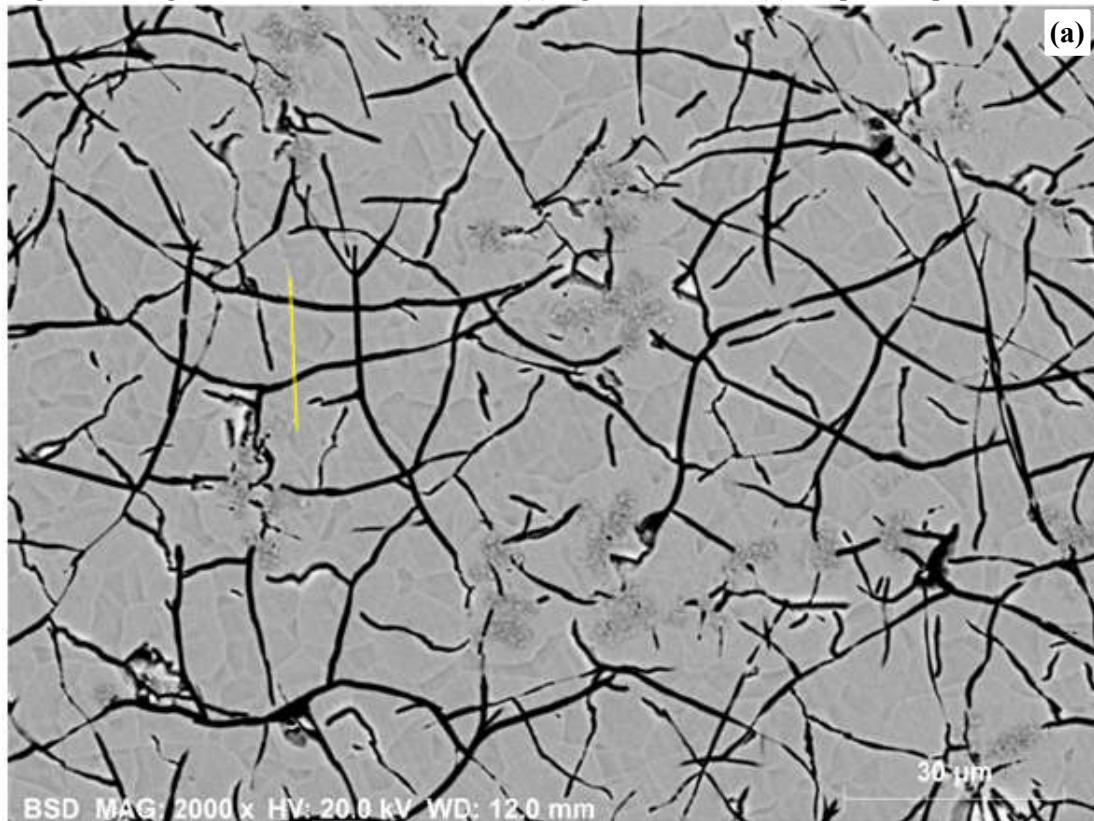
Figura 24 – (a) Composição da camada no Ponto 1 - chanfro e (b) Ponto 2 - superfície de contato

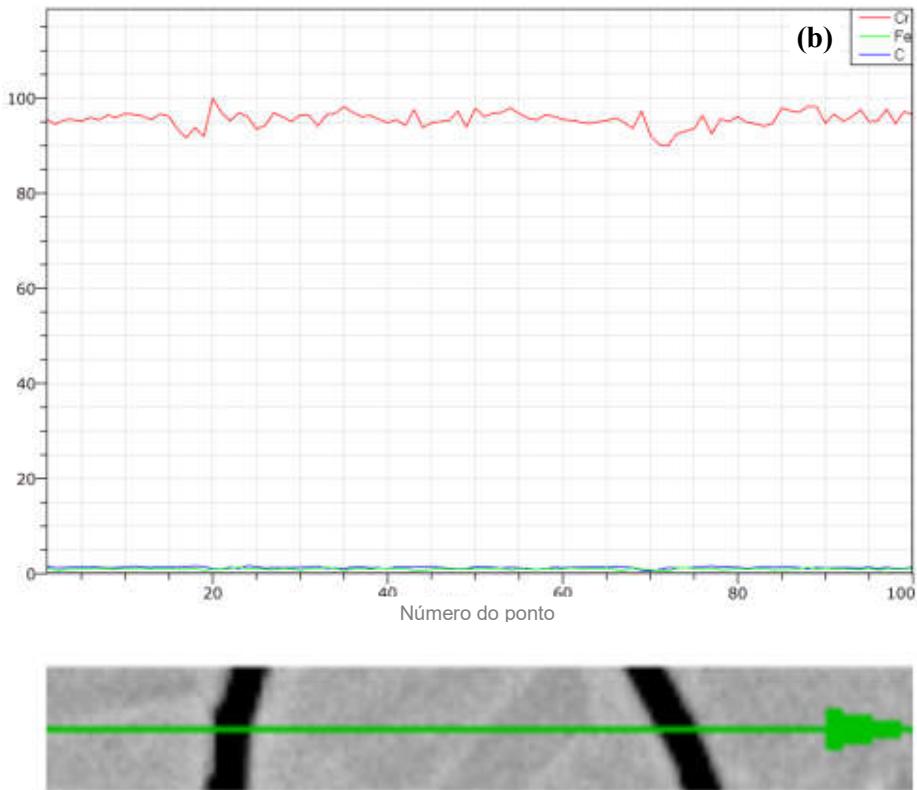


Fonte: o autor

A região das microfissuras na camada também foi analisada para determinação da composição química. A região analisada encontra-se na Figura 25 (a), enquanto que a Figura 25 (b) mostra o perfil da composição química das microfissuras. Os resultados mostram similaridade com aquele obtido nos pontos 1 e 2 da Figura 23. Portanto, pode-se concluir que não há presença de outros elementos na região das fissuras, dentro dos parâmetros estudados e dentro dos limites de detecção e não parece existir qualquer ligação entre a presença de impurezas e a densidade de fissuras. Vários modelos podem explicar a criação de tensões na camada de cromo, entre os quais se pode citar a decomposição de um hidreto de cromo, desgasificação da camada e a desorientação do cristal, porém nenhuma é totalmente satisfatória. Assim podemos concluir dessa análise que as causas para a formação das microfissuras não estão associadas às heterogeneidades na composição química (DURUT, 1999; JONES; BISHOP, 2005; CHANG, et. al, 2007; BOLELLI, et al, 2006; NIELSEN; LEISNER; HORSEWELL, 1998; KIM, et al, 1989).

Figura 25 - Região de análise das microfissuras (a) região de análise e (b) composição química da fissura.





Fonte: o autor.

Apesar da composição química tanto das regiões fora e dentro das microfissuras serem iguais, a quantificação do módulo de Young da região dentro da fissura é diferente daquele observado na região fora dela, como foi mostrado por Jones e Bishop (2005). Este fato é um claro indicativo sobre que a despeito das fissuras estarem compostas pelos mesmos elementos químicos do que as regiões fora dela, sua orientação cristalográfica são diferentes, pois é conhecido que as propriedades mecânicas dos materiais são anisotrópicas e dependem da direção cristalográfica (JONES; BISHOP, 2005).

Ainda em relação à composição química da camada, na literatura existe bastante discussão e divergência sobre esse assunto. Alguns autores detectaram a presença de hidrogênio ou enxofre na região das fissuras, entretanto foi detectada a presença de oxigênio na camada como um todo. Foi ainda correlacionada a concentração de hidrogênio e oxigênio na camada devido à sua redução na concentração apresentar uma proporção constante com o aumento da temperatura (de 30 para 100°C), indicando que estes elementos podem estar ligados. Porém a forma como está distribuída a concentração de hidrogênio e oxigênio na camada é ainda uma fonte de especulação, e nem através de metalografia ou de estudos por raios-X conseguiu-se explicar esse fenômeno. A maior concentração de oxigênio na camada

foi detectada por Dutut (1999) na temperatura de 40°C e em temperaturas maiores, sua concentração reduz. Esse perfil pode ser correlacionado com o perfil da curva de fissuras (Figura 21) onde se tem um máximo de fissuras na temperatura de 40°C e depois esse valor sofre uma redução para as temperaturas de 50 e 60°C (JONES; BISHOP, 2005; PINA, et al., 1997; DURUT, 1999; KIM, ET AL., 1989; BRENNER; BURKHEAD; JENNINGS, 1948).

Durut (1999) estudou a influência da concentração de hidrogênio na geração das fissuras e estudou a influência da velocidade de reação na adsorção de impurezas na camada de cromo, incluindo um agente catalisador na solução eletrolítica para acelerar o processo de deposição. Porém, não observou alteração na composição química da camada a partir de uma reação acelerada. Portanto, apesar da presença de hidrogênio na camada de cromo com poucas fissuras, esse elemento parece não ter influência na geração de fissuras da camada. Isso provou que a quantidade de impurezas está somente e diretamente relacionada com a temperatura de eletrodeposição (DURUT, 1999).

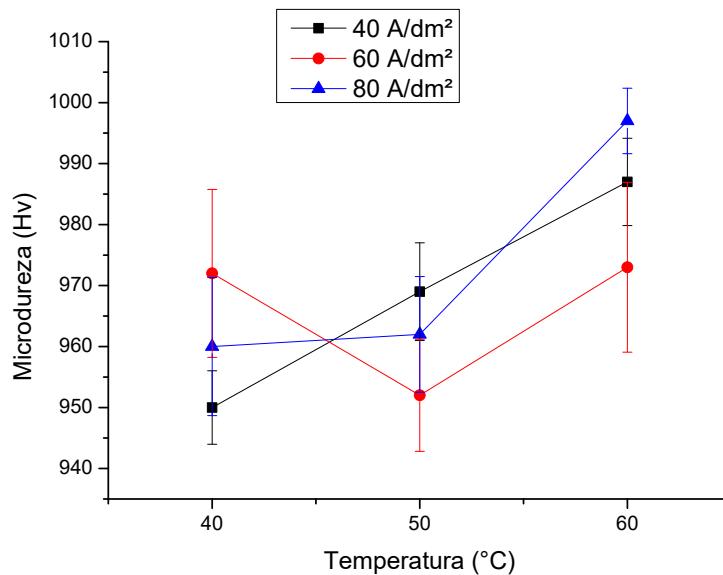
6.6. Microdureza

Os resultados encontrados para microdureza das amostras estão representados na Figura 26 onde se pode notar que o menor valor obtido para microdureza foi de 950 HV utilizando uma temperatura de 40°C e uma densidade de corrente de 40 A/dm². Já o maior foi de 997 HV para a temperatura de 60°C e densidade de corrente de 80 A/dm². O valor de microdureza encontrado neste trabalho para as temperaturas de 50 e 60°C são similares, 969 e 997 HV, respectivamente. O que está de acordo com os valores encontrados na literatura que reportaram um valor aproximado de 1000 HV, independente da densidade de corrente na mesma faixa de temperatura. Brenner, Burkhead e Jennings (1948), concluíram em seus estudos que depósitos mais duros são obtidos a partir de densidades de correntes altas e temperaturas baixas, porém, esse não foi o resultado obtido nesse trabalho (TORRES-GONZÁLEZ; BENABEN, 2005; TORRES-GONZÁLEZ; CASTEÑEDA; BENABEN, 2010; MOLINA, 2013; TORRES-GONZÁLEZ; BENABEN, 2005; LAUSMANN, 1996).

Também se observa na Figura 26 que na temperatura de 40°C, a microdureza é crescente até 60 A/dm² e então, a 80 A/dm² o valor diminui. Portanto, o perfil dos dados encontrados a 40°C é totalmente oposto aos perfis obtidos a 50 e 60°C. Com o aumento da temperatura de eletrodeposição, a microdureza aumentou para todas as densidades de corrente, porém, para 60 A/dm² houve uma redução no valor de microdureza na temperatura

de 50°C, e então o valor de microdureza volta a aumentar em temperatura de 60°C. A curva de microdureza encontrada a 40°C não está condizente com as curvas para outras temperaturas. Um aspecto importante que pode ser observado ao se comparar a Figura 19 e a Figura 26, é que tanto a microdureza quanto o tamanho de grão seguem um perfil semelhante, fato que mostra a correlação direta entre a microdureza e o tamanho de grão.

Figura 26 - Variação da microdureza em relação à temperatura e densidade de corrente de processo



Fonte: o autor

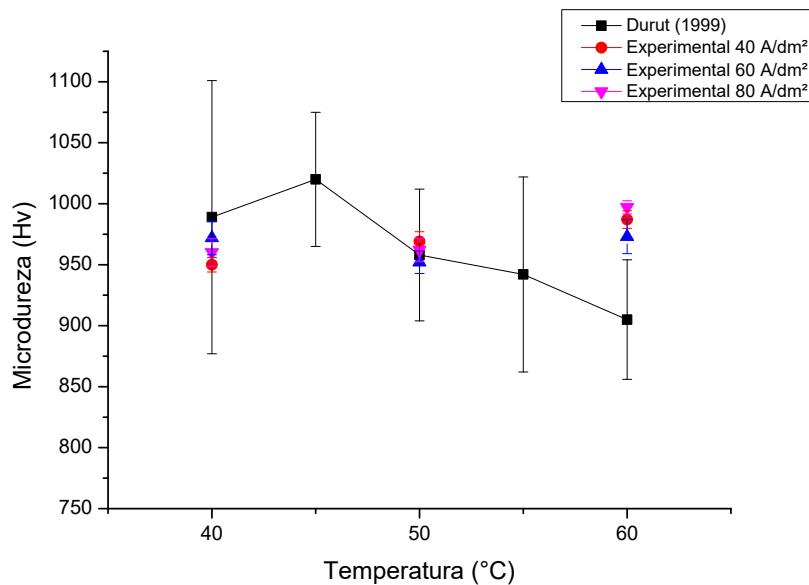
O perfil da curva de microdureza ainda é bastante discutido na literatura. Existe um consenso maioritário, embora não unânime, ao afirmar que o valor máximo da microdureza é obtido nas camadas formadas entre 45 e 60°C e são coerentes com os resultados alcançados nas camadas obtidos nesse estudo, como se observa na Figura 26, onde ainda é possível observar que a camada com maior dureza foi obtida com 80 A/dm². Entretanto, é necessário indicar que alguns autores ainda divergem no perfil da curva para temperaturas menores e maiores que esse intervalo. Estudos realizados por Lausmann (1996) indicam que ocorre uma redução no valor de microdureza em temperaturas maiores que 60°C utilizando densidades de corrente entre 20 e 80 A/dm². Entretanto, os resultados mostrados por Durut (1999) apresentam um comportamento relativamente diferentes, pois o pico máximo da microdureza ocorre entorno de 45°C (1000 HV) e depois decresce seguindo um perfil parabólico atingindo seu mínimo em 75°C (450 HV). Os resultados obtidos por Lausmann (1996) e Durut (1999)

revelam a complexidade do sistema e cujo perfil de microdureza depende das condições eletroquímicas de deposição. Nesse sentido, mesmo se a deposição ocorrer usando a mesma solução eletrolítica, temperatura e densidade de corrente, é possível obter camadas com diferentes valores de microdureza, como se mostra dos resultados reportados na literatura. Este fato está associado à variação da cinética de deposição não apenas com os parâmetros comentados, mas também com as características intrínsecas do substrato, a quantidade e tipo de impurezas presentes no eletrólito (BRETT, 1993).

O desvio padrão da microdureza é maior a 40°C, quando se compara com o desvio padrão obtidos para as temperaturas de 50 e 60°C, isso pode ser observado a partir da Figura 26 e da Tabela 3. Isso é justificado pelo fato de que nessa temperatura a microestrutura da camada não é homogênea e tem características equiaxiais e colunares ao mesmo tempo (Durut, 1999). Utilizando apenas como referencias os resultados obtidos por Durut (1999) para uma comparação quantitativa dos resultados obtidos nesse trabalho, observa-se a partir da Figura 27 que a microdureza das camadas apresentam a mesma tendência parabólica mostrada por Durut (1999) para as camadas de 40 e 50°C, porém, o valor da microdureza não apresenta a mesma tendência nas camadas formadas a 60°C, independente da densidade de corrente. Nesse caso, a microdureza é maior daquela observada no trabalho de Durut (1999). Ou seja, para as condições deste trabalho, as camadas apresentam um aprimoramento nas suas características mecânicas. Esse desvio padrão encontrado pode ter sido ocasionado pelas diferentes condições eletroquímicas a nível microscópico, tais como a variação do pH local, ou até mesmo devido à concentração de impurezas intrínsecas dos reagentes que compõem o banho eletrolítico.

O aumento na densidade de corrente teve pouca influência sobre os valores de microdureza encontrados nesse trabalho, pois se obteve uma variação de até 2% em seus valores. Resultados similares foram reportados nos trabalhos realizados por Torres-González e Benaben (2005) e Torres-Gonzalez e Benaben (2003). Das observações anteriores podemos concluir que independente da densidade de corrente utilizada, a microdureza aumenta com o aumento da temperatura, apesar de que na literatura tem se reportado resultados diferentes, como se mostra na Figura 27. Isto poderia estar associado à variação tanto do potencial redox dos elementos que fazem parte do eletrólito (H^+ , Cr^{3+} , Cr^{6+} , SO_4^{2-}) quanto da cinética de redução de cada um desses elementos em função da temperatura que poderiam favorecer a deposição de uns mais que outros (CHANG, et. al, 2007)

Figura 27 - Valores experimentais versus literatura para microdureza



Fonte: o autor.

Outras propriedades da camada de cromo que estão correlacionadas com a microdureza, são a orientação dos grãos, característica superficial, tamanho dos grãos, microfissuras, composição química da camada, cujos resultados das respectivas análises são resumidos a seguir.

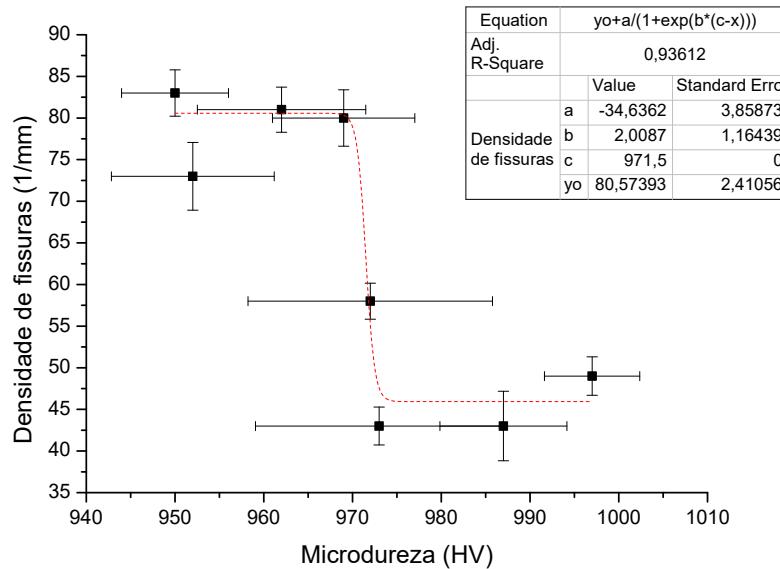
- Orientação dos grãos e característica superficial: depósitos brilhosos são mais duros e possuem uma orientação de grãos colunar, enquanto os depósitos foscos possuem orientação randômica e são menos duros, resultado que está de acordo com Brenner, Burkhead e Jennings (1948).
- Tamanho de cristalito: existe uma correlação entre o tamanho do cristalito e a microdureza, pois o perfil das curvas da Figura 19 e Figura 26 são extremamente similares. O fator que tem maior influência sobre a microdureza e o tamanho dos cristalitos é a temperatura, pois esta promove a redução progressiva do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura. Isso faz com que a camada tenha uma maior homogeneidade e compacidade dos cristalitos eletrodepositados, aumentando o valor da microdureza. Geralmente, a dureza é menor quanto menor o tamanho do cristalito (WOLF; HALWAX; KRONBERFER, 2010; DURUT, 1999; SALVADOR, et al., 2008).

- Densidade de fissuras: a Figura 28 apresenta a correlação entre a densidade de fissuras e a microdureza de acordo com a Tabela 3. Pode-se notar que existe um ajuste de R^2 de 0,9361 para os valores apresentados utilizando o ajuste apresentado na equação 14 e na Figura 28. Na equação 14 foi representado o número de fissuras e a microdureza, sendo a , b e c parâmetros de ajuste, DF o número de fissuras e MD a microdureza. Em particular, o valor de b representa o quanto abrupto é a transição para a região onde a microdureza é inversamente proporcional à densidade de microfissuras.

$$DF = DF_0 + \frac{a}{1+e^{b(c-MD)}} \quad (14)$$

Portanto, existe uma relação entre a densidade de fissuras e a microdureza, pois, quanto maior a microdureza, menor a densidade de fissuras da camada. Essa correlação também foi encontrada por Molina (2013) e é independente de temperatura e densidade de corrente aplicada.

Figura 28 – Regressão não-linear da microdureza versus densidade de fissuras



Fonte: o autor.

- Composição química: em relação ao hidrogênio adsorvido, ele reage com o cromo e produz hidretos de cromo sendo os principais responsáveis pela microdureza do material. Os átomos de hidrogênio entram nos cristais de cromo e fazem uma distorção na estrutura cristalina. O hidrogênio atômico adsorvido

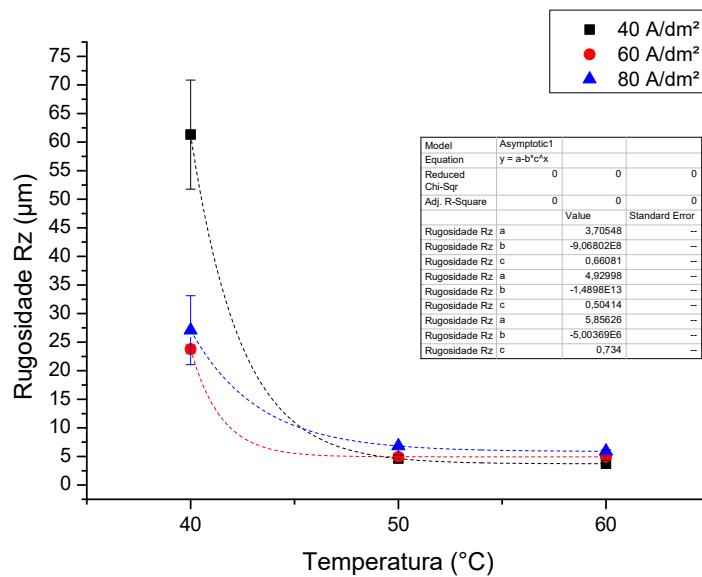
afeta as propriedades do revestimento de cromo. Uma vez que os íons H^+ são reduzidos no cátodo, juntamente com o Cr^{+6} e o Cr^{+3} , hidrogênios em sua forma atômica são dissolvidos pelo interior do revestimento de cromo, tornando-o mais duro. A estrutura cristalina dos revestimentos juntamente com inclusões de óxido, hidróxido e hidreto com altos níveis de tensão interna, proporciona uma elevada microdureza e uma rede de fissuras ao longo do revestimento (BOLELLI, et. al, 2006; HADAVI; ABDOLLAH-ZADEH; JAMSHIDI, 2004; TORRES-GONZÁLEZ; BENABEN, 2005; BRENNER; BURKHEAD; JENNINGS, 1948).

6.7. Rugosidade

De acordo com a Tabela 3 e a Figura 29 os resultados obtidos para rugosidade das amostras sofrem uma redução em seus valores de acordo com o aumento da temperatura seguindo o perfil exponencial, de forma que para temperaturas maiores ou iguais a 50°C a rugosidade se mantém quase constante independente da densidade de corrente utilizada. Esse comportamento pode ser entendido no sentido de que o processo de nucleação dos metais começa em pontos aleatórios sobre a superfície do substrato com uma determinada taxa, porém ao aumentar a temperatura o número de pontos e a taxa de deposição aumentam rapidamente, de forma que a rugosidade da camada depositada tende a diminuir em função da temperatura.

Os resultados observados apartir da Tabela 3 e da Figura 29 indicam que nas camadas com microestruturas colunares a rugosidade obtida foi infinitamente inferior do que para microestruturas mistas ou equiaxiais. Pode-se notar que o maior valor de desvio padrão dos resultados obtidos foi encontrado nas amostras obtidas a 40°C, independente da densidade de corrente. Esse desvio padrão pode ter sido encontrado devido à característica equiaxial da amostra. Os valores das rugosidades encontradas para temperatura de 50°C estão de acordo com os valores encontrados na literatura por Almotairi (2016).

Figura 29 - Rugosidade Rz transversal das amostras em função da temperatura de deposição para os diferentes valores de densidade de corrente utilizados.



Fonte: o autor.

É importante salientar que a rugosidade das camadas pode ser influenciada pela rugosidade inicial do substrato e que de fato, as características estruturais do substrato são transferidas para a rugosidade da camada sendo essa uma característica dos processos de eletrodeposição. A camada de cromo além de copiar a superfície do substrato, também aumenta os picos e vales da superfície, característica essa devido ao campo elétrico que se intensifica em torno das pontas do substrato, causando o crescimento preferencial do cromo. Na literatura, Almotairi (2016) observou também que a espessura do revestimento não teve impacto significativo na rugosidade superficial do revestimento e que a rugosidade da camada é similar à rugosidade do substrato antes da deposição. (MARTYAK; WEIL, 1992; PINA, et al, 1997; ALMOTAIRI, 2016; BOLELLI, et. al, 2006).

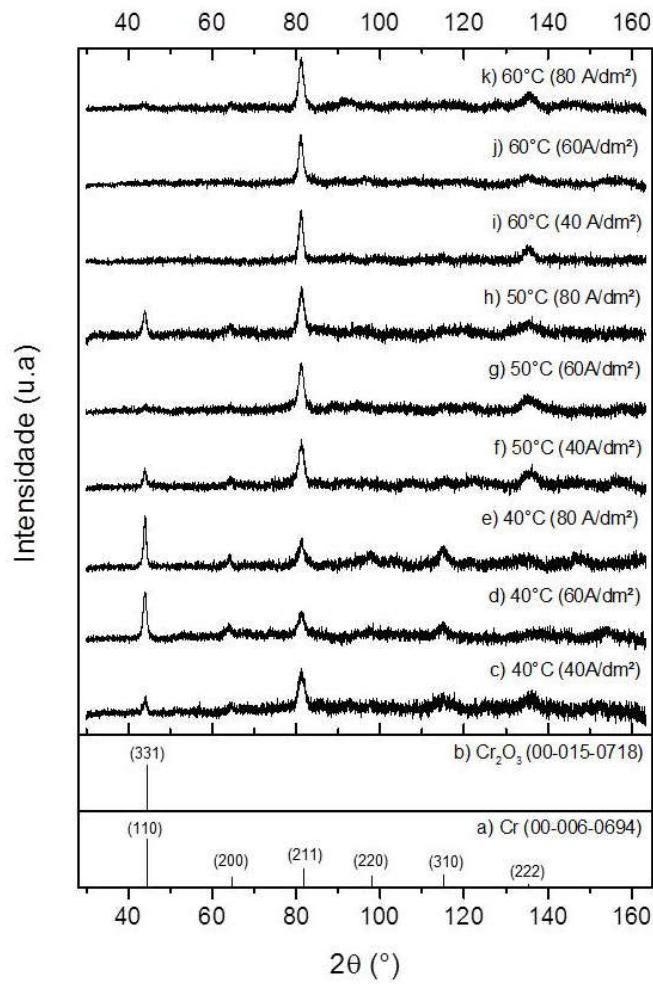
6.8. Análise de fases e composição

Através da difração de raios-X foram obtidos os difratogramas que estão representados na Figura 30, e na mesma figura, estão representados os padrões de fases identificadas através do software X'Pert HighScore Plus.

Analizando a Figura 30 nota-se que existem características bem específicas para cada temperatura utilizada, mostrando assim o efeito da temperatura sobre a microestrutura das

camadas eletrodepositadas. A presença de vários picos revela a natureza policristalina da camada com crescimento preferencial modulado pela temperatura. Nesse sentido, na temperatura de 40°C observa-se um incremento no tamanho e largura do pico em 2 θ aproximadamente em 44°, que segundo a ficha cristalográfica 00-015-0718 (HOOK, et al., 1963) corresponde ao óxido de cromo, Cr₂O₃, com microestrutura típica tetragonal. Quanto menor a temperatura aplicada, maior é a quantidade de Cr₂O₃ formado com direção preferencial (331), como se vê através do incremento do pico que corresponde a essa direção (Figura 30). Entretanto o fato mais marcante nessas amostras é a ausência do pico correspondente ao plano (331) do Cr₂O₃ na camada formada em 60°C para qualquer densidade de corrente.

Figura 30 - Difratogramas de raios-X das camadas obtidas e padrões



Fonte: o autor.

Apesar de existirem diferenças entre as leituras das amostras, todas apresentaram um pico similar no ângulo 2 θ próximo a 81°, que foi caracterizado com uma fase de cromo puro,

com microestrutura cúbica, de acordo com a ficha cristalográfica 00-006-0694 (SWANSON, et al., 1955). A microestrutura cúbica do cromo puro encontrada nesse trabalho também foi reportada por diversos autores, independentemente da temperatura e densidade de corrente utilizadas durante o processo de eletrodeposição (WOLF; HALWAX; KRONBERFER, 2010; DURUT, et al., 1998; HUME-ROTHERY; WYLLIE, 1943; IMAZ, et al., 2014; WANG, et al., 2005).

Ao comparar-se o comportamento das microfissuras em função da temperatura e da densidade de corrente na Figura 21 com os difratogramas obtidos e apresentados na Figura 30, observa-se que as camadas com maior presença de Cr_2O_3 são as que apresentam maiores quantidade de microfissuras. Assim, pode-se concluir que o fator que determina as microfissuras é o Cr_2O_3 de forma que a menor quantidade de microfissuras foi observada na temperatura de 60°C onde se formaram quantidades desprezíveis de Cr_2O_3 na camada. Similarmente, ao comparar-se a microdureza, na Figura 26, com a presença do pico de Cr_2O_3 na camada, nota-se que a menor microdureza foi obtida onde existe um pico mais intenso de Cr_2O_3 , juntamente com a presença da direção (310) do cromo puro. Quando se analisa o tipo de microestrutura com a difração obtida, nota-se que as com característica equiaxial apresentaram mais Cr_2O_3 do que as microestruturas colunares, como por exemplo, para as camadas obtidas a 40°C.

Ao observarmos as reações apresentadas através do diagrama de Pourbaix (Figura 5), nas equações de 08 a 11 nota-se uma dependência da temperatura, e observa-se que um incremento na temperatura desloca o potencial de eletrodo das reações para valores mais negativos. Assim, para ocorrer a deposição é necessário aplicar ao sistema um potencial menor do que 0,913 V (em relação ao potencial padrão H^+), porém sob essas condições não apenas ocorre a redução do Cr^{2+} , mas também a dos íons H^+ , logo haverá consumo local desses íons gerando um incremento localizado do pH, trazendo como consequência a possibilidade de ocorrer a deposição de Cr_2O_3 , como mostrado nas equações de 08 a 11. Este fato torna-se crítico quanto maior a densidade de corrente aplicada, pois isto produz um maior consumo de H^+ , elevando assim mais rapidamente o pH local a níveis maiores. É devido a essa razão que se pode observar o incremento da intensidade do pico de difração localizado em $2\theta = 44,0^\circ$, que corresponde ao Cr_2O_3 (Figura 30), nas camadas depositadas em 40 °C. A partir do diagrama de Pourbaix (Figura 5) podemos estimar que para ocorrer a deposição do Cr_2O_3 o nível do pH local deve ser maior que seis ($\text{pH} > 6$), porém para esses níveis de pH a formação de Cr_2O_3 é inibida se o potencial de eletrodo fosse mais negativo ainda – menor do

que 1,2 V em relação ao potencial padrão – e isto é possível incrementando a temperatura. Por essa razão, a formação de Cr_2O_3 não é detectada, ou é desprezível devido à precisão do equipamento, nas camadas depositadas a 60 °C.

A amostra obtida em 50°C com 60A/dm² apresentou características similares às amostras cromadas a 60°C, em todas as densidades de correntes, quando se analisa o resultado dos difratogramas para os picos (331) do Cr_2O_3 e (310) do cromo. Isso poderia justificar o perfil diferenciado da amostra obtida em 50°C e 60 A/dm² em apresentar uma aparência totalmente brilhosa, ao contrário das camadas obtidas em outras densidades de correntes na mesma temperatura, onde apresentaram uma aparência mais fosca. Também se pode justificar o menor tamanho de cristalitos, menor quantidade de microfissuras e menor dureza para a mesma amostra quando comparada com as camadas obtidas em 50°C. Esse comportamento pode ser justificado pela temperatura durante o processo de cromagem e leva a crer que nessa amostra, a temperatura de eletrodeposição foi maior do que 50°C.

Quando a eficiência do banho é menor, conclui-se que existe uma maior redução de hidrogênio, e que essa concentração de hidrogênio leva a uma inibição do cristal. A fase Cr_2O_3 identificada nesse estudo, também foi caracterizada por diversos autores, tais como Brenner, Burkhead e Jennings (1948), Nielsen, Leisner e Horsewell (1998) e Nucci (2005). Nielsen, Leisner e Horsewell (1998) afirmaram que a presença de óxidos na camada, em forma de Cr_2O_3 , está presente em 5% em volume.

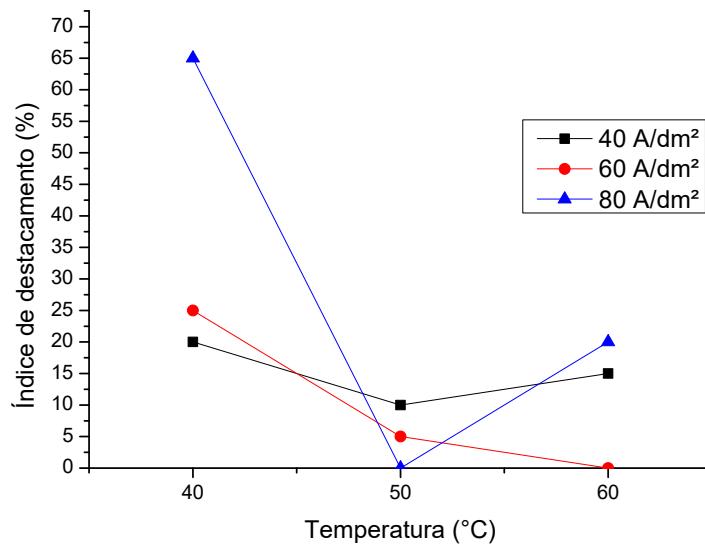
A presença do oxigênio foi correlacionada com a temperatura do banho por Durut (1999) comprovando que na temperatura de 40°C é onde se tem uma maior concentração desse elemento e que com o aumento da densidade de corrente, se tem um aumento na sua concentração. Isso justifica os picos de Cr_2O_3 encontrados na temperatura de 40°C e o aumento de sua intensidade com o aumento da densidade de corrente. Na temperatura de 50°C também foi observado essa fase, porém com uma intensidade muito menor, provando que com o aumento da temperatura, se tem uma redução na concentração de oxigênio da camada.

6.9. Índice de destacamento

O resultado para o percentual de destacamento das diferentes camadas está representado na Figura 31. Nota-se que para todas as densidades de correntes utilizadas, o índice de

destacamento apresentou uma redução em temperaturas a partir de 50°C, porém com leve aumento em 60°C. O maior valor encontrado foi na menor temperatura (40°C) com a maior densidade de corrente (80 A/dm²). Quando se compara o tipo de microestrutura com o índice de destacamento, pode-se notar que o valor de destacamento para microestruturas colunares é definitivamente muito inferior aos encontrados para microestruturas axiais ou mistas. Uma observação importante é que o maior valor do índice de destacamento ocorreu na camada com ausência de fissuras e apresenta macrotrincas que poderia ser enxergado com um aglomerado de fissuras em lugares muito próximos um do outro. Diferentes autores obtiveram uma boa aderência entre a camada de cromo e o substrato, utilizando temperaturas de 50°C com densidade de corrente de 40 A/dm² (BOLELLI, et al, 2006; BEYRAGH; KHAMENEH; NOROUZI, 2010).

Figura 31 - Índice de destacamento da camada de cromo (%)



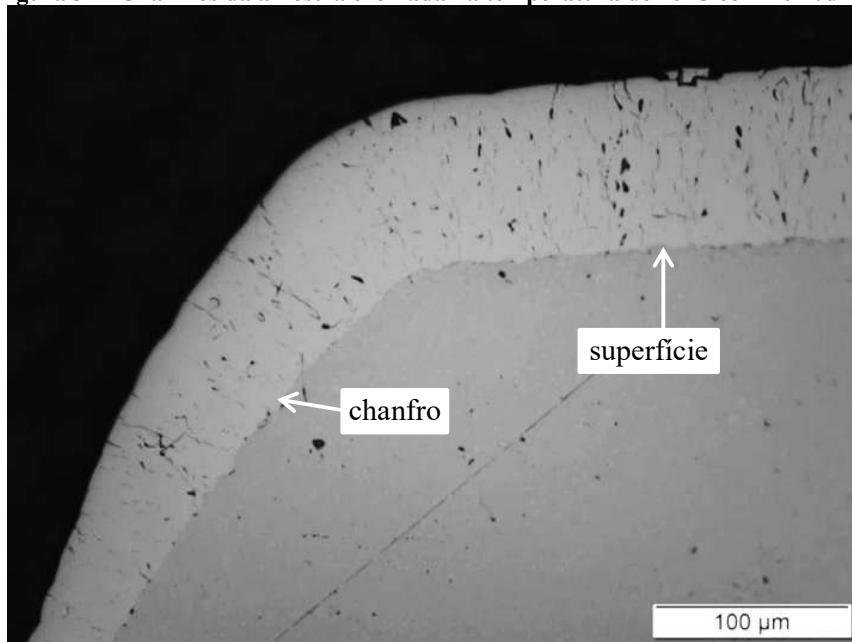
Fonte: o autor

A camada de cromo obtida a 40°C foi a que mais apresentou índice de lascas e também apresentou microestrutura extremamente porosa. A porosidade citada por Wood (2007) e Morillas (2005) pode influenciar nesse índice de destacamento, pois permite um processo de oxidação gerado na região interfacial ocasionando uma possível fragilidade da camada e uma redução na aderência. Essa porosidade ainda pode permitir que fluidos corrosivos penetrassem na camada, gerando uma oxidação ou corrosão na interface. Ainda observando a temperatura de 40°C nota-se que foi onde se obteve um maior tamanho de cristalito, isso pode

ser correlacionado com os espaços vazios dentro da camada, possibilitando uma penetração de fluidos para oxidação e possível redução na aderência da camada.

Durante a análise do percentual de destacamento, notou-se que a maior ocorrência de lascas deu-se nos chanfros e bordas das camadas. Esse fenômeno pode ter ocorrido devido à três possibilidades. A primeira delas é referente à observação feita por Carvalho e Voorwald (2006) e Pina, et al (1997) onde afirmam que uma maior quantidade de fissuras é encontrada onde se tem uma espessura menor. Com a maior quantidade de fissuras, aumenta-se a possibilidade de lascas, pois com o aumento da quantidade de fissuras, reduz-se a capacidade de carga do revestimento. Essa característica também foi observada nos experimentos deste trabalho, de acordo com a Figura 32, onde se obteve uma espessura de camada menor na região dos chanfros e consequentemente, uma maior quantidade de fissuras. A segunda possibilidade é devido às observações de Durut (1999) onde afirma que existe uma maior movimentação da camada nos chanfros, pois é onde se tem mais fissuras. Isso torna a camada mais frágil e aumenta a probabilidade de lascas. A terceira possibilidade é devido à maior quantidade de gases aprisionados nos chanfros da camada, tais como o hidrogênio e o oxigênio, pois esses gases ficam presos nas fissuras, e na região dos chanfros é onde se encontra uma maior quantidade delas (DURUT, 1999; PFEIFFER, et al., 2011).

Figura 32 - Chanfros da amostra cromada na temperatura de 40°C com 40 A/dm².

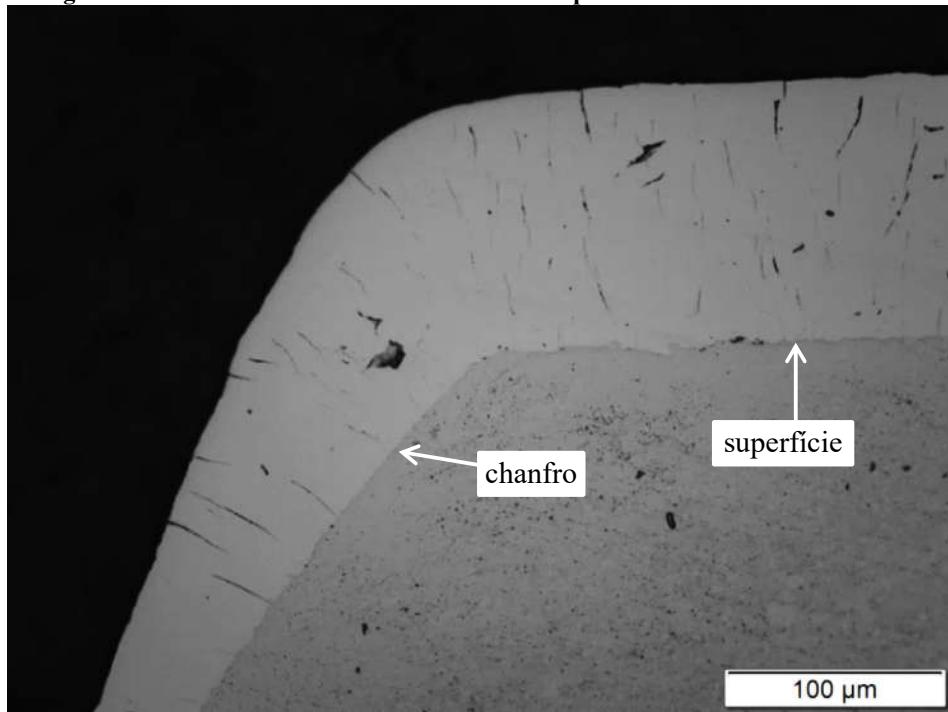


Fonte: o autor.

Analizando a Figura 32, nota-se que a microestrutura da região do chanfro é colunar e na superfície de contato é equiaxial. A microestrutura colunar só é obtida a partir de

temperaturas acima de 45°C, portanto pode-se deduzir que a temperatura nos chanfros, durante o processo de deposição é maior do que na superfície de contato. A Figura 33 mostra microestrutura colunar presente na região da face e dos chanfros quando cromada em temperatura de 60°C, onde ocorreu a presença de uma microestrutura exclusivamente colunar. Essa alteração de microestrutura pode comprometer a aderência da camada possibilitando um maior índice de lascas, o que ocorreu nos experimentos realizados em temperatura de 40°C (DURUT, 1999).

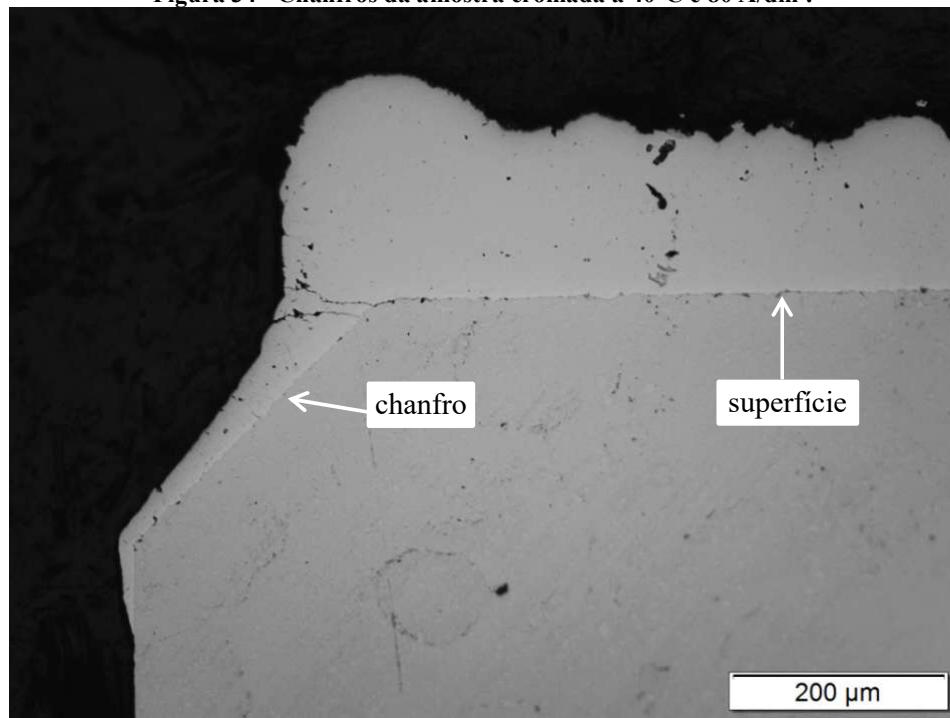
Figura 33 - Chanfros da amostra cromada na temperatura de 60°C com 80 A/dm².



Fonte: o autor.

A Figura 34 apresenta um perfil característico de altas densidades de correntes em camadas de cromo duro. Pode-se notar que se tem uma espessura de camada muito superior nas pontas da amostra. Esse efeito foi evidenciado com mais intensidade a 40°C com densidade de corrente de 60 e 80 A/dm². Para esses parâmetros de processo, notou-se uma espessura de camada muito inferior nos chanfros. Pode-se afirmar então que a densidade de corrente e temperatura local tem uma grande influência sobre o crescimento dos depósitos. Esse processo pode ocorrer devido à maior taxa de nucleação nas bordas devido ao maior campo elétrico nessa região (DURUT, 1999; DURUT, et al., 1998).

Figura 34 - Chanfros da amostra cromada a 40°C e 80 A/dm².



Fonte: o autor.

Discutindo ainda sobre a influência da rugosidade da camada no índice de destacamento, nota-se que para os valores de rugosidade obtidos a 40°C obteve-se um maior valor tanto para rugosidade, quanto para o índice de destacamento.

7 CONCLUSÃO

Cromo duro funcional foi eletrodepositados sobre substratos de aço e os resultados obtidos mostram que:

- A temperatura é o parâmetro de processo de maior influência na microestrutura da camada, tal como morfologia, tamanho do cristalito, comprimento e quantidade de microfissuras, microdureza e rugosidade.
- A densidade de corrente influencia na geração de macrofissuras e no aspecto superficial (brilhoso, fosco) da camada.
- A composição da camada foi caracterizada como cromo puro na temperatura de 60°C e como cromo e Cr₂O₃ para 40 e 50°C, exceto para a camada formada a 60 A/dm² em 50°C onde foi detectada somente a presença de cromo.
- Vários fatores influenciam na microdureza, tais como a orientação e tamanho dos cristalitos, característica superficial, densidade de fissuras e composição química da camada e a cinética de deposição, bem como a presença de Cr₂O₃ dentro da camada e orientação cristalográfica preferencial.
- Apesar de as camadas obtidas em 50 e 60°C possuírem microestruturas e aspectos superficiais muito similares, a temperatura de 50°C gerou uma microestrutura mais uniforme e estável.
- As lascas podem ter sido originadas a partir de uma corrosão interfacial, provocando uma porosidade e fragilidade na camada, pela diferença de microestrutura entre o chanfro e a face, ou devido à alta quantidade de fissuras nos chanfros.

Pode-se concluir, portanto, que os experimentos realizados mostraram boas correlações com a literatura referente ao cromo duro funcional, provando que a escala laboratorial pode ser utilizada para validação de experimentos em escala industrial, e a partir dos resultados obtidos, para uma redução na geração de lascas durante a usinagem da camada de cromo, utilizando banho funcional catalisado por sulfatos, deve-se utilizar uma temperatura entre 50 e 60°C com densidade de corrente de 60A/dm², lembrando-se sempre que o parâmetro que mais influencia nas características da camada eletrodepositada é a temperatura.

8 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar experimentos com desidrogenação posterior à eletrodeposição de cromo, anterior à usinagem da camada para avaliar a alteração de microestrutura na geração de lascas devido à presença de hidrogênio.
- Realizar análises para caracterização de elementos mais leves na composição da camada.
- Utilizar outros tipos de banhos eletrolíticos para aumentar a eficiência de eletrodeposição.
- Analisar a influência da rugosidade do substrato na rugosidade da camada de cromo duro eletrodepositado.
- Realizar análise de XPS para determinação da composição química da camada.
- Quantificar a concentração de hidrogênio na camada de cromo.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMOTAIRI, A., **Mechanical and thermal damage of hard chromium coatings on 416 stainless steel.** 2016. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas), Dalhousie University, Nova Scotia.

ANDRADE, A. V. C., **Análises estrutural, nanoestrutural, e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios x pelo método do pó.** 2003. 177 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

BENABEN, P. et al., Multilayers coatings for corrosion resistance enhancement of chromium electrodeposits. **Superficies y Vacío.** v. 25(2), p. 106-109, Jun. 2012.

BEYRAGH, S. M. R., KHAMENED A. S., NOROUZI, S. A comparative research on corrosion behavior of a standard, crack-free and duplex hard chromium coatings. **Surface and Coatings Technology.** v. 205, p. 2605-2610, Dez. 2010.

BLEEKS, T., SHAWHAN, G., New electroless nickel technology as an alternative to hard chromium plating. **Metal Finishing.** v.87. p. 21-27, Out. 1989.

BLUM, W., The status of chromium plating. **Journal of the Franklin Institute.** v. 213. p. 17-39, Jan. 1932.

BOLELLI, G. et al., Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement. **Corrosion Science.** v. 48. p. 3375-3397, Nov. 2006.

BRENNER, A., BURKHEAD, P., JENNINGS, C., Physical Properties of Electrodeposited Chromium. **Journal of Research of the National Bureau of Standards.** v. 40. p. 31-59, Jan. 1948.

BRETT, C. M. A., BRETT, A. M. O., **Electrochemistry principles, methods, and Applications.** Nova York: Oxford University Press, 1993. 444p.

BURAKOWSKI, T.; *Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies.* CRC Press. Boca Raton, 1999.

CARVALHO, A. L. M., VOORWALD, H. J. C., Uma avaliação do comportamento em fadiga por flexão alternada da liga de alumínio 7050-t7451 revestida com cromo duro - uma

possibilidade de recuperação de peças refugadas por usinagem. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, Foz do Iguaçu, 2006.

CHANG, J. H., et al., A study of direct- and pulse-current chromium electroplating on rotating cylinder electrode (RCE). **Applied Surface Science**. v.253. p. 6829-6834, Jun. 2007.

CHEIK, R. C., **Estudo de uma linha de cromagem visando aumento de produtividade**. 2010. 82 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Unilasalle Centro Universitário La Salle, Canoas.

CHIU, L. H., et al., Effect of contact pressure on wear resistance of AISI H13 tool steels with chromium nitride and hard chromium coatings. **Surface and Coatings Technology**. v. 154. p. 282-288. Mai. 2002.

CHOI, Y., BAIK, N. I., HONG, S. I., Microstructural observation and wear properties of thin chrome layers prepared by pulse plating. **Thin Solid Films**. v. 397. p. 24-29. Out. 2001.

CLEGHORN, W. H., WARRINGTON, D. H., WEST, J. M., The structure of electrodeposited chromium. **Electrochimica Acta**. v. 13. p.331-334. Mar. 1968.

DURUT, F. **Recherche Des Mecanismes Microstructuraux Qui Regissent Les Proprietes Macroscopiques De Depots De Chrome: Influence Des Parametres D'elaboration**. 1999. 194 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Engineering Sciences, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne.

DURUT, F. et al., Influence of Temperature on the Microstructure and Properties of Chromium Electrodeposits. **Metal Finishing**. v.96. p. 52-60, Jun. 1998.

GABE, D. R.; WILCOX, G.D. Underlayered and Multilayered Electrodeposits. **Metal Finishing**. v. 100. p. 18-27, Abr. 2002.

GARCIA, M. B., **Características Do Desgaste De Anéis De Pistão Com Diferentes Tecnologias De Tratamentos Superficiais**. 2003. 157 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais), IPEN - Instituto De Pesquisa Energética E Nucleares (USP), São Paulo.

GAWAD, O. A., et al., Electroplating of chromium and Cr-carbide coating for carbon fiber. **Surface & Coatings Technology**. v. 201. p. 1357-1362, Out. 2006.

GENNARO, C. K., **Avaliação da implementação de requisitos para controle e monitoramento de processos especiais em uma indústria automobilística**. 2016. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), UNIMEP - Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara d'Oeste.

GIOVANARDI, R., et al., On the electroreduction mechanism of Cr(VI) aqueous solutions on iron and copper cathodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 576. p. 243-252. Mar. 2005.

HADAVI, S. M. M., ABDOLLAH-ZADEH, A., JAMSHIDI, M.S., The effect of thermal fatigue on the hardness of hard chromium electroplatings. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 147. p. 385-388, Abr. 2004.

HOOK, et al., **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**. v.145, 1963.

HUME-ROTHERY, W., WYLLIE, M. R. J., The Structure of Electro-Deposited Chromium. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**. v. 181. P. 331-344. Jul. 1943.

IMAZ, N., et al., Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution. **Corrosion Science**. v. 78. p. 251-259. Jan. 2014.

JEANMENNE, R. A., EN for hard chromium. **Products Finishing**. v. 54(4). p. 84-93. Jan. 1990.

JONES, A. R., BISHOP, C. V., Microribbons in Hard Chromium Electrodeposits. In: National Association for Surface Finishing. Annual Technical Conference, St. Louis, 2005.

JUNIOR, J. L. G., **Influência de modificações superficiais (Cromagem e Texturização) no comportamento tribológico de aços para fabricação de cilindros de laminação a frio**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

KIM, J., et al., Corrosion and wear characteristics of pulse-plated chromium deposits. **Journal of Materials Science**. V. 24. P. 2704-2710. Set. 1989.

LAUSMANN, G. A., Electrolytically deposited hardchrome. **Surface and Coatings Technology**. v. 86-87. p.814-820. Dez. 1996.

LIN, K. L; HSU, C. J.; CHANG, J. T., Electroplating of Ni-Cr on steel with pulse plating. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 1, p. 359-362, Jun. 1992.

MACHADO, A. S., **Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto-forno por difração de raios-X**. 2011. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MAHLE Metal Leve S.A. **Procedimento interno da empresa**. Itajubá; 2017.

MANDICH, N. V., Chemistry & Theory of Chromium Deposition: Part I – Chemistry. **Plating and Surface Finishing**. v. 108, p. 108-116, Mai. 1997.

MARTYAK, N. M., McCASKIE J. E., Microcracks in chromium electrodeposits. **Journal Of Materials Science**. v. 32, p. 6069-6073, 1997.

MARTYAK, N. M., WEIL, R. Structure Studies of Chromium Electrodeposits. **Material Characterization**, New York, p. 113-120, Mar. 1992.

MOLINA, N. I., **Aplicación de técnicas de electrodeposición mediante pulsos de corriente para la obtención de recubrimientos metálicos**. 2013. 281 f. Tese (Doutorado em Eletroquímica, Ciência e Tecnologia) – Departament de Química Fisica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Barcelona.

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

NASCIMENTO, A. W. M., et al., Aplicação de metodologias seis sigma no aperfeiçoamento da galvanoplastia, com homogeneização da camada cromo duro. In: Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, 6, Atibaia, 2012.

NASCIMENTO, M. P., et al., Efeito Das Microtrincas Dos Eletrodepósitos De Cromo Duro Aditivado E Convencional No Aço De Uso Aeronáutico. In: Congresso Brasileiro De Engenharia Mecânica, 15, Águas De Lindóia. 1999.

NASCIMENTO, M. P., et al., Effects of tungsten carbide thermal spray coating by HP/HVOF and hard chromium electroplating on AISI 4340 high strength steel. **Surface and Coatings Technology**. v. 138. p. 113-124. Abr. 2001.

NASCIMENTO, M. P., VOORWALD, H. J. C., Efeitos dos tratamentos superficiais no comportamento em fadiga do aço aeronáutico - abnt 4340. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 1, Natal. 2000.

NEWBY, K. R., Funcional Chromium Plating. Metal Finishing. v. 98, p 212-221, Jan. 2000.

NIELSEN, C. B., LEISNER, P., HORSEWELL, A., On texture formation of chromium electrodeposits. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 28, p. 141-150, Jun. 1998.

NUCCI, R. **Avaliação da Resistência ao Desgaste de Cermets Depositados pelo Processo de HVOF e do cromo duro eletrolítico**. 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), USP – Universidade de São Paulo, São Carlos.

PADILHA, R. Q., **Influência na vida em fadiga da espessura das camadas de níquel e cromo duro em aço abnt 4340**. 2004. 176 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Projetos e Materiais, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

PFEIFFER, W., et. al., Residual stresses and Strength of hard Chromium Coatings. **Materials Science Forum**. V. 681, p. 133-138, Mar. 2011.

PINA, J., et al., Residual stresses and crystallographic texture in hard-chromium electroplated coatings. **Surface and CoatingsTechnology**. v. 96, p. 148-162, Fev. 1997.

PONTE, H. A., Análise de descontinuidades em revestimentos de cromo sobre aço. In: Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 6, Salvador. 2002.

POURBAIX, M., **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. 1 ed. Nova York: Pergamon Press, 1966. 644 p., 27 cm.

RAJ, L. M. I., et al., Analysis of Hard Chromium Coating Defects and its Prevention Methods. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**. v. 2. P 427-432. Jun. 2013.

SALVADOR, B. R., et al., Study of the effect of temperature on the hardness, grain size, and yield in electrodeposition of chromium on 1045 steel. **Journal of the Chilean Chemical Society**. v. 53. P. 1440-1443. Jun. 2008.

SARTWELL, B. D. Validation of HVOF thermal spray coatings as a replacement for hard chrome plating on hydraulic/pneumatic actuators. U.S. Department of Defense, Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP), 175 f. Washington, DUS, 2006.

SENA, M. M., Aplicação de métodos quimiométricos na especiação de cromo (VI) em solução aquosa. 1996. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química), UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SNYDER, D. L., Electroplating Nickel/Chromium for the Automotive Industry. **Metal Finishing**. v. 95, p. 29-33, Ago. 1997.

SOHI, M. H., KASHI, A. A., HADAVI, S. M. M., Comparative tribological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coatings. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 138, p. 219 – 222. Jul. 2003.

SOUZA, M. M., **Avaliação do comportamento tribológico e das propriedades de superfície do aço 4140 revestido pelos processos hvof e cromo duro eletrodepositado**. 2014. 182 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Tecnológicas, UDESC - Universidade do Estado de Santa Catarina, JOINVILLE.

SOUZA, R. C. et al. Análise da fadiga, corrosão e desgaste abrasivo do cromo duro eletrodepositado e revestimento de carbeto de tungstênio por HVOF no aço ABNT 4340. **Projeções**. v. 19/20, p. 59-69, Jan./Dez. 2001/2002.

SWANSON, et al., **Journal of research of the National Institute of Standards and Technology (US)**, v. 20, 1955.

TORRES-GONZÁLEZ, J., BENABEN, P., Influencia De Los Parámetros De Depósito Y De La Composición Química Sobre Las Propiedades Físico-Químicas De Depósitos De Cromo Electrolítico. In: Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia, 2., León, 2005.

TORRES-GONZALEZ, J., BENABEN, P. Study of the Influence of Electrolyte Chemical Composition on the Properties of Chromium Electrodeposits - Microstructure, Crystallographic Texture, Residual Stress, and Microhardness. **Metal Finishing**. v. 101, p. 107-116, Jun. 2003.

TORRES-GONZÁLEZ, J., CASTAÑEDA, F., BENABEN, P., Study of Chromium Multilayers Properties Obtained by Pulsed Current Density: Residual Stress and Microhardness. **Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies**. v. 17, p. 117-130, Jul./Dez., 2010.

TYLER, J. M., Automotive Applications for Chromium. **Metal Finishing**. v. 93, p. 11-14, Out. 1995.

VIDAL, M., et al., Analysis of SEM digital images to quantify crack network pattern area in chromium electrodeposits. **Surface & Coatings Technology**. v. 285. p. 289-297. Jan. 2016

VIEIRA, L. F. S., **Comportamento mecânico do aço AISI 4340 revestido com WC-CrC-Ni; WC-10Ni; Ni-20Cr; Ni-Cr-B-Si-Fe; Cr₃C₂-NiCr pelo processo HVOF**. 2012. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Materiais, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

WANG, et al., Microstructure of electroplated hard chromium coatings after plasma nitrocarburizing. **Surface & Coatings Technology**. v. 190. p. 151-154, Jan. 2005.

WOLF, G., HALWAX, E., KRONBERGER, H. Effect of Current Density and Temperature on the Morphology of Electrodeposited Chromium. **Metal Finishing**. v. 108, p. 19-27, Jan. 2010.

WOOD, R. J. K., Tribo-corrosion of coatings: a review. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 40. p. 5502-5521. Ago. 2007.