

DÉBORA JIMENEZ MORILLAS

**APLICAÇÃO DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA PARA AVALIAÇÃO DE
DESCONTINUIDADES EM REVESTIMENTOS DE CROMO DURO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2005

Com muito amor dedico esta dissertação
a meus pais Pépe (em memória) e
Carmen e ao meu marido Demis.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela oportunidade da realização deste trabalho e pela força que me deu durante esses dois anos. Também agradeço aos meus pais por seus esforços incansáveis sempre preocupados com a minha felicidade, pelos momentos de incentivo para prosseguir e por tudo que já fizeram por mim. Sou infinitamente grata a vocês.

Gostaria de agradecer todas as pessoas que conheci ao longo do curso, pois todos contribuíram para o desenvolvimento deste projeto e para o meu crescimento pessoal e profissional.

Apresento, então os meus agradecimentos:

- ao meu orientador, Prof. Haroldo de Araújo Ponte, pela oportunidade para realização deste trabalho.
- ao meu companheiro e marido Demis pela sua paciência, compreensão nos momentos quando precisava me dedicar ao trabalho, por seu incentivo nos momentos difíceis e pela sua dedicação.
- a todos os amigos do Grupo – Adalberto, Ana Carolina, Bibiana, Carina, Cláudia, Danusa, Eduardo, Emerson, Lígia, Marisa, Maul, Nice, Sandra, Prof. Seva, Sílvia e Viviane pela amizade de todos e pelas lições de vida que cada um deixou de si durante esse tempo de convivência.
- ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão - LESC os quais disponibilizaram de equipamentos necessários para a execução do projeto.

- ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE), incluindo professores, funcionários e ao apoio financeiro da CAPES através da concessão da bolsa de mestrado.
- ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV da Universidade Federal do Paraná, pela execução das análises de imagens.
- a Empresa TecnoPlating - Manutenção de Máquinas Industriais LTDA, por permitir utilizar as instalações desta para a realização dos corpos de prova.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE EQUAÇÕES	xix
LISTA DE REAÇÕES	xx
LISTA DE SIGLAS.....	xxi
LISTA DE SÍMBOLOS	xxiii
RESUMO	xxv
ABSTRACT.....	xxvi
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1 DEFINIÇÕES	5
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO	7
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	8
2. MEDIDAS DE POROSIDADE NAS CAMADAS	10
2.1 MÉTODOS NÃO-ELETROQUÍMICOS	10
2.1.1 Métodos para Testar Porosidade em Vários Ambientes Agressivos	10
3. MÉTODOS ELETROQUÍMICOS	29
3.1 MEDIDAS DE DESCONTINUIDADES EM FILMES FINOS	29
3.2 DETERMINAÇÃO DE POROSIDADE EM OUTROS REVESTIMENTOS.....	32
3.3 TÉCNICA DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA (DAV).....	35
4. REVESTIMENTO COM CROMO	42
4.1 PROPRIEDADES DO CROMO	52
4.1.1 Resistência ao Desgaste	52
4.1.2 Resistência à Corrosão	53
4.1.3 Resistência ao Risco.....	54
4.1.4 Condutibilidade Elétrica	55
4.1.5 Camada Repelente	55
4.2 DEPÓSITO ELETROLÍTICO DE CROMO DURO	56
4.3 BANHO DE ÁCIDO CRÔMICO.....	58
4.3.1 Reações Básicas	59
5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO CROMO EM MEIO AQUOSO	62
5.1 Diagrama de Pourbaix	62

6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO EM MEIO NEUTRO À LEVEMENTE ALCALINO	68
7. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM MEIO ALCALINO	75
7.1 MODELO DE RESISTÊNCIA DA CAMADA DE FILME PASSIVANTE	77
7.2 DIAGRAMA DE POURBAIX DO FERRO	83
8. MATERIAIS E MÉTODOS	86
8.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	86
8.2 CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO	87
8.2.1 Eletrodo de Aço Carbono 1020	87
8.2.2 Eletrodo de Aço Carbono 1020 Revestido com Cromo Duro	88
8.2.3 Posicionamento dos Pontos de Análise	89
8.3 ELETRODOS AUXILIARES	90
8.4 MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS	90
8.4.1 Equipamentos	91
8.4.2 Célula Eletroquímica de Eletrodo Plano	92
9. RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
9.1 DETERMINAÇÃO DA SOLUÇÃO DE PASSIVAÇÃO	95
9.2 CÁLCULO DA ESPESSURA DO REVESTIMENTO	96
9.3 VELOCIDADE DE VARREDURA IDEAL PARA O PROCESSO DE PASSIVAÇÃO	98
9.4 ANÁLISE VOLTAMÉTRICA DOS REVESTIMENTOS DE CROMO	104
9.5 CURVAS DE POROSIDADE PARA DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTES	108
9.5.1 Curvas de Passivação para Diferentes Densidades de Correntes	109
9.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	122
10. CONCLUSÕES	131
11. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	134
REFERÊNCIAS	136
APÊNDICE	143

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA NÃO-COINCIDÊNCIA DE DESCONTINUIDADES PRESENTES EM CAMADAS DIFERENTES (PANOSSIAN, 1997).	3
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIFERENTES TIPOS DE POROS E TRINCAS. TIPO 1: PORO/TRINCA PASSANTE, TIPO 2: PORO/TRINCA ABERTO E NÃO-PASSANTE, TIPO 3: PORO/TRINCA FECHADO E RESTRITO INTEIRAMENTE NO REVESTIMENTO, TIPO 4: PORO/TRINCA FECHADO E CONTÍGUO AO SUBSTRATO, TIPO 5: PORO/TRINCA FECHADO E PENETRANTE NO SUBSTRATO (JELINEK, 1997).	5
FIGURA 3 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS DENSIDADES DE CARGAS NOMINAIS DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL. POTENCIAL DEPOSIÇÃO – 895 mV (MAUL, 2001).	37
FIGURA 4 – VARIAÇÃO DA POROSIDADE VERSUS DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO PARA VÁRIOS POTENCIAIS DIFERENTES (MAUL, 2001).	38
FIGURA 5 - VOLTAMETRIAS PARA O PROCESSO DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE E CROMO, $VV= 40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, KOH 1 M.....	40
FIGURA 6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DAS CAMADAS DE CROMO (a) SEM-TRINCAS (b) CROMO DURO E (c) DÚPLEX.....	47
FIGURA 7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CAMADA DE CROMO ELETRODEPOSITADA LIVRE DE TRINCAS	48
FIGURA 8 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CAMADA DE CROMO DURO ELETRODEPOSITADA (SOHI et al., 2003).....	48
FIGURA 9 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CAMADA DE CROMO DÚPLEX (SOHI et al., 2003).....	49
FIGURA 10 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA SECÇÃO TRANSVERSAL DA CAMADA DE CROMO DÚPLEX (SOHI et al., 2003).....	49
FIGURA 11 – VISÃO ESQUEMÁTICA DO STATOR-ROTOR COM 4 m DE COMPRIMENTO E 8 in DE DIÂMETRO (COBO et al., 1999).	50
FIGURA 12 – PARTE DO ROTOR QUE MOSTRA A CAMADA DE CROMO DESPRENDIDA DO SUBSTRATO FORMANDO VALES (COBO et al., 1999).	51
FIGURA 13 – SECÇÃO TRANSVERSAL DO ROTOR (COBO et al., 1999).	51

FIGURA 14 – EFEITO DA TEMPERATURA COM A QUAL SE EFETUA O REVESTIMENTO DE CROMO ELETROLITICAMENTE (SILMAN, 1955).....	53
FIGURA 15 – CONDIÇÕES DE OPERAÇÕES PARA REVESTIMENTOS DE CROMO DURO E DECORATIVO (GRAY, 1953).	57
FIGURA 16 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POURBAIX PARA O SISTEMA CROMO-ÁGUA, A 25 °C. CONSIDERANDO $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$, SOLUÇÃO ISENTA DE CLORETO (POURBAIX, 1974).....	62
FIGURA 17 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POURBAIX PARA O SISTEMA CROMO-ÁGUA, À 25 °C. CONSIDERANDO Cr_2O_3 , SOLUÇÃO ISENTA DE CLORETO (POURBAIX, 1974).....	64
FIGURA 18 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POURBAIX PARA O SISTEMA CROMO-ÁGUA, À 25 °C. CONSIDERANDO $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ E Cr_2O_3 SOLUÇÕES ISENTAS DE CLORETOS (POURBAIX, 1974).	66
FIGURA 19 - VOLTAMETRIA DO FERRO EM SOLUÇÃO TAMPÃO DE CARBONATO/BICARBONATO, $V= 25 \text{ mV/s}$ COM OS POTENCIAIS MEDIDOS EM RELAÇÃO AO ENH (ELETRODO NORMAL DE HIDROGÊNIO).....	68
FIGURA 20 - CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O FERRO EXIBINDO COMPORTAMENTO PASSIVO (MACDOUGALL e GRAHAM, 1995).	73
FIGURA 21 – VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DO FERRO, POTENCIAL (mV vs SCE) x CORRENTE (mA), EM SOLUÇÃO 1M KOH: (a) 5 mVs^{-1} ; (b) 10 mVs^{-1} ; (c) 100 mVs^{-1} ; (d) 200 mVs^{-1} (SARASOLA et al., 1988).	76
FIGURA 22 - CURVAS OBTIDAS A PARTIR DE VALORES IDEAIS PARA K E b, 4 CICLOS PARA DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA (VV): 3, 5, 10, 20, 50, 100 E 200 mV/s. POTENCIAL (mV vs SCE) x CORRENTE (mA), (a) EXPERIMENTAL E (b) SIMULADO (SARASOLA et al., 1988).	80
FIGURA 23 - VARIAÇÃO DE $Q - Q_{\text{cap}}$ VERSUS VELOCIDADE DE VARREDURA.....	82
FIGURA 24 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO, POTENCIAL X pH PARA O SISTEMA FERRO – ÁGUA A 25 °C (CONSIDERANDO COMO SUBSTÂNCIAS SÓLIDAS APENAS Fe, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ E $\text{Fe}(\text{OH})_3$) (POURBAIX, 1974).	83
FIGURA 25 - POSICIONAMENTO DOS PONTOS NO ELETRODO DE TRABALHO QUE FICARAM EXPOSTOS Á SOLUÇÃO ELETROLÍTICA KOH 1 M, $T= 25 \text{ °C}$	89
FIGURA 26 – FOTO DA CÉLULA DE ELETRODO PLANO.	92
FIGURA 27 – VISÃO GERAL DA BANCADA DE TESTES ELETROQUÍMICOS. DA DIREITA PARA ESQUERDA: CÉLULA DE ELETRODO PLANO, POTENCIOSTATO E	

MICROCOMPUTADOR.....	93
FIGURA 28 – VOLTAMETRIAS PARA O PROCESSO DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE CROMO E AÇO, $VV= 40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, KOH 1 M.....	95
FIGURA 29 – 1º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO CARBONO EM KOH (1M), A DISTINTAS VELOCIDADES DE VARREDURA ($T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	98
FIGURA 30 – 2º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO CARBONO EM KOH (1M), A DISTINTAS VELOCIDADES DE VARREDURA ($T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	99
FIGURA 31 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO VERSUS VELOCIDADE DE VARREDURA. ELETRODO CÚBICO DE AÇO CARBONO, SOLUÇÃO DE PASSIVAÇÃO KOH (1M), 2º CICLO.	100
FIGURA 32 – 4º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO CARBONO EM KOH (1M), A DISTINTAS VELOCIDADES DE VARREDURA ($T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	101
FIGURA 33 - 4º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO CARBONO EM KOH (1M), A DISTINTAS VELOCIDADES DE VARREDURA ($T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	102
FIGURA 34 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO VERSUS VELOCIDADE DE VARREDURA. ELETRODO CÚBICO DE AÇO CARBONO, SOLUÇÃO DE PASSIVAÇÃO KOH (1M), 4º CICLO.	103
FIGURA 35 – 2º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $i_{\text{dep}}= 10,85\text{E-}02 \text{ A/cm}^2$. SOLUÇÃO: KOH (1M), $VV= 40 \text{ mV/s}$ A $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$. POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA DE 15 MICRAS.	104
FIGURA 36 - 2º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $i_{\text{dep}}= 6,20\text{E-}02 \text{ A/cm}^2$. SOLUÇÃO: KOH (1M), $VV= 40 \text{ mV/s}$ A $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$. POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA DE 15 MICRAS.	105
FIGURA 37 - 2º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $i_{\text{dep}}= 3,10\text{E-}02 \text{ A/cm}^2$. SOLUÇÃO: KOH (1M), $VV= 40 \text{ mV/s}$ A $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$. POLIMENTO MECÂNICO NUM REBOLO DE 150 E 250.	105
FIGURA 38 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10\text{E-}02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$	109

FIGURA 39 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$	110
FIGURA 40 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$	110
FIGURA 41 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$	111
FIGURA 42 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$	111
FIGURA 43 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$	112
FIGURA 44 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$	112
FIGURA 45 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$	113
FIGURA 46 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$	113
FIGURA 47 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$	114
FIGURA 48 – POROSIDADE VERSUS DENSIDADE DE CARGA DEPOSIÇÃO DO CROMO. SOLUÇÃO: KOH (1M), $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $VV= 40 \text{ mV/s}$. DENSIDADES DE CORRENTES: $3,10E-02$, $4,65E-02$ e $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$ PARA $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$	118
FIGURA 49 – POROSIDADE VERSUS DENSIDADE DE CARGA DEPOSIÇÃO DO CROMO. SOLUÇÃO: KOH (1M), $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $VV= 40 \text{ mV/s}$. DENSIDADE DE CORRENTE: $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$	120
FIGURA 50 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS	

OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 10 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR.	122
Aumento (1000x) Aumento (4000x) FIGURA 51 –	
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 10 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR	123
FIGURA 52 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 08 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR	124
FIGURA 53 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 06 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR	125
FIGURA 54 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 08 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR	125
FIGURA 55 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 06 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR	126
FIGURA 56 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 04 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR	127
FIGURA 57 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 10 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR	127
FIGURA 58 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 06 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR	128
FIGURA 59 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 04 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR	128
FIGURA 60 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 02 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA DE PERFIL	129

FIGURA 61 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 06 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA DE PERFIL	129
FIGURA 62 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.....	143
FIGURA 63 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.....	143
FIGURA 64 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.....	144
FIGURA 65 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.....	144
FIGURA 66 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.....	145
FIGURA 67 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.....	145
FIGURA 68 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.....	146
FIGURA 69 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.....	146
FIGURA 70 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.....	147
FIGURA 71 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.....	147
FIGURA 72 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM	

CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.....	148
FIGURA 73 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.....	148
FIGURA 74 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.....	149
FIGURA 75 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.....	149
FIGURA 76 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.....	150
FIGURA 77 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.....	150
FIGURA 78 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.....	151
FIGURA 79 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.....	151
FIGURA 80 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.....	152
FIGURA 81 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.....	152
FIGURA 82 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.....	153

FIGURA 83 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.....	153
FIGURA 84 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.....	154
FIGURA 85 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.....	154
FIGURA 86 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.....	155
FIGURA 87 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.....	155
FIGURA 88 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.....	156
FIGURA 89 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.....	156
FIGURA 90 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.....	157
FIGURA 91 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.....	157
FIGURA 92 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.....	158
FIGURA 93 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.....	158
FIGURA 94 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM	

CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.....	159
FIGURA 95 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.....	159
FIGURA 96 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.....	160
FIGURA 97 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.....	160
FIGURA 98 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.....	161
FIGURA 99 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.....	161
FIGURA 100 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.....	162
FIGURA 101 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.....	162
FIGURA 102 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.....	163
FIGURA 103 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.....	163
FIGURA 104 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.....	164

FIGURA 105 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.....	164
FIGURA 106 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.....	165
FIGURA 107 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.....	165
FIGURA 108 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.....	166
FIGURA 109 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.....	166
FIGURA 110 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.....	167
FIGURA 111 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.....	167

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - APLICAÇÕES DE SOLUÇÕES QUE SÃO UTILIZADAS PARA DETERMINADOS REVESTIMENTOS METÁLICOS E SUBSTRATOS.	20
TABELA 2 - SOLUÇÕES REVELADORAS PARA IDENTIFICAÇÃO DOS POROS	21
TABELA 3 - SOLUÇÕES UTILIZADAS EM MEIO GELATINOSO	22
TABELA 4 - ENSAIOS DE POROSIDADE RECOMENDADOS PARA DIFERENTES COMBINAÇÕES DE SUBSTRATOS E REVESTIMENTOS. CROMO/NÍQUEL, UMA CAMADA DE CROMO SOBRE A CAMADA DE NÍQUEL A QUAL ESTÁ SOBRE UM SUBSTRATO QUALQUER (LEISNER e BENZON,1997).....	23
TABELA 5 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PARA DIFERENTES CAMADAS DE CROMO ELETRODEPOSITADAS.	46
TABELA 6 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO SUBSTRATO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ CORRESPONDENTE AS FIGURAS 62 A 66 (ver Apêndice).....	115
TABELA 7 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO SUBSTRATO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ CORRESPONDENTE AS FIGURAS 67 A 71(ver Apêndice).....	115
TABELA 8 - DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO SUBSTRATO REVESTIDO COM CROMO PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ CORRESPONDENTE AS FIGURAS 72 A 76 (ver Apêndice).....	115
TABELA 9 - DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO SUBSTRATO REVESTIDO COM CROMO PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ CORRESPONDENTE AS FIGURAS 82 A 86 (ver Apêndice).....	116
TABELA 10 – DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, MASSA TEÓRICA E MASSA PRÁTICA. DENSIDADE DE CORRENTE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ E } 45 \text{ }^\circ\text{C}$	116
TABELA 11 – DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, MASSA TEÓRICA E MASSA PRÁTICA. DENSIDADE DE CORRENTE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ E } 45 \text{ }^\circ\text{C}$	116
TABELA 12 – DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, MASSA TEÓRICA E MASSA PRÁTICA . DENSIDADE DE CORRENTE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ E } 45 \text{ }^\circ\text{C}$	117
TABELA 13 – DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, MASSA TEÓRICA E MASSA PRÁTICA. DENSIDADE DE CORRENTE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ E } 45 \text{ }^\circ\text{C}$	117

TABELA 14 – DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, MASSA TEÓRICA E MASSA PRÁTICA. DENSIDADE DE CORRENTE 9,30E-02 A/cm ² , T= 55 E 45 °C.....	117
TABELA 15 – REGRESSÃO EXPONENCIAL DAS CURVAS DE POROSIDADES PARA DENSIDADES DE CORRENTES: 3,10E-02, 4,65E-02 E 6,20E-02 A/cm ² PARA T= 55 °C.	119
TABELA 16 – REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE POROSIDADE PARA DENSIDADE DE CORRENTE: 3,10E-02 A/cm ² E T= 45 °C.....	120

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1.....	35
EQUAÇÃO 2.....	38
EQUAÇÃO 3.....	69
EQUAÇÃO 4.....	77
EQUAÇÃO 5.....	78
EQUAÇÃO 6	78
EQUAÇÃO 7	78
EQUAÇÃO 8	78
EQUAÇÃO 9	79
EQUAÇÃO 10.....	79
EQUAÇÃO 11	79
EQUAÇÃO 12	79
EQUAÇÃO 13	80
EQUAÇÃO 14	80
EQUAÇÃO 15	80
EQUAÇÃO 16	81
EQUAÇÃO 17	96
EQUAÇÃO 18	97
EQUAÇÃO 19	117
EQUAÇÃO 20	119
EQUAÇÃO 21	119
EQUAÇÃO 22	119
EQUAÇÃO 23	120
EQUAÇÃO 24	131
EQUAÇÃO 25	131
EQUAÇÃO 26	131
EQUAÇÃO 27	131

LISTA DE REAÇÕES

REAÇÃO 1	58
REAÇÃO 2	58
REAÇÃO 3	58
REAÇÃO 4	59
REAÇÃO 5	59
REAÇÃO 6	59
REAÇÃO 7	60
REAÇÃO 8	60
REAÇÃO 9	60
REAÇÃO 10.....	60
REAÇÃO 11	60
REAÇÃO 12	60
REAÇÃO 13	69
REAÇÃO 14.....	70
REAÇÃO 15.....	72
REAÇÃO 16.....	72

LISTA DE SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	- Medidas Cronoamperométricas
CE	- Contra-Eletrodo
CVD	- Chemical Vapor Deposition
DAV	- Dissolução Anódica Voltamétrica
DC	- Condições Deposição
EA	- Ensaio com Alizarina
EAAC	- Ensaio Anódico com Ácido Crômico
EAQ	- Ensaio com Água Quente
EC	- Ensaio de Exposição ao Campo
ECAN	- Ensaio de Corrosão com Ácido Nítrico
ECDE	- Ensaio de Corrosão com Dióxido de Enxofre
ED	- Eletrodepositado
ECE	- Ensaio de Corrosão com Enxofre
ECP	- Ensaio com Cloreto-Peróxido
ECS	- Eletrodo de Referência de Calomelano Saturado - Ensaio de Corrosão Salino
ECTC	- Ensaio de Corrosão com Tintas Corrosivas
EEC	- Ensaio de Exposição ao Campo - Ensaio de Eletrodeposição de Cobre
EEMG	- Ensaio Eletrográfico em Meio Gelatinoso
EE	- Ensaio Eletrográfico sobre Papel
EF	- Ensaio com Ferrocianeto
ENH	- Eletrodo Normal de Hidrogênio
EP	- Eletropolido
ESSA	- Ensaio de Salt-Spray Ácido
ESSAC	- Ensaio de Salt-Spray Acelerado com Cobre
ESSN	- Ensaio de Salt-Spray Neutro
ETA	- Ensaio de Tiocianato de Amônio
LESC	- Laboratório de Eletroquímica de Superfície e Corrosão
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura

MO	- Microscopia Ótica
MP	- Mecanicamente Polido
PAS	- Espectroscopia de Aniquilação dos Positrons
PLTS	- Positron de Tamanho Espectroscópico
PVD	- Physical Vapor Deposition
VV	- Velocidade de Varredura, mV/s
XPS	- X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
A	- Peso atômico, g/mol - Área da amostra exposta ao eletrólito, cm ²
b	- Resistência da camada eletrolítica
C	- Dupla camada capacitiva
d	- Espessura constante da camada
E	- Potencial
e	- Espessura, cm
F	- Constante Faraday
I_{cap}	- Corrente capacitiva
i_{dep}	- Corrente de deposição, A/cm ² - Densidade de corrente
I_{pass}	- Corrente de passivação
I_{res}	- Corrente residual
i	- Intensidade de corrente
K_1 e K_2	- Taxas das reações constantes
K_e	- Condutividade específica do eletrólito
K_p	- Condutividade específica do filme
M	- Peso molecular
n	- Número de elétrons
P_o	- Resistência do sistema antes da formação do filme eletroquímico
Q_{Dep}	- Densidade de carga de deposição (C/cm ²)
Q	- Carga de deposição
Q_o	- Carga de deposição sobre toda superfície com espessura d
Q_{cons}	- Carga de consumo do processo
Q_{cap}	- Carga capacitiva
q_{pass}^0	- Carga de dissolução/passivação do substrato isento de revestimento, C/cm ²
q_{pass}	- Carga de dissolução/passivação do substrato revestido
r	- Condutividade do filme
R	- Resistência total do sistema

S	- Superfície do eletrodo
t	- Tempo, s
T	- Temperatura
v	- Velocidade de varredura
z	- Valência
θ	- Grau de cobertura
	- porosidade
ρ	- Massa volumétrica do componente de passivação
	- Densidade, g/cm ³

RESUMO

O cromo é utilizado como revestimento quando se deseja associar resistência à corrosão e diminuir as taxas de desgaste. A aplicação de cromo duro como revestimento tem como objetivo aumentar a vida útil de peças devido o elevado custo dos componentes de reposição e têm vantagens de recuperar peças com igual ou mais vida que as novas. A eletrodeposição do cromo duro envolve a deposição de uma camada espessa de cromo diretamente sobre o substrato. O objetivo deste trabalho é o estudo da influência das condições de processo de eletrodeposição de cromo duro sobre o aço e sua correlação com as descontinuidades (poros e trincas passantes) do revestimento. Portanto, foi utilizada a técnica eletroquímica de dissolução anódica voltamétrica para avaliar a influência da variação da densidade de corrente, da carga de deposição e da temperatura no nível de trincamento para então correlacionar estes parâmetros ao nível de descontinuidades (porosidade) dos revestimentos. O eletrólito usado para polarização voltamétrica foi uma solução 1 M de hidróxido de potássio (KOH). A técnica consiste na comparação entre as densidades de cargas obtidas no processo de passivação do substrato isento de revestimento e as densidades de cargas envolvidas no processo de passivação do substrato revestido. Os resultados mostraram que a técnica (DAV) utilizada é viável para a determinação de descontinuidades em revestimentos de cromo duro, esta também possibilita a obtenção de revestimentos com porosidade controlada uma vez que se defina uma relação entre densidade de carga de deposição e porosidade. A técnica não requer nenhum procedimento sofisticado na determinação da porosidade e o tempo utilizado para realização das voltametrias é pequeno quando comparado com outras técnicas utilizadas.

Palavras-chave: Porosidade superficial, descontinuidades, revestimentos metálicos, dissolução anódica voltamétrica, cromo duro.

ABSTRACT

Chromium has been used as coating when one wants to associate resistance to both erosion and wear phenomena. Application of hard chromium coatings has as objective of increasing the useful lifetime components, thus reducing replacement costs and recovering pieces with equal or higher lifetime as the new ones. The electrodeposition of hard chromium coatings involves the deposition of a thick chromium layer directly on the substrate. The objective of this work is to study the influence of the electrodeposition conditions of hard chromium over a steel substrate and their correlation with the coating discontinuities (pores and cracks). Therefore, the electrochemical technique of Voltammetric Anodic Dissolution (VAD) was used in order to evaluate the influence of the variation of current density, deposition charge and temperature, on the discontinuities level (porosity) of the coatings. The electrolyte used for voltammetric polarization was a 1 M potassium hydroxide solution (KOH). The VAD technique consists on the comparison between the charge densities obtained in the passivation process of the bare substrate (without coating) and the one involved in the passivation process of the covered substrate (with coating). The result showed that the technique (VAD) used it is viable for the discontinuities determination in coatings of hard chromium. This also makes possible the obtaining of coatings with controlled porosity once a relationship is defined between density of deposition charge and porosity. The technique doesn't request any sophisticated procedure for the determination of the porosity level. Moreover the time used for accomplishment of the VAD is small when compared with other used techniques.

Keywords: Superficial porosity, discontinuities, metallic coatings, voltammetric anodic dissolution, hard chromium.

CAPÍTULO 1
- INTRODUÇÃO -

1. INTRODUÇÃO

A aplicação de cromo duro como revestimento tem a necessidade de aumentar a vida útil de peças devido o elevado custo dos componentes de reposição e têm vantagens de recuperar peças com igual ou mais vida que as novas. O cromo é utilizado como revestimento quando se deseja associar resistência à corrosão e diminuir as taxas de desgaste (PAREDES, 2000; PANOSSIAN, 1997).

O cromo duro depositado galvanicamente apresenta elevada dureza superficial, a qual pode favorecer origem de trincas, e estas podem comprometer o revestimento devido à degradação superficial. Por este motivo propõe-se neste trabalho a utilização de uma técnica eletroquímica que determine discontinuidades e avalie o comportamento deste revestimento.

Revestimentos do tipo barreira, como no caso do cromo, quando aplicados sobre a superfície metálica, tendem a isolar a superfície do meio corrosivo. Em virtude da porosidade/ou descontinuidade do revestimento, depois de algum tempo o eletrólito chegará à superfície metálica e iniciará um processo corrosivo. Desta forma, falhas nos revestimentos do tipo barreira dá-se sempre por corrosão na interface com o substrato.

É importante ressaltar que para qualquer tipo de revestimento, a resistência à corrosão tem o significado de ausência de corrosão no substrato. No caso dos revestimentos nobres (do tipo barreira), este propósito é alcançado tanto através da minimização das descontinuidades capazes de expor o substrato

(porosidade), como pela modificação do comportamento frente à corrosão dos revestimentos múltiplos (ver Figura 1) (PANOSSIAN, 1997).

A diminuição da porosidade pode ser alcançada através de (ver Figura 1):

- aumento da espessura da camada do revestimento;
- utilização de camadas múltiplas, onde a diminuição das descontinuidades é obtida devido ao fato de ser baixa a probabilidade de poros de camadas distintas coincidirem (PANOSSIAN, 1997).

A Figura 1 mostra camadas com espessuras diferentes de revestimento nas quais estão representadas as descontinuidades.

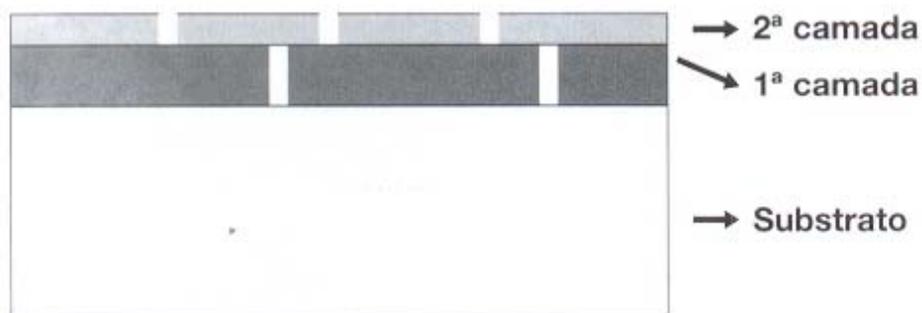


FIGURA 1- ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA NÃO-COINCIDÊNCIA DE DESCONTINUIDADES PRESENTES EM CAMADAS DIFERENTES (PANOSSIAN, 1997).

O conhecimento da porosidade de uma camada metálica depositada tem grande importância tanto do ponto de vista teórico quanto prático. Esta importância tem relação direta com o possível ataque de agentes corrosivos, já que é nos poros/descontinuidades da camada depositada que começa o ataque, podendo comprometer a eficiência da camada (JULVE, 1986, LEISNER e BENZON, 1997).

O teste de porosidade expressa o número de poros em uma camada ou área de substrato exposta. A função do teste de porosidade é examinar a qualidade da camada aplicada e determinar qualitativamente ou quantitativamente a porosidade (LEISNER e BENZON, 1997).

Para manter um produto de alta qualidade durante certo tempo de uso é importante que o substrato seja perfeitamente isolado pela camada depositada. Se a camada é mais nobre (catódica) que o substrato, no caso de haver falhas, existe uma relação desfavorável de área entre o ânodo-cátodo que causará ataques localizados no substrato. A camada pode se desprender do substrato devido à formação de produtos de corrosão volumosos debaixo da camada (LEISNER e BENZON, 1997).

Por outro lado, se a camada é menos nobre então esta poderá agir como uma camada de sacrifício protegendo o substrato, mas os poros crescerão e a camada será destruída eventualmente (LEISNER e BENZON, 1997).

A vantagem para evitar ou pelo menos reduzir o nível de porosidade em camadas é considerar a origem dos poros. O próprio substrato pode conter a fonte de porosidade, por exemplo, se têm inclusões não-metálicas como carbeto ou escórias (LEISNER e BENZON, 1997).

Dependendo do processo de deposição a inclusão pode ser isolada, mas freqüentemente um poro permanece. O mesmo pode acontecer com um pré-tratamento insuficiente que deixa áreas das superfícies sujas de óleo ou filmes de óxidos. Poros também podem ser causados por mudanças topográficas da superfície resultante de um pré-tratamento mecânico muito agressivo.

Finalmente, porosidade pode acontecer como consequência da natureza da camada depositada (LEISNER e BENZON, 1997).

1.1 DEFINIÇÕES

A porosidade consiste em cavidades isoladas e de poros interconectados ou passantes (ver Figura 2), afetando diretamente propriedades físicas tais como a condutividade elétrica e térmica, diminuindo a coesão das camadas e sua aderência ao substrato. Além disso, a porosidade contínua e passante ao substrato é indesejável em revestimentos que visam à proteção contra a corrosão.

A Figura 2 mostra uma representação esquemática de diferentes tipos de poros e trincas.

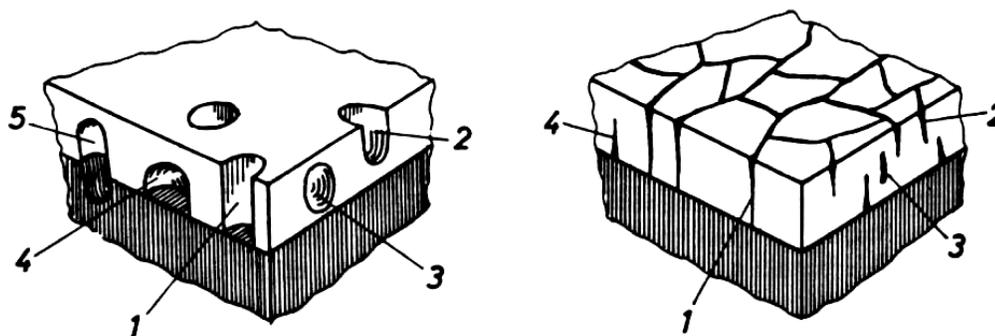


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIFERENTES TIPOS DE POROS E TRINCAS. TIPO 1: PORO/TRINCA PASSANTE, TIPO 2: PORO/TRINCA ABERTO E NÃO-PASSANTE, TIPO 3: PORO/TRINCA FECHADO E RESTRITO INTEIRAMENTE NO REVESTIMENTO, TIPO 4: PORO/TRINCA FECHADO E CONTÍGUO AO SUBSTRATO, TIPO 5: PORO/TRINCA FECHADO E PENETRANTE NO SUBSTRATO (JELINEK, 1997).

Poros e trincas em revestimentos metálicos são interrupções restritas e localizadas no material do revestimento podendo ser definidos como (JELINEK, 1997):

- Poros: defeitos com expansão predominantemente em três dimensões, a qual não é preenchida com materiais sólidos ou líquidos.

- Trincas: defeitos com expansão predominantemente em uma dimensão.

São classificados como:

- Poros e trincas passantes: atravessam todo o revestimento, desde a superfície até o substrato.

- Poros e trincas não-passantes: não atravessam todo o revestimento, podendo ocorrer de duas formas diferentes:

- Aberto não-passante: é aberto para a superfície do revestimento, mas não alcança o substrato.

- Fechado: não possui abertura para a superfície do revestimento, estão restritos totalmente no material do revestimento ou no substrato (JELINEK, 1997).

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

A pesquisa desenvolvida neste trabalho tem como objetivo o estudo da influência das condições de processo de eletrodeposição de cromo duro sobre o aço e sua correlação com as discontinuidades (poros e trincas passantes) do revestimento. Para tanto, será utilizada a técnica de Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV), que possibilita detectar poros e trincas passantes de dimensões da ordem de microns, bem como fornecer dados quantitativos sobre o nível de porosidade possibilitando uma avaliação mais precisa acerca de discontinuidades nos revestimentos de cromo.

A partir da técnica DAV pretende-se avaliar a influência da variação da densidade de corrente, da carga de deposição e da temperatura no nível de trincamento para então correlacionar estes parâmetros ao nível de discontinuidades (porosidade) dos revestimentos.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação será estruturada da seguinte maneira:

Capítulo 2 – Técnicas Não - Eletroquímicas

Capítulo 3 – Técnicas Eletroquímicas

Capítulo 4 – Revestimentos de Cromo Duro

Capítulo 5 – Comportamento Eletroquímico do Cromo

Capítulo 6 – Comportamento Eletroquímico do Aço em Meio Neutro à
Levemente Alcalino

Capítulo 7 – Comportamento Eletroquímico do Ferro em Meio Alcalino

Capítulo 8 - Materiais e Métodos

Capítulo 9 – Resultados e Discussão

Capítulo 10 – Conclusões

Capítulo 11 - Sugestões

CAPÍTULO 2
- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -
(TÉCNICAS NÃO-ELETROQUÍMICAS)

2. MEDIDAS DE POROSIDADE NAS CAMADAS

2.1 MÉTODOS NÃO-ELETROQUÍMICOS

As primeiras técnicas a serem utilizadas para determinar porosidade em revestimentos metálicos foram as não-eletroquímicas, ou seja, técnicas químicas onde amostras são submetidas a banhos ou ambientes agressivos onde são determinados poros de forma qualitativa. Normalmente são testes destrutivos (LEISNER e BENZON, 1997).

Estas técnicas dão um conhecimento exato sobre o estado dos revestimentos, que podem ser utilizados como métodos que predizem a corrosão naqueles e do metal-base (JULVE, 1986).

As técnicas apresentadas a seguir mostram suas condições de trabalho e para análise de quais revestimentos foram mais apropriadas.

2.1.1 Métodos para Testar Porosidade em Vários Ambientes Agressivos

- **Ensaio de salt - spray neutro (ESSN)**

Neste ensaio, utiliza-se uma solução de NaCl (cloreto de sódio) 50 g/L com pH neutro e temperatura de 35 °C. São avaliados número e distribuição de poros quando as amostras são expostas durante um tempo de 2 a 1000 horas (LEISNER e BENZON, 1997; SHOME e EVANS, 1951; VASANTHA et al., 1999). O ensaio é recomendado para muitas combinações de substratos e camadas protetoras (LEISNER e BENZON, 1997).

Este ensaio pode ser aplicado para determinar porosidade em camadas de

níquel electroless conforme a ISO 9227 – 1990 (E), foi considerada a influência da rugosidade do substrato e a espessura da camada (WADSWORTH et al., 1997). Durante os experimentos WADSWORTH et al., (1997) chegaram à conclusão que a porosidade diminui com a diminuição da rugosidade e com o aumento da espessura da camada (WADSWORTH et al, 1997).

Embora este ensaio seja usado pelas indústrias os trabalhos feitos por WADSWORTH et al., (1997) mostraram que o produto de corrosão formado está baseado na observação visual no início e no término do ensaio, não permitindo obter resultados quantitativos devido a sua difícil interpretação (WADSWORTH et al.,1997).

- **Ensaio de salt - spray ácido (ESSA)**

Este ensaio é semelhante ao teste (ESSN), a única diferença é que o pH da solução é ajustado entre 3,1 a 3,3 com CH_3COOH (ácido acético). O ensaio é recomendado particularmente para camadas decorativas de cromo/níquel ou cromo/níquel/cobre, mas também é satisfatório para outras camadas de alumínio anodizado (LEISNER e BENZON, 1997).

Ao término do ensaio as amostras são secadas e presença de poros é revelada através de manchas enegrecidas. A desvantagem desta técnica é a falta de reprodutibilidade e a difícil interpretação dos resultados quantitativos, que pode ser devido aos poros mascarados pelos produtos de corrosão (KEER et al., 1996).

- **Ensaio de corrosão salina (ECS)**

Neste ensaio é usada uma solução similar à água do mar que é borrifada diretamente nas amostras, onde deixam gotículas definidas claramente na superfície. As amostras são colocadas em uma câmara com umidade relativa entre 85 – 95 % e com temperatura controlada. São em seguida expostas a estas condições por um período que pode variar de 2 a 1000 horas. O ensaio é satisfatório para detectar poros nas camadas catódicas (mais nobres) das camadas do substrato e testar camadas de conversão de cromato e fosfato (LEISNER e BENZON, 1997).

- **Ensaio de salt-spray acelerado com cobre (ESSAC)**

O ensaio é semelhante ao teste (ESSA), mas é adicionado 0,2 g/L de CuCl_2 (cloreto cuproso) à solução com a finalidade de aumentar a corrosão nas amostras. O ensaio é recomendado para camadas de cromo/níquel/cobre e alumínio anodizado (LEISNER e BENZON, 1997).

- **Ensaio de corrosão com tintas corrosivas (ECTC)**

Ensaio conhecido como corrodokote. As amostras são recobertas com uma lama corrosiva contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de cobre), FeCl_3 (cloreto férrico) e NH_4Cl (cloreto de amônio). Em seguida são colocadas em uma câmara com umidade relativa, que varia entre 80-90 %, a temperatura de 38 °C durante 16 horas. Este período é o tempo de um ciclo e, caso seja necessário mais ciclos, as

amostras são limpas e a lama reaplicada. Este ensaio é recomendado para análise de camadas de cromo/níquel (LEISNER e BENZON, 1997).

KERR et al., (1996) usaram uma solução composta por 0,035 g nitrato de cobre, 0,165 g cloreto férrico e 1 g de cloreto de amônio dissolvido em 50 cm³ de água ionizada na qual é adicionada 30 g de caulim. A pasta resultante é aplicada com um espalhador de 100 µm sobre as amostras assegurando filmes uniformes. Estes foram secos durante 60 min. a 25 °C e a umidade relativa menor que 50 %, as amostras foram transferidas para uma câmara úmida não-condensante durante 20 horas com temperatura de 36-39 °C.

Quando KERR et al., (1996) realizaram ensaios em camadas de níquel sobre substrato de ferro não conseguiram reproduzir mesmos resultados para duas amostras semelhantes, os resultados foram amplamente discrepantes. Estes resultados indicam que o teste de corrodkote não é satisfatório para a análise de porosidade em camadas de níquel sobre o aço.

Os íons de cloreto nos ensaios de corrodkote e SO₂ (dióxido de enxofre) atacam o substrato e se estendem nas camadas de revestimento, expondo os poros mascarados das camadas e aumentando a exposição do substrato (KERR et al., 1996).

- **Ensaio de corrosão com SO₂ (dióxido de enxofre) (ECDE)**

O ensaio ECDE foi desenvolvido para determinar o comportamento de materiais expostos à corrosão em áreas industriais com alto nível de SO₂ (WADSWORTH et al., 1997).

O ensaio é realizado quando as amostras são colocadas em uma atmosfera de SO₂, com concentração e temperatura variando. Mas este ensaio pode ser feito de duas maneiras: com dióxido de enxofre (gás) sendo injetado diretamente na câmara ou através da reação entre H₂SO₄ (ácido sulfúrico) e Na₂S₂O₃ (tiosulfato de sódio) na câmara. A duração dos ensaios pode variar de 8 horas até vários dias e depende também da concentração do dióxido de enxofre. O ensaio não é recomendado para camadas anódicas do substrato (LEISNER e BENZON, 1997).

Quando deseja determinar porosidade em depósitos de níquel em substrato de ferro, amostras são colocadas na câmara durante 24 horas e temperatura de 25 °C para observação do desenvolvimento de poros (WADSWORTH et al., (1997) In CLARK e LEEDS, 1968). Depois da exposição, os poros são visualizados como manchas pretas/marron ou área de corrosão na superfície. Este ensaio tem apresentado grande dificuldade para interpretação dos resultados (KERR et al., 1996).

O ensaio simula um ambiente industrial, o gás dissolve-se na camada de revestimento e com a umidade forma-se o ácido sulfúrico, este ácido ataca qualquer ferro exposto formando íons de ferro solúveis. O ácido difunde-se pela camada formando sais ferrosos/férrico insolúveis, estes são muito volumosos e depressa se espalham por toda a superfície onde não tem revestimento de níquel (KERR et al., 1996).

Os resultados de porosidade apresentados por este ensaio são anormais sendo mais confiável definir porosidade como porcentagem de ferrugem (manchas coloridas) que porcentagem de porosidade (KERR et al., 1996).

WADSWORTH et al., (1997) (In CLARK e LEEDS, 1968) utilizou a técnica para determinar porosidade em camadas de ouro e platina sobre substratos de cobre, níquel ou prata. Neste ensaio uma atmosfera de SO_2 ataca o níquel e ligas de níquel. A taxa de ataque em determinadas condições é bastante lenta havendo, portanto, a necessidade de exposição do corpo de prova por períodos mais longos. Os produtos de corrosão são visualizados como pontos vermelhos de FeS (sulfeto férrico) na superfície da camada (WADSWORTH et al., 1997).

De acordo com WADSWORTH et al., (1997) (In TANG et al., 1995) não é possível distinguir a porosidade do substrato devido à existência de poucos poros na camada de níquel químico da corrosão do próprio revestimento.

WADSWORTH et al., (1997) concluíram que a porosidade em camadas de níquel químico diminui com o decréscimo da rugosidade superficial do substrato e com o aumento do revestimento. Superfícies rugosas contêm depressões onde é favorecida a formação de nódulos (WADSWORTH et al., 1997).

• Ensaio com ácido nítrico a vapor (ECAN)

No ensaio ECAN as amostras são expostas em uma câmara que contém 70% de HNO_3 (ácido nítrico). Após um período de 75 minutos, as amostras são retiradas e levadas para um forno durante 30 minutos para secarem. Quando secas, o número de poros e bolhas é contado por unidade de área. Este ensaio tem sido recomendado para análise de porosidade de camadas de ouro sobre níquel, cobre e ligas de cobre (LEISNER e BENZON, 1997).

- **Ensaio de corrosão com enxofre (ECE)**

O ensaio com ácido nítrico a vapor e enxofre é satisfatório para camadas de ouro, prata, cobre e substratos de ligas de cobre. As amostras são expostas numa câmara que contém dois reservatórios: um para água e outro para o enxofre sublimado. Aquecendo a câmara a 60 °C, em algumas horas, os poros ficam visíveis pela formação de sulfato de prata ou de cobre (LEISNER e BENZON, 1997).

Este ensaio tem melhor penetração quando comparados com as soluções de ferrocianeto, depois de 24 horas de exposição os poros aparecem com coloração marrom, resultado do produto de corrosão da camada (BARKER et al., 1998).

- **Ensaio com ferrocianeto (EF)**

Segundo WADSWORTH et al., (1997) o ensaio de ferrocianeto é um método rápido, fácil e prático para investigar porosidade nos revestimentos, pois permite dar uma indicação da qualidade das camadas e se o processo de eletrodeposição utilizado é aceitável.

Este método tem sido um dos mais sensíveis e no controle da porosidade. O inconveniente é que ele fornece uma medida qualitativa da porosidade e não quantitativa. Utiliza-se, preferencialmente, na análise de camadas de níquel, prata, cobre e ouro depositados sobre base de ferro ou cobre/latão (JULVE, 1986).

Com uma tira de papel de textura fina em uma solução aquosa contendo

50 g/L de cloreto de sódio e 50 g/L de ágar-ágar (gelatina branca secada ao ar), coloca esta tira assim preparada numa solução aquosa contendo 50 g/L de cloreto de sódio e logo, a tira úmida é colocada durante 5 minutos sobre amostra, cuja porosidade da camada deseja determinar. Em seguida o papel é imerso numa solução reveladora contendo 10 g/L de $K_3[Fe(CN)_6]$ (ferrocianeto de potássio) indicando através de pontos com coloração azul, os poros (JULVE, 1986; JIN et al., 1999).

Se o metal base é cobre ou latão os poros aparecem como pontos roxos, se é ferro ou aço os poros aparecem como pontos azuis (JULVE, 1986; JAYAKRISHNAN, 1999).

WADSWORTH et al., (1997) fizeram ensaios em revestimentos de níquel sobre substratos com diferentes rugosidades, os resultados sugeriram que o parâmetro mais importante que determina a porosidade é a rugosidade da superfície original do substrato e que a espessura da camada pode ser considerada como parâmetro secundário.

Segundo os resultados obtidos por WADSWORTH et al., (1997) em revestimentos sobre substratos polidos foram observados pequenos hummocks e depressões, mas a tendência para a formação de nódulos cresceu com o aumento da rugosidade do substrato.

- **Ensaio com água (EAQ)**

Este ensaio pode ser realizado utilizando temperaturas diferentes de água aerada. A peça a ser analisada é mergulhada em água com pH igual 4,5 a 7,0 a temperatura ambiente, sob forte aeração por um período de 4 horas, ou pode ser atacada com água aquecida a 85 °C com aeração forçada, por até 6 horas (LEISNER e BENZON, 1997; JULVE, 1986; BARKER et al., 1998). Em seguida, as amostras são secadas e os poros são observados como manchas de ferrugem ou pontos de corrosão (LEISNER e BENZON, 1997; SHOME e EVANS, 1951). A técnica é utilizada para determinar a porosidade em camadas de revestimento de níquel, prata e bronze sobre o substrato de ferro (JULVE, 1986).

- **Ensaio com alizarina (EA)**

O ensaio com alizarina é específico para substratos e ligas de alumínio. A amostra é exposta a uma solução 10 % de NaOH (hidróxido de sódio), durante alguns minutos e em seguida tratada com alizarina (1,2 dihidroxiantroquinona). Os poros podem ser visualizados através de manchas vermelhas (LEISNER e BENZON, 1997).

- **Ensaio eletrográfico sobre papel (EE)**

Métodos eletrográficos são rápidos, sensíveis e de fácil interpretação, proporcionando uma medida quantitativa da porosidade tanto superficial como

mascarada que dá uma visão aproximada do comportamento real da camada protetora (JULVE, 1986). Os produtos de corrosão são avaliados através da oxidação anódica (dissolução do metal) e estes são determinados pela adição de indicadores (BARKER et al., 1998).

Ensaio eletrográfico sobre papel

Neste ensaio, utiliza-se um eletrólito embebido em papel posicionado entre a peça a ser analisada, que atua como ânodo, e uma lâmina fina de alumínio, ou de cobre, que atua como cátodo. A peça, com revestimento metálico, precisa estar totalmente limpa e desengraxada e o papel utilizado pode ser de celofane ou papel de filtro comum. Este papel é umedecido com um eletrólito adequado durante alguns minutos separando o excesso do mesmo (JULVE, 1986).

Uma vez colocado o papel umedecido sobre a superfície da peça e sobre o papel da lâmina de alumínio ou cobre, o conjunto é prensado (entre 14 a 28 Kg/cm²) depois submetido a uma corrente elétrica de baixa intensidade de tensão (3 V e 300 mA/dm²) durante 15 segundos. Em seguida, retira-se o papel que é colocado durante alguns minutos numa solução reveladora com ânion e o cátion (metal-base) formando um precipitado complexo com coloração facilmente identificável (JULVE, 1986).

JAYAKRISHNAN et al., (1999) realizaram o ensaio em revestimentos de prata sobre níquel (5 µm) num substrato de cobre (2,5 x 7,5 x 0,03 cm), o papel filtro (Whatman 40) em tiras foram encharcados em solução (40 g/l de NaCl) teste e colocados sobre as amostras, estas foram conectadas num terminal positivo e

regulada por uma unidade de abastecimento. Uma lâmina de alumínio (2,5 x 7,5 x 0,05 cm) manteve-se pressionada por uma carga de 1 Kg a qual foi conectada ao terminal negativo, por onde certo tempo passou corrente. Em seguida, o papel filtro foi removido e imerso na solução reveladora para observar a mudança da coloração indicando porosidade na camada (JAYAKRISHNAN et al., 1999).

JAYAKRISHNAN et al., (1999) no mesmo trabalho realizaram testes de porosidade em camadas de prata com espessuras diferentes. Espessuras de até 0,7 μm foram identificadas áreas vermelhas no revestimento, ou seja, presença de poros, entre 1,5 μm a 5,0 μm teve-se menor intensidade de manchas, acima desta espessura não foi detectada nenhuma coloração que indicasse porosidade (JAYAKRISHNAN et al., 1999).

TABELA 1 - APLICAÇÕES DE SOLUÇÕES QUE SÃO UTILIZADAS PARA DETERMINADOS REVESTIMENTOS METÁLICOS E SUBSTRATOS.

Substrato	Revestimento	Solução de ataque ao substrato
Todos	Todos	5 % Na_2CO_3 1 % NaCl
Todos	Zinco	4 % $\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN}_6)]$ 0,2 % MgSO_4
Latão, níquel e ferro	Todos	5 % NaNO_3 5 % KNO_3
Níquel	Ouro	4,3 % Na_2CO_3 0,7 % NaCl

Fonte: Adaptado de JULVE (1986).

TABELA 2 - SOLUÇÕES REVELADORAS PARA IDENTIFICAÇÃO DOS POROS

Substrato	Revestimento	Solução reveladora	Resultado da reação
Níquel Ferro/Aço	Cromo Cobre	1 % dimetilgloxima alcalinizada com amoníaco	Pontos rosados
Ferro/Aço	Níquel	5 % $K_4[Fe(CN)_6]$	Pontos azul-turquesa
Cobre/Níquel Cobre	Ouro Ouro	1 % dimetilgloxima (5 % amoníaco) 5 % $K_4[Fe(CN)_6]$	Pontos verdes ou rosados Pontos negro-azulado ou marrom
Latão	Estanho	Solução diluída com H_3PO_4	Pontos negros
Prata	Ouro	Revelador de fotografia	Pontos azuis

Fonte: Adaptado de JULVE (1986).

Ensaio eletrográfico em meio gelatinoso

Esta técnica tem o mesmo procedimento que do ferrocianeto, sendo que nesta no início aplica-se uma densidade de corrente entre amostra e uma placa de alumínio que pressiona o papel filtro embebido com cloreto de sódio contra amostra. O papel eletrográfico utilizado é limitado para muitas geometrias simples e de uma maneira geral apenas 50 % dos poros são detectados (LEISNER e BENZON, 1997).

Para compensar esta falta de flexibilidade do papel eletrográfico, foi desenvolvido um teste eletrográfico em meio gelatinoso, onde neste o papel encharcado foi substituído por um gel que contém o eletrólito e o indicador. Os poros são visualizados como manchas coloridas na superfície da peça (LEISNER e BENZON, 1997).

Os poros existentes são visualizados na superfície da peça imersa na solução da gelatina, que contém o eletrólito e o indicador. Este reativo gelatinoso está constituído por 94,6 % de solução de gelatina, 3,4 % de solução eletrolítica e 2 % de solução indicadora. Neste ensaio, é aplicada uma corrente de 380 mA/dm² durante um tempo de 15 a 20 segundos (JULVE, 1986).

Uma variante deste método, “eletrografia em meio gelatinoso”, constitui o ensaio citado por JULVE (In NOONAM, 1966) conhecido como eletrografia na película gel, em que a amostra é coberta com uma fina película de gelatina e logo submetida à eletrólise num eletrólito aquoso apropriado (JULVE, 1986).

TABELA 3 - SOLUÇÕES UTILIZADAS EM MEIO GELATINOSO

Substrato	Revestimento	Solução de ataque ao substrato	Solução Indicadora	Resultado da reação
Cobre	Ouro	40 g/L Na ₂ CO ₃	Ácido	Pontos
Níquel		10 g/L NaNO ₃	rubeanídrico	rosados

TABELA 4 - ENSAIOS DE POROSIDADE RECOMENDADOS PARA DIFERENTES COMBINAÇÕES DE SUBSTRATOS E REVESTIMENTOS. CROMO/NÍQUEL, UMA CAMADA DE CROMO SOBRE A CAMADA DE NÍQUEL A QUAL ESTÁ SOBRE UM SUBSTRATO QUALQUER (LEISNER e BENZON,1997)

Substrato	Revestimento	Ensaios
Alumínio e ligas de alumínio	Cromo/níquel	ESSA, ESSAC, ECTC ou ECS
	Cromo/níquel/cobre	ESSA, ESSAC, ECTC ou ECS
	Óxido de alumínio	ESSA
	Níquel	Alizarina
	Níquel/fósforo	Alizarina
Prata	Ouro	ECDE, ECE ou EE
	Metais do grupo da Platina	ECDE ou EE
	Níquel	ECE
	Estanho	ECE
Aço	Cádmio/Zinco	ESSN ou ESSA
	Cromo	ECS, EA, EF ou EEC
	Cromo/níquel	ESSA, ESSAC, ECS, ECTC ou EA, EAAC
	Cromo/níquel/cobre	ESSA, ESSAC, ECS, ECTC ou EA
	Cobre	EE ou EF
	Ouro/níquel	ECS, EF ou EA
	Chumbo	ESSN, ESSA, ECS ou EA
	Níquel	ESSN, ESSA, ECS, EF, EA ou EE
	Níquel/fósforo	ESSN, ESSA, ECS, EF ou EA
	Estanho	ECS, ECDE, EF ou EA
	Estanho/chumbo	ECS, ECDE ou EA
	Estanho/níquel	ECS, ECDE ou EA
Estanho-níquel/cobre	ECS, ECDE ou EA	
Ligas de zinco	Cromo/níquel/cobre	ESSA, ESSAC, ECS ou ECTC
Níquel	Ouro	ECAN, ECDE ou EE
	Estanho	ECDE

Cobre e ligas de cobre	Cromo/níquel	ESSA ou ESSAC
	Ouro	ECAN, ECDE, ECE ou EE
	Níquel	ECE
	Prata	ECDE
	Estanho	ECDE ou ECE
	Estanho/níquel	ECDE
	Estanho / Chumbo	ECDE

Fonte: LEISNER e BENZON (1997)

OUTRAS TÉCNICAS

• Ensaio de exposição ao campo (EC)

Ensaio de exposição ao campo são os mais realistas, entretanto, os mais demorados. Nestes ensaios as amostras são expostas a ambientes semelhantes, ou até mesmo idênticas daqueles a que será submetida à peça durante o seu tempo de vida (KERR et al., 1997, LEISNER e BENZON, 1997). Normalmente, são colocados em locais que podem ser caracterizados como industrial, marinho, doméstico ou rural.

Também há ensaios de exposição acelerados onde as amostras são borrifadas periodicamente com água do mar. Ensaio de corrosão ao campo normalmente não são levados a sério como testes para determinar porosidade.

- **Ensaio de tiocianato de amônio (ETA)**

As amostras são imersas no etanol e depois secadas, em seguida são colocadas em contato com papel filtro saturado com solução de 15 % de NH_4SCN (tiocianato de amônio) e aplicada uma corrente de 10 mA durante 30-45 s. Após este tempo o papel filtro é removido e deixado secar por uns 30 min. Este ensaio é adequado para revestimentos de níquel (KERR et al., 1996).

A porosidade é indicada através da coloração do papel filtro marron/avermelhado, o número de partes coloridas são visualmente estimadas como porosidade. Os resultados são expressos em porcentagem do número total de quadrados os quais estão coloridos, estes são mais baixos que os encontrados nos ensaios de SO_2 e com tintas corrosivas (KERR et al., 1996).

- **Ensaio de eletrodeposição de cobre (EEC)**

O método EEC é usado para determinar a presença de poros em camadas de cromo duro sobre aço e em peças niqueladas (LEISNER e BENZON, 1997). Quando o cobre é depositado a partir de um banho ácido de cobre, a densidade de corrente de $0,3 \text{ A/dm}^2$ durante 1 minuto aproximadamente, o cobre é depositado apenas em locais onde o substrato está exposto por poros na camada de cromo. Desta forma, quando visto em microscópio ótico pode ser detectada facilmente a porosidade. Um processo semelhante de imersão do cobre existe para determinar porosidade de camadas de fosfato sobre aço (LEISNER e BENZON, 1997).

- **Ensaio anódico com ácido crômico (EAAC)**

Este ensaio consiste em submeter à peça, num banho de cromo eletrolítico com 350 g/L de trióxido de cromo e 3,5 g/L de ácido sulfúrico, aplicando uma densidade de corrente de 30 A/dm² durante 2 a 5 minutos. Em seguida, a peça é lavada com água e seca para observar a presença de poros num microscópio ótico. Esta técnica é utilizada para análise de porosidade de camadas de cromo e níquel depositado sobre aço ou ferro (LEISNER e BENZON, 1997).

- **Ensaio de cloreto-peróxido (ECP)**

O ensaio ECP é bastante agressivo e tem sido empregado na análise de camadas eletrodepositadas sobre base férrea. Utiliza-se uma solução aquosa constituída por 3 % de cloreto de sódio e 1,5 H₂O₂ (peróxido de hidrogênio, 20 volumes) a qual é aplicada durante 10 minutos sobre a superfície da peça. Em seguida deixa a peça secar para observar manchas escuras devido à oxidação do metal base (ferro) (LEISNER e BENZON, 1997).

- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Através da utilização de MEV é possível quantificar parâmetros como: área da camada, fração de área exposta (descontinuidade), área média de poros e número de poros. A confirmação da porosidade nos revestimentos é realizada através de análise metalográfica, utilizando a metodologia da metalografia

quantitativa ou mais recente de análise de imagens.

O ensaio na microscopia eletrônica de varredura (MEV), os poros mascarados ou ramificações de trincas permanecerão escondidos e o substrato não é exposto da mesma forma que nos testes agressivos/destrutivos (KERR et al., 1996).

CAPÍTULO 3
- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -
(TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS)

3. MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

Técnicas eletroquímicas incluem examinar características eletroquímicas do substrato e dos materiais nas camadas de revestimento. Estes resultam na estimação de parâmetros para que forme uma camada de passivação no revestimento e que o substrato polarize anodicamente (KONYASHIN e CHUKALOVSKAYA, 1996).

Uma das vantagens de usar métodos eletroquímicos é a facilidade de reprodutibilidade dos ensaios, alta sensibilidade e baixo tempo de análise enquanto que nos ensaios não-eletroquímicos levam-se horas até dias.

3.1 MEDIDAS DE DESCONTINUIDADES EM FILMES FINOS

CHUKALOVSKAYA et al., (1996) estudaram o comportamento de corrosão e porosidade em filmes finos que são aplicados através das técnicas de deposição: physical vapor deposition (PVD) e chemical vapor deposition (CVD) sobre WC-Co (substrato). Estes filmes finos possuem na sua composição TiC+TiCN+TiN.

A partir destes filmes, CHUKALOVSKAYA et al., (1996) puderam entender o mecanismo e formação destes e sua interação com o substrato. Estas camadas são normalmente finas em relação às camadas metálicas produzidas por eletrodeposição (TATO e LANDOLT, 1998).

Estas técnicas são usadas pelas indústrias para avaliar espessura, uniformidade, características térmica, baixa e alta resistência, características

tribológicas e proteção ao desgaste/uso (KONYASHIN e CHUKALOVSKAYA, 1996).

Na indústria de componentes eletrônicos, filmes finos são usados em condutores elétricos ou como camadas adesivas (TATO e LANDOLT, 1998). Contudo a maior aplicação é para proteção à corrosão quando peças são submetidas altas temperaturas e a oxidação. Substâncias agressivas limitam ainda mais o tempo de vida destas peças (KONYASHIN e CHUKALOVSKAYA, 1996).

Estudos de porosidade (descontinuidade) em camadas de proteção são baseados, principalmente, na capacidade do substrato ser ativo, ou seja, de haver polarização anodicamente em determinadas condições (KONYASHIN e CHUKALOVSKAYA, 1996).

Pode-se estudar porosidade sob dois aspectos segundo KONYASHIN e CHUKALOVSKAYA (1996) (In KADIROV et al., 1977).

- O comportamento do substrato submetido a um meio agressivo, onde a camada de proteção não é dissolvida e o substrato é polarizado anodicamente;
- O comportamento eletroquímico da camada sobre variações de potenciais.

Esta técnica quantitativa está baseada nas diferenças de comportamento anódico da combinação de camadas de revestimento e substrato. Considera-se que a composição e as propriedades do substrato não se alteram com aplicação do revestimento (KONYASHIN e CHUKALOVSKAYA, 1996).

É necessário especificar condições eletroquímicas como: composição

eletrolítica, potencial, temperatura, pH para que o substrato seja dissolvido ativamente e a camada de revestimento permaneça inativa. Reações eletroquímicas como redução de O_2 e oxidação de H_2 , podem influenciar no comportamento eletroquímico do substrato ou na camada de proteção. Em condições pré-determinadas a porosidade do revestimento pode ser obtida medindo a taxa de dissolução anódica do substrato com ou sem revestimento num mesmo potencial. Neste caso a corrente anódica é diretamente proporcional à superfície ativa e a razão entre a corrente anódica do substrato com camada ou sem a camada é igual à porosidade (não considerando a rugosidade na superfície do substrato e as irregularidades nos poros) (KONYASHIN e CHUKALOVSKAYA, 1996).

A taxa de dissolução anódica pode ser definida através do uso de outras curvas de potenciodinâmica (comparando as correntes em um mesmo valor de potencial) ou em curvas da cronoamperometria obtidas num valor de potencial determinado pela potenciodinâmica (KONYASHIN e CHUKALOVSKAYA, 1996).

Para que a corrente anódica medida não seja influenciada por fatores secundários como, por exemplo, poros no substrato, precipitação de produtos de dissolução na forma de sais, são necessários realizar medidas em regime não estacionário. Portanto, curvas potenciodinâmicas devem medir potenciais a partir de altas velocidades de varredura e correntes anódicas podem ser medidas logo no início do processo a partir da cronoamperometria (KONYASHIN e CHUKALOVSKAYA, 1996).

3.2 DETERMINAÇÃO DE POROSIDADE EM OUTROS REVESTIMENTOS

TATO e LANDOLT (1998) estudaram procedimentos eletroquímicos para a determinação da porosidade em camadas de Ti (titânio) e camadas duplex de Ti/TiNi (titânio-nitrito). Foram utilizados três métodos: resistência de polarização com potencial constante, corrente máxima de dissolução do substrato (latão) e resistência de polarização por impedância.

TATO e LANDOLT (1998) (In CELIS et al., 1993) calcularam a porosidade através de medidas de cargas em experimentos potenciostáticos e mediram a impedância do potencial de corrosão desenvolvendo um modelo para calcular a porosidade, assumindo que todas as densidades de correntes são controladas através de transferência de carga.

BLUNDEN realizou testes eletroquímicos em filmes de Sn (estanho) sobre aço para analisar corrosão. Segundo BLUNDEN a corrosão tende a formar manchas discretas dispersas ao redor do aço enquanto que defeitos na camada favorecem a corrosão num ponto específico. Porém, investigações revelaram que testes eletroquímicos causaram danos na superfície de estanho resultando em valores errados a quanto altos valores de aço exposto, por isso não é aconselhável usar estes testes em revestimentos de estanho (BLUNDEN et al., 1991).

CHIA et al., (2000), estudaram a morfologia de camadas finas de cromo depositadas sobre disco rígido e sua porosidade. Segundo os autores, a porosidade nas camadas de cromo tem relação com o substrato, ou seja,

rugosidade, defeitos como trincas, cavidades que propiciam o desenvolvimento de poros.

Através da técnica magnetron sputtering foi depositado um filme de cromo sobre NiP (usado como substrato) com uma espessura de 400 Å. A temperatura ambiente (25 °C) do substrato foi elevada a 250 °C, submetidos a diferentes pressões de sputter de 1,5 a 7,5 mTorr e o argônio utilizado como gás de trabalho (CHIA et al., 2000).

Segundo estes autores, os poros destes filmes são bastante pequenos para serem observados diretamente num microscópio ótico. Para facilitar a observação tanto da microscopia eletrônica como da química, uma microestrutura anisotrópica de filme a-Ge foi utilizada pela rápida oxidação e dissolução desta, usou 30 % de peróxido de hidrogênio para visualizar a estrutura.

Três métodos foram desenvolvidos por CHIA et al., (1998) para quantificar a porosidade de filmes em discos rígidos. O primeiro método usado pelos autores foi TOF-SIMS que faz um mapeamento da amostra após esta ter sido exposta a altas temperaturas e umidade. Os outros dois métodos usam agentes químicos como, vapor de HCl (ácido clorídrico) e solução de HNO₃ que podem penetrar no filme e reagir com o substrato de NiP. O produto das reações permite analisar quantitativamente a porosidade dos filmes através da microscopia ótica.

CHIA et al., (1998) mostraram que a morfologia e a porosidade dos filmes finos de cromo eletrodepositado são fortemente influenciados pela mobilidade adatômica do filme que é controlado pela temperatura do substrato. Filmes de cromo com morfologia acicular tem alta porosidade devido à baixa temperatura do substrato. Com o aumento da temperatura do substrato favorece a nucleação, o

filme deposita-se de forma mais homogênea tornando o filme mais denso, com menor porosidade e os espaços vazios são preenchidos.

Pelo aumento da temperatura é que ocorre a difusão superficial do filme. A difusão superficial pode também acontecer pelo bombardeio de íons/partículas no filme que removem átomos soltos ou moléculas na superfície e aumenta a partir disso a densidade do filme (CHIA et al., 2000).

Filmes depositados em substratos com problemas de acabamento superficial (buracos e trincas) são extremamente porosos e desenvolvem numerosos pinholes (micro-bolhas que causam porosidade) A aplicação de revestimentos finos de cromo não neutraliza os defeitos superficiais resultando numa estrutura bastante porosa (CHIA et al., 2000).

Estudos realizados por MAREK et al., (2000) (In SCHAFFER E SUEVEGH et al., 1988), através da espectroscopia de aniquilação dos positrons (PAS) chegaram a informações sobre defeitos, espaços vazios/porosidade nos substratos. Segundo MAREK, SUVEGH, VÉRTES, EL-SHARIF, MCDUGALL E CHISOLM, (2000) (In VAN VEEN et al., 1997), informações foram obtidas pelas interações seletivas e sensíveis do positron com os defeitos nas amostras em estudo.

A desvantagem da aplicação do positron espectroscópico no campo da eletroquímica está na alta profundidade de penetração dos positrons emitidos por uma fonte usual de ^{22}Na . Por exemplo, no caso de um filme de metal eletrodepositado (ED) pode ocorrer uma mistura de sinais do substrato e do filme em estudo, que é feito pelo positron de tamanho espectroscópico PLTS. A

dificuldade desta análise pode ser evitada se a camada eletrodepositada for maior que 100 mg/cm^2 (MAREK et al., 2000).

3.3 TÉCNICA DISSOLUÇÃO ANÓDICA VOLTAMÉTRICA (DAV)

A técnica aqui estudada dissolução anódica voltamétrica (DAV) para análise de porosidade em revestimentos, consiste na polarização anódica do sistema substrato/revestimento e medida da densidade de carga envolvida no processo de passivação do substrato. A comparação entre a densidade de carga de passivação do substrato isento de revestimento (densidade de carga padrão de passivação) e aquela envolvida na passivação do substrato revestido fornece a fração de porosidade, conforme a expressão (MAUL et al., 2000):

$$\text{EQUAÇÃO 1} \quad \theta = \frac{q_{pass}}{q_{pass}^0} \cdot 100$$

em que:

θ = porosidade, fração da área do substrato exposto ao meio;

q_{pass}^0 = carga de dissolução/passivação do substrato isento de revestimento;

q_{pass} = carga de dissolução/passivação do substrato revestido.

As condições necessárias para aplicação da técnica DAV são:

- que o substrato não sofra ataque químico na solução de dissolução/passivação;
- que o substrato passive quando polarizado anodicamente;

- que o revestimento permaneça inerte, ou apresente uma taxa de reação pequena e quantificável na faixa de potencial em que ocorre a passivação do substrato (MAUL, 2000).

MAUL aplicou a técnica em revestimentos obtidos por processo de fosfatização sobre aço galvanizado. Os revestimentos analisados constituem-se de camadas de fosfato tricatiônico Fe/Zn/Mn obtidos por processos comerciais de fosfatização (banhos), sobre substrato de aço galvanizado (MAUL et al., 2000).

TEDESCHI também utilizou a técnica DAV para a caracterização de poros e trincas em revestimentos de níquel sobre o cobre (substrato). Segundo os autores, normalmente um metal eletrodepositado está submetido a forças de tração ou de compressão. Isto ocorre devido ao desajuste entre os parâmetros de rede da estrutura do material eletrodepositado em relação ao do substrato (TEDESCHI et al., 2000).

O dimensionamento do valor desta força tem apresentado considerável interesse industrial uma vez que pode causar o surgimento de trincas ou desagregação do revestimento com conseqüências negativas para as propriedades do revestimento produzido TEDESCHI et al., (2000) (In CARLOS et. al, 1990).

O sistema cobre/níquel apresenta a mesma estrutura cristalina (CFC). A principal causa de discontinuidades neste sistema é falha do revestimento (causada por trincas ou falta de camada) ou sua desagregação decorrente de tensões internas. Estas discontinuidades podem, entretanto, serem quantificadas através da utilização de técnicas eletroquímicas que medem porosidade tornando

possível uma correlação entre tensão e descontinuidade (porosidade) TEDESCHI et al., (2000) (In NOTTER e GABE, 1990, PONTE, 1994).

MAUL (2001) utilizou a técnica de DAV em revestimentos de níquel sobre cobre, mas desta vez utilizando cargas de deposição diferentes (ver Figura 3) para observar a influência destas na relação entre porosidade e a carga depositada. A técnica é adequada para medir porosidade efetiva com precisão e rapidez, resultando numa análise simples e eficiente (MAUL, 2001).

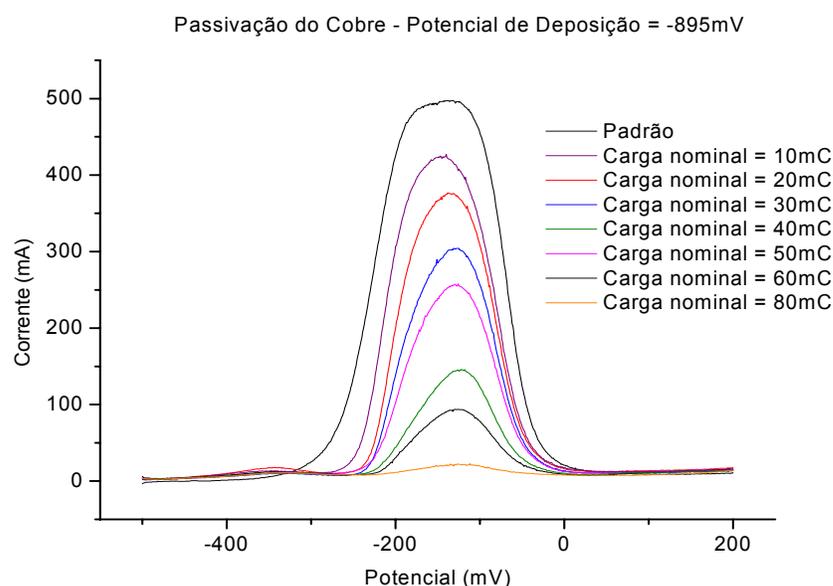


FIGURA 3 – CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO COBRE PARA VÁRIAS DENSIDADES DE CARGAS NOMINAIS DEPOSIÇÃO DE NÍQUEL. POTENCIAL DEPOSIÇÃO – 895 mV (MAUL, 2001).

Os valores de q_{pass} foram obtidos da integração das áreas correspondentes ao processo de dissolução e passivação do cobre entre os potenciais de -400 e 50 mV, que pode ser observado no voltamograma apresentado na Figura 3 (MAUL, 2001).

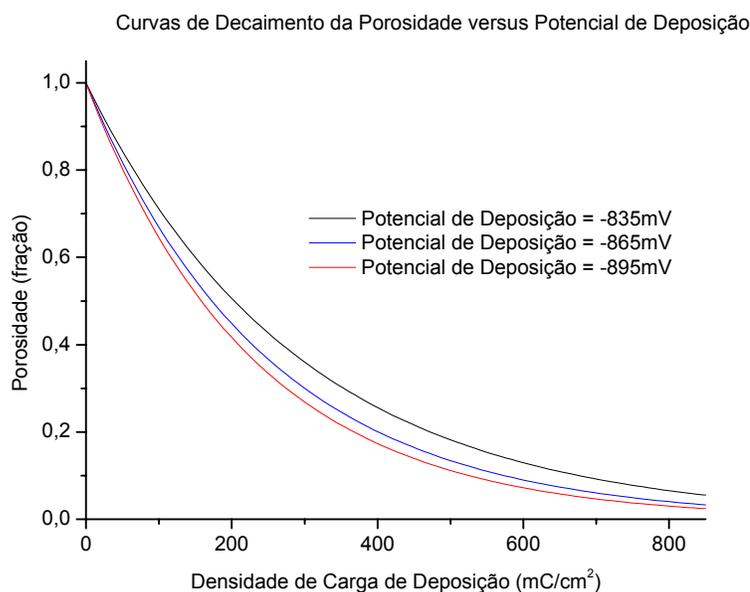


FIGURA 4 – VARIAÇÃO DA POROSIDADE VERSUS DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO PARA VÁRIOS POTENCIAIS DIFERENTES (MAUL, 2001).

A partir das densidades de carga de passivação para os vários potenciais de deposição diferentes, e aplicando a Equação 1 obtêm-se três curvas que relacionam a densidade de carga depositada de níquel com a porosidade, para cada potencial de deposição, conforme mostra a Figura 4 (MAUL, 2001).

Através do tratamento de dados pode-se obter expressões exponenciais (ver Equação 2), na qual o y relaciona a fração de porosidade (θ) como medida de fração da área do aço exposto à densidade de carga de deposição, Q_{Dep} em mC/cm^2 . A expressão exponencial de primeira ordem permite correlacionar parâmetros da equação com os de processo.

EQUAÇÃO 2

$$y = y_o + A_1 \cdot \exp\left(\frac{-(x - x_o)}{t_1}\right)$$

A técnica utilizada por (MAUL, 2001) para medida de porosidade apresentou alta sensibilidade permitindo uma avaliação precisa da porosidade. A porosidade analisada pode estar relacionada à formação de depósitos com trincas ou a poros provocados por inclusão de impurezas no depósito e é detectada devido à alta sensibilidade da técnica (MAUL, 2001).

Observa-se que para uma mesma densidade de carga deposição o revestimento obtido com potencial mais negativo apresenta menor porosidade. Esta menor porosidade pode estar associada a uma maior densidade de corrente aplicada que favorece uma maior taxa de nucleação (MAUL, 2001).

MAUL et al., (2002) fizeram um estudo do comportamento eletroquímico do cromo e cobre numa solução KOH (1M) de dissolução/passivação, utilizando a técnica DAV, para determinar descontinuidade em revestimento de cromo. Os ensaios foram realizados numa célula normal de três eletrodos.

Na Figura 5 tem-se voltametrias para os eletrodos de cobre e cromo sobre cobre, obtidas com velocidade de varredura (VV) de 40 mV/s. O eletrodo de cromo sobre cobre foi utilizado no lugar de um eletrodo de cromo maciço. Uma camada de cromo foi obtida com 25 min. deposição, reversão 30 s a cada 5 min. de deposição (espessura do revestimento igual a 14,6 μm) (MAUL et al., 2002).

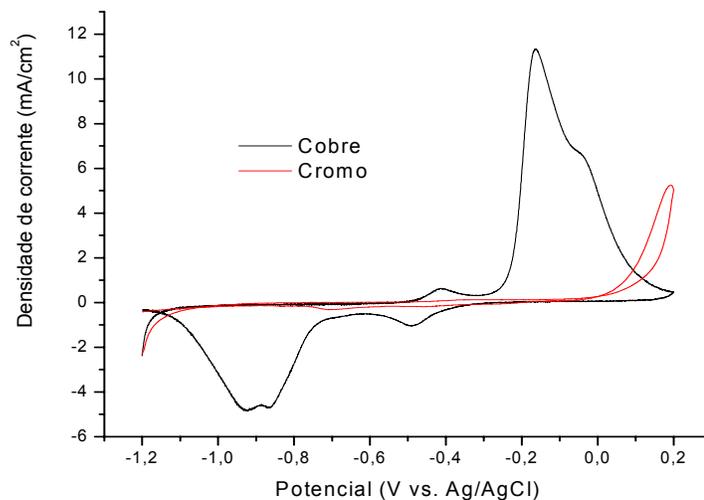


FIGURA 5 - VOLTAMETRIAS PARA O PROCESSO DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE COBRE E CROMO, $VV= 40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, KOH 1 M.

Na Figura 5 percebe-se dois picos de passivação para o cobre e início de um processo de dissolução do cromo em potenciais próximos de 0 V. O cromo não apresentou reação significativa na faixa de potenciais de $-1,0$ a $-0,1$ V, a qual pôde ser utilizada para a determinação da porosidade na camada de cromo. Verifica-se que as três condições necessárias para a aplicação da técnica foram obedecidas e a Equação 1 pôde ser utilizada para o cálculo da porosidade (MAUL et al., 2002).

CAPÍTULO 4

- REVESTIMENTO COM CROMO -

4. REVESTIMENTO COM CROMO

O cromo é um metal não-nobre, apresenta um potencial de equilíbrio padrão relativamente baixo ($E_{Cr^{+3}/Cr}^0 = -0,74 \text{ V}$), que deveria se comportar como ferro quanto às reações corrosivas. Mas na prática o metal se comporta antes como um metal nobre, porque o cromo se passiva superficialmente em meios poucos oxidantes, tornando-se assim, muito nobre e conseqüentemente o metal quase não sofre alteração química (PANOSSIAN, 1997, WEINER, 1973).

Este metal é extremamente ativo por esse motivo recobre-se de óxido muito rapidamente. O óxido deste metal, entretanto, é excepcionalmente resistente à corrosão, o que faz cessar a reação de oxidação quando a película de óxido é formada (REVESTIMENTOS CASCADURA).

Em meio isento de oxigênio, uma peça cromada poderá ter seu revestimento rapidamente destruído se, por algum meio mecânico, for removida a película superficial de óxido. Sem a presença de oxigênio, não há reação de formação da película de óxido de cromo comprometendo sua propriedade de proteção contra corrosão (REVESTIMENTOS CASCADURA).

O cromo praticamente só é atacado pelo ácido clorídrico e pelo ácido sulfúrico a quente e é bastante resistente a condição atmosférica e ao embaçamento. O cromo apresenta excelente resistência à corrosão, ao desgaste, baixo coeficiente de fricção e possui dificuldade para se molhar, isto é, repeli óleos e meios aquosos. Devido a estas características, o cromo tem sido largamente utilizado para revestir metais como, por exemplo, o aço, com o objetivo de

conferir à superfície dos mesmos as suas propriedades (PANOSSIAN, 1997, WEINER, 1973).

O cromo depositado galvanicamente é bastante duro, podendo sua dureza ser variada pela escolha do eletrólito com composição adequada e variação das condições de deposição. A dureza do cromo eletrolítico é obtida, sobretudo, devida à sua estrutura e não devido ao hidrogênio contido em sua camada (WEINER, 1973).

Atualmente, a eletrodeposição constitui-se o principal método de aplicação do cromo. Os revestimentos de cromo são obtidos a partir de banhos eletroquímicos contendo ácido crômico e catalisadores, sendo usual a utilização de ácido sulfúrico. Também pode ser utilizado o ácido fluorsilícico ou fluorbórico. O banho geralmente contém 250 g/L a 400 g/L de ácido crômico e 2,5 g/L a 4,0 g/L de ácido sulfúrico, sendo a razão $\text{CrO}_3:\text{SO}_4^{-2}$ um parâmetro de suma importância para o adequado desempenho do banho, que deve ser mantido em torno de 100:1 (PANOSSIAN, 1997).

Compostos orgânicos são instáveis no banho do cromo que é altamente oxidante. Assim torna-se praticamente impossível modificar a estrutura e as propriedades dos depósitos através de aditivos abrillantadores e/ou niveladores, como são feitos na eletrodeposição de outros metais. Variações nas concentrações do ácido crômico ou dos catalisadores e utilização de catalisadores diferentes constituem as únicas alterações de formulação possíveis, capazes de determinar modificações nas características dos depósitos. Além da composição do banho, condições de operação, como densidade de corrente, tempo,

temperatura, influenciam nas características dos revestimentos (PANOSSIAN, 1997).

Camadas finas de cromo eletrodepositadas sobre o substrato apresentam brilho característico, devido à influência do substrato que, por ser brilhante, possui local de maior densidade que favorece a nucleação do metal depositado, favorecendo a obtenção de camadas com granulação fina. Mas à medida que a camada aumenta, a influência do substrato diminui e o depósito vai apresentando granulação grosseira, pois os banhos de cromo por não possuírem agentes abrillantadores são incapazes de manter a granulação fina (PANOSSIAN, 1997).

Existem duas classes distintas de revestimentos de cromo: o decorativo e o duro. O cromo decorativo é um revestimento de espessura fina (variando de 0,13 a 1,3 μm) depositada sobre camada de níquel ou cobre-níquel com a finalidade de evitarem manchas na superfície. Desta forma, o cromo decorativo é utilizado quando se deseja uma maior resistência à corrosão associada ao aspecto decorativo (PANOSSIAN, 1997).

O cromo duro possui um revestimento com camadas mais espessas (variando de 20-500 μm) diretamente sobre o aço, quando a propriedade desejada é a resistência ao desgaste e baixo coeficiente de fricção (PANOSSIAN, 1997, WEINER, 1973).

A resistência mecânica do cromo contra esforços mecânicos é bastante grande, mas não existe nenhuma relação com a dureza do cromo, também não há relação entre dureza e resistência ao desgaste do cromo depositado eletroliticamente com diferentes durezas (WEINER, 1973).

SOHI et al., (2003) fez um estudo comparativo das propriedades tribológicas (estudo de desgaste) nas camadas de cromo duro eletrodepositadas, livres de trincas e em camadas dúplex.

Com relação ao mecanismo de uso/ou desgaste das camadas livres de trincas, esta possui um comportamento adesivo, enquanto que as camadas duras comportam-se como abrasivo (SOHI et al., 2003).

De acordo com SOHI et al., (2003) (In COLOMBINI, 1992) as trincas podem ter um efeito deteriorador em sua resistência à corrosão, aquelas podem ser um caminho satisfatório na penetração de agentes corrosivos para o metal base. Para resolver este problema SOHI et al., (2003) (In KOHL, 1991) sugerem utilizar camada livre de trincas.

A resistência à corrosão de camadas livres de trincas num banho salgado é 10 vezes mais alta que em camadas duras (SOHI et al., 2003). É possível produzir camadas de cromo sem trincas por técnica D.C e por eletrodeposição pulsada (SOHI et al., 2003) (In COLOMBINI, 1992; SAIDDINGTON e HOEY, 1974), mas há certa desvantagem. A dureza dos depósitos obtidos é consideravelmente mais baixa que a dureza do cromo duro (SOHI et al., 2003). Desta forma, para obter uma melhor resistência ao desgaste e à corrosão, a deposição de cromo duro tem sido aplicada sobre uma camada de cromo livre de trincas (SOHI et al., 2003).

O metal base utilizado foi um aço (DINI/6959) com 35NiCr-MoV125, a dureza deste material após tratamento térmico foi de 400 Vickers. Antes da eletrodeposição de cromo, amostras foram conservadas com ácido clórico, desengraxadas numa solução alcalina e depois enxaguadas com água quente. O

banho usado para eletrodeposição neste trabalho continha 250 g/L de ácido crômico e 2,5 g/L de ácido sulfúrico (SOHI et al., 2003).

TABELA 5 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PARA DIFERENTES CAMADAS DE CROMO ELETRODEPOSITADAS.

Tipo de revestimento	Carga (N)	Perda de peso ($\times 10^{-4}$ g)
Depósito livre de trincas	150	320
Depósito livre de trincas	240	550
Depósito duro	150	25
Depósito duro	240	45
Camada dúplex	150	50
Camada dúplex	240	140

Fonte: SOHI et al., (2003)

A resistência ao desgaste e o coeficiente de fricção das camadas foram examinadas através do revestimento, ou seja, a perda de peso de cada espécie foi medida ao término do ensaio, conforme mostra a tabela acima (SOHI et al., 2003).

Como visto na Tabela 5, a perda de peso na camada dúplex é mais alta que a de depósito duro e é significativamente menor que na camada livre de trincas. O resultado obtido está relacionado principalmente com a dureza das camadas (SOHI et al., 2003).

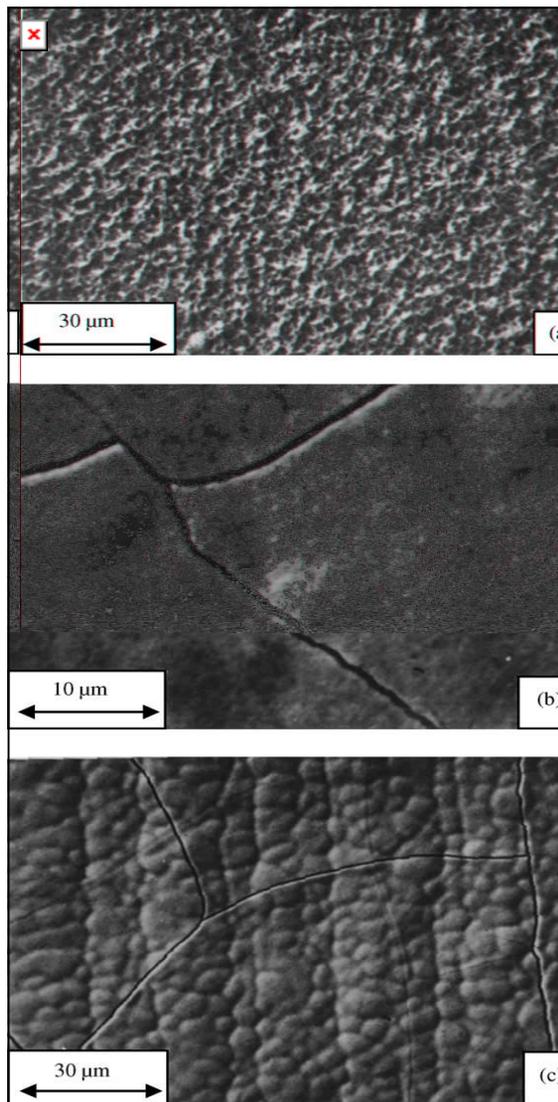


FIGURA 6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DAS CAMADAS DE CROMO (a) SEM-TRINCAS (b) CROMO DURO E (c) DÚPLEX (SOHI et al., 2003).

As Figuras 6 (a), 6 (b) e 6 (c) mostram os comportamentos das superfícies através do MEV para depósitos de cromo. Analisando-se a Figura 6 (a), percebe-se que não há sinal de trincas na camada e esta apresenta uma superfície áspera. A superfície revestida com cromo duro, apresentada na Figura 6 (b), por outro

lado, mostra algumas trincas e parece ser bastante lisa. A superfície de depósito dúplex, apresentada na Figura 6 (c) é mais áspera que a de cromo dura isto é devido à natureza áspera da camada interna livre de trincas (SOHI et al., 2003).

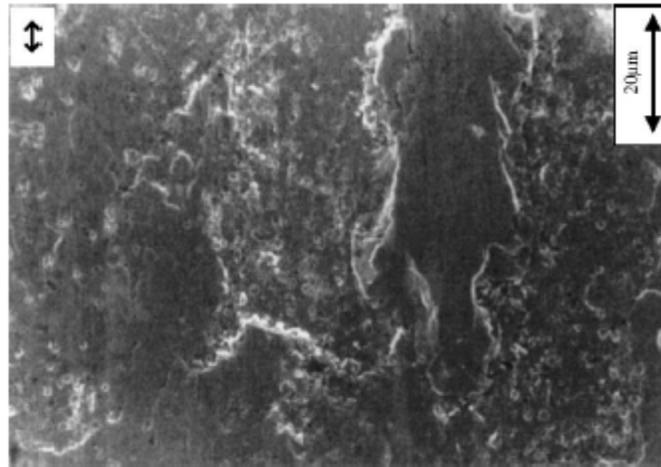


FIGURA 7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CAMADA DE CROMO ELETRODEPOSITADA LIVRE DE TRINCAS (SOHI et al., 2003).

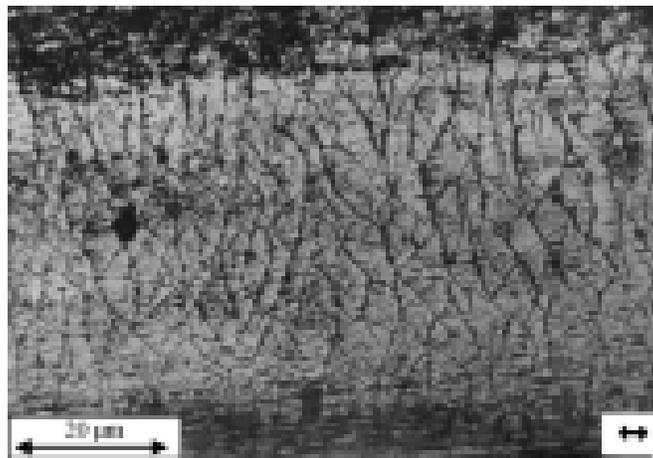


FIGURA 8 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CAMADA DE CROMO DURO ELETRODEPOSITADA (SOHI et al., 2003).

Através da Figura 7, percebe-se que há uma extensa deformação plástica a qual é uma indicação de uso adesivo, enquanto que na Figura 8 mostra-se pequeno sinal de deformação plástica e um número grande de trincas que é indicação da natureza frágil das camadas duras (SOHI et al., 2003).

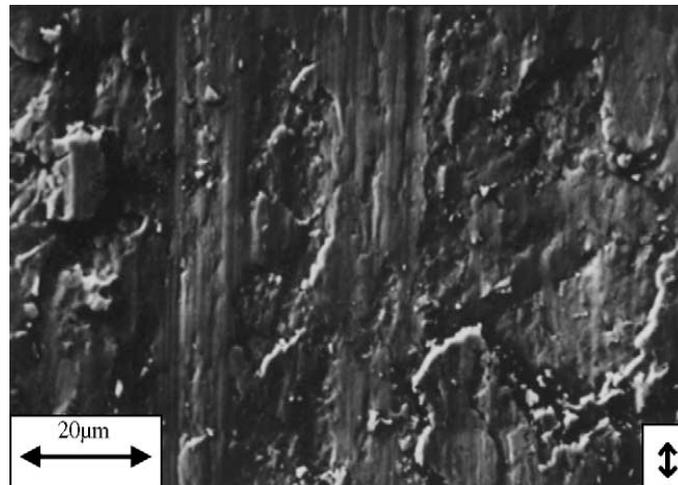


FIGURA 9 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CAMADA DE CROMO DÚPLEX (SOHI et al., 2003).

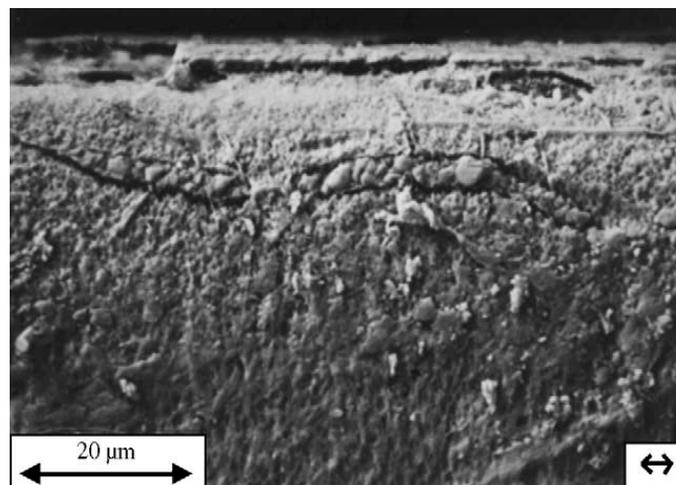


FIGURA 10 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA SECÇÃO TRANSVERSAL DA CAMADA DE CROMO DÚPLEX (SOHI et al., 2003).

A Figura 9, típica para cromo dúplex, mostra alguma deformação plástica junto com um número considerável de trincas. A propagação de trincas também é notada no corte transversal da camada duplex apresentada na Figura 10 (SOHI et al., 2003).

O coeficiente de fricção de camadas de cromo dúplex é menor que o de camadas livre de trincas e mais alto que em cromo duro (SOHI et al., 2003).

COBO et al., (1999) estudou as causas de fragmentação da camada de cromo duro em rotores que gira dentro de um stator em contato com lama salina para perfuração de campos petrolíferos. A lama usada para perfuração contém, na sua composição, NaCl, KCl (cloreto de potássio), NaOH, Na₂CO₃ (carbonato de sódio) e CaCO₃ (carbonato de cálcio) misturado com gás-óleo.

Camadas de cromo duro apresentam uma espessura de 50-300 μm para aplicação em campos petrolíferos. Em geral, uma maior espessura é requerida para geometrias mais complexas para alcançar cobertura adequada em baixas densidades de corrente (COBO et al., 1999).



FIGURA 11 – VISÃO ESQUEMÁTICA DO STATOR-ROTOR COM 4 m DE COMPRIMENTO E 8 in DE DIÂMETRO (COBO et al., 1999).

Neste trabalho realizado por COBO et al., (1999) o rotor, Figura 11, foi fabricado com aço inoxidável 17-4 PH e tem a camada de cromo para reduzir a fricção, abrasão e aumentar a resistência à corrosão.



FIGURA 12 – PARTE DO ROTOR QUE MOSTRA A CAMADA DE CROMO DESPRENDIDA DO SUBSTRATO FORMANDO VALES (COBO et al., 1999).

Na Figura 12 são observadas zonas com camadas perdidas e ataque do substrato ao longo de todo o rotor. Presença de grandes trincas atípicas transpassou a camada de cromo inteira, estas podem ser provenientes da heterogeneidade do substrato ou poros da própria camada. O aço do substrato foi corroído e o cromo perdeu aderência e foi separado devido à influência de forças de fricção (COBO et al., 1999).

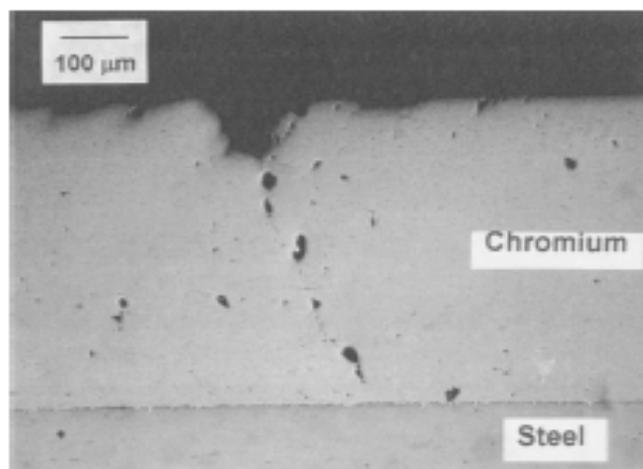


FIGURA 13 – SECÇÃO TRANSVERSAL DO ROTOR (COBO et al., 1999).

Através da observação microscópica da secção transversal do rotor, Figura 13, o cromo depositado não protegeu o aço base devido o ataque de cloreto. Os defeitos encontrados nos depósitos de cromo podem ser de origem (COBO et al., 1999):

- preparação da camada (acabamento mecânico);
- integridade metalúrgica do metal base ou próximo à superfície COBO et. al, (1999) (In CHESSIN et al., 1983).

4.1 PROPRIEDADES DO CROMO

4.1.1 Resistência ao Desgaste

É uma das qualidades mais apreciáveis do cromo duro. Ensaios têm demonstrado que um aço com cromo resiste ao desgaste entre cinco a oito vezes mais que o mesmo aço sem cromo (CROMOFIX CROMO DURO).

Os valores obtidos são: 850-1200 Vickers, equivalentes a 70 Rockwell C ou 800 Brinell. A dureza do revestimento varia de acordo com as condições do banho eletrolítico para deposição e da estrutura cristalina (SILMAN, 1955).

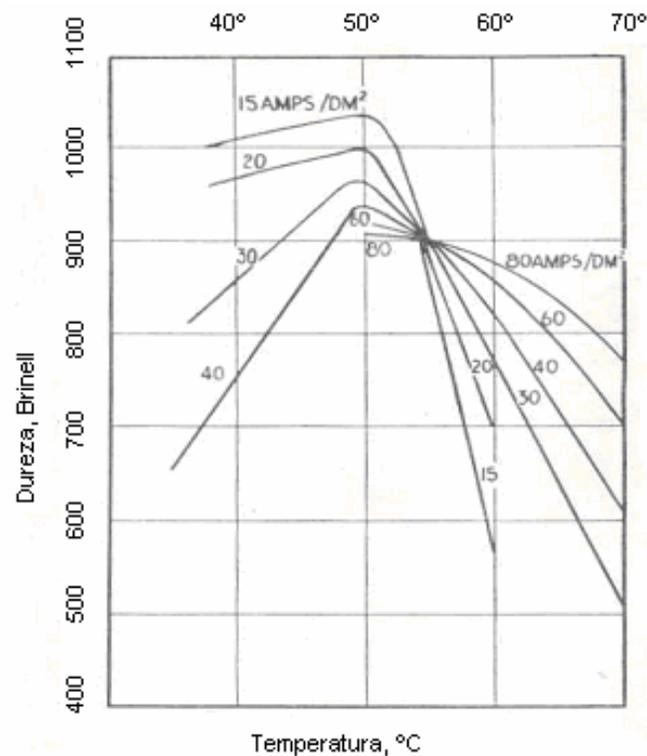


FIGURA 14 – EFEITO DA TEMPERATURA COM A QUAL SE EFETUA O REVESTIMENTO DE CROMO ELETROLITICAMENTE (SILMAN, 1955).

Foi observado na Figura 14 que a máxima dureza se obtém para todas as densidades de corrente com temperaturas próximas a 50 °C, o que mostra o efeito da temperatura da solução eletrolítica sobre a dureza do depósito obtido (SILMAN, 1955).

4.1.2 Resistência à Corrosão

O cromo é resistente à corrosão pela formação de uma camada de óxido estável, atuando como barreira. A reduzida humectabilidade das camadas de cromo têm uma atuação favorável quanto à resistência anticorrosiva, já que

dificulta a penetração de líquidos corrosivos através de poros e fissuras (CROMOFIX CROMO DURO).

O cromo duro mostra-se resistente à maioria dos gases, ácidos e álcalis. Quando atacado, a capacidade de passivação própria do cromo é influenciada, por exemplo, por ácidos diluídos ou concentrados, com exceção do ácido nítrico (CROMOFIX CROMO DURO).

O cromo também é muito resistente quimicamente a outros ácidos orgânicos e inorgânicos bem como à oxidação em altas temperaturas (500 °C). A temperatura de fusão do cromo é de aproximadamente 1650 °C (BUZZONI, 1991).

O cromo duro resiste aos efeitos da temperatura, o efeito geral é um amolecimento do metal, mantendo as propriedades anticorrosivas. A dureza do cromo é ligeiramente reduzida no limite de 400 °C. Acima desta temperatura, ocorre um progressivo amolecimento; 450 HV a 700 °C e a 1200 °C a dureza diminui até a do cromo puro 300 HV (CROMOFIX CROMO DURO).

4.1.3 Resistência ao Risco

Esta propriedade está mais ligada com o aspecto da dureza do cromo. O cromo precipitado por meios eletrolíticos tem uma dureza extraordinária, muito maior que a do ferro (BUZZONI, 1991). Com densidades de correntes suficientemente altas consegue-se alto grau de durezas entre 8 e 9 (escala de Mohs) que varia entre 1, na extremidade macia da escala, o talco, até 10, o diamante. Mesmo com o diamante, é difícil riscar uma camada de cromo (CALLISTER, 2002). Devido a esta dureza extraordinária do cromo ele é usado

para proteger todas as superfícies metálicas submetidas ao desgaste e que devem ser protegidas contra o esfregamento (BUZZONI, 1991 e CROMOFIX CROMO DURO).

4.1.4 Condutibilidade Elétrica

A condutibilidade elétrica do cromo é igual à do alumínio: 38 a 40 S/cm. Porém, a resistência de contato entre o cromo e os outros metais é muito grande. Este fato é explicado pela extraordinária dureza da camada de cromo que dificulta o contato em todos os pontos da superfície (BUZZONI, 1991).

4.1.5 Camada Repelente

É uma propriedade que o torna altamente recomendável para aplicação em moldes para plásticos a fim de facilitar o desmolde das peças, máquinas de alimentos, cilindros de rotogravura pela facilidade de descarga da tinta e, em geral, nas situações em que não se deseja a aderência de líquidos e sólidos (REVESTIMENTOS CASCADURA e CROMOFIX CROMO DURO).

O fato das camadas de cromo se depositar mais acentuadamente em cantos vivos (fenômeno de polarização) pode ser desejável na cromagem de moldes para plásticos, onde seriam acentuados os contornos de desenhos (REVESTIMENTOS CASCADURA).

Por outro lado, a repelência exige que se faça tratamento especial nas camadas aplicadas em camisas de motor diesel, a fim de provocar uma

porosidade que retenha a película de lubrificante e impeça o “engripamento” do motor (REVESTIMENTOS CASCADURA).

4.2 DEPÓSITO ELETROLÍTICO DE CROMO DURO

Funcionamento do revestimento de cromo duro é produzido pela solução de ácido crômico, o qual contém um ou mais ânions catalíticos (NEWBY, 2000).

Ânions estranhos têm grande influência na deposição do cromo, principalmente o sulfato encontrado no ácido crômico comercial, o qual não pode ultrapassar certa quantidade na relação de ácido crômico para íon sulfato. Logo, é indispensável utilizar um ácido crômico isento de ânions estranhos bem como conhecer e levar em conta o teor destes, que deve ser baixo no ácido crômico. Geralmente admite-se um teor máximo de ânions no ácido crômico de 0,2 % de íon sulfato (WEINER, 1973).

As concentrações do ácido crômico e ácido sulfúrico no banho são de importância secundária com relação ao fator principal, que é a relação de ácido crômico e ácido sulfúrico, que precisa ser mantida em torno de 100:1 (SILMAN, 1955).

A concentração para a cromação dura varia de 250 a 350 g (ácido crômico)/L, em casos especiais usam-se concentrações extremamente altas de até 500 g/L (WEINER, 1973).

As propriedades de uma camada de cromo, porém, não dependem unicamente da concentração de ácido crômico no eletrólito. Dependem, sobretudo, de catalisadores e das condições de trabalho da eletrólise, como por

exemplo, densidade de corrente, temperatura e tempo deposição (WEINER, 1973, PANOSSIAN, 1997).

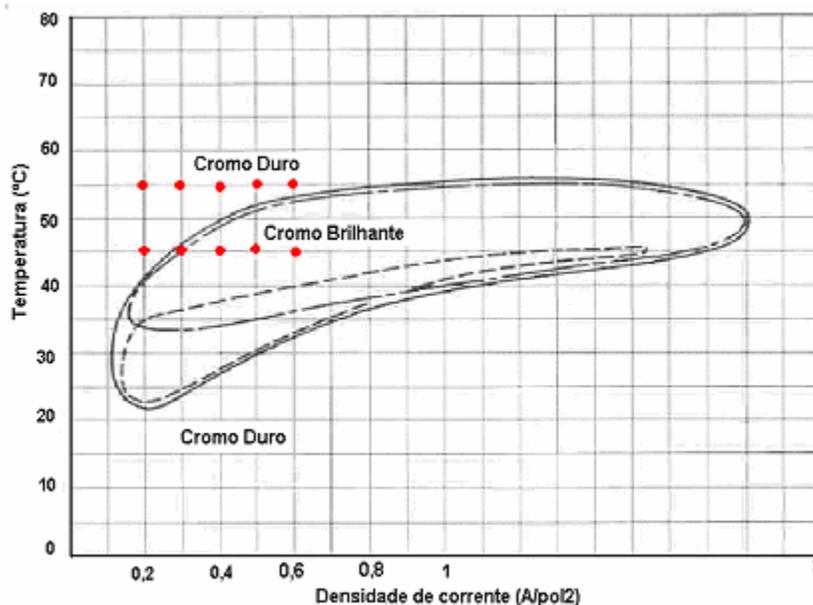


FIGURA 15 – CONDIÇÕES DE OPERAÇÕES PARA REVESTIMENTOS DE CROMO DURO E DECORATIVO (GRAY, 1953).

Na Figura 15 é representada uma região de densidade de corrente para um determinado banho. A abrangência desta região varia com o tipo de banho, mas é sempre da mesma forma. Quando se trabalha com baixa densidade de corrente e alta temperatura, obtêm-se camadas duras. Para cada temperatura do eletrólito existe uma densidade de corrente admissível e para cada densidade de corrente deverá existir uma temperatura adequada (WEINER, 1973).

A solução de ácido crômico hexavalente pode ser usada para revestimentos decorativos e de cromo duro. Porém, os melhores resultados para estas aplicações dependem das condições de operações que são impostas (NEWBY, 2000).

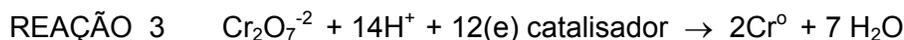
4.3 BANHO DE ÁCIDO CRÔMICO

O constituinte essencial do banho é o ácido crômico, que se adiciona como CrO_3 (anidrido). Neste banho, o anidrido é dissolvido na água formando $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ácido dicrômico), junto é adicionado o ácido sulfúrico ou sal de sulfato, que atua como catalisador (BLUM e HOGABOOM, 1964, NEWBY, 2000). Embora quimicamente incorreto, na maioria das literaturas, o anidrido é chamado na sua forma hidratada, de ácido crômico (NEWBY, 2000). Nestas soluções tendo o cromo a valência seis, seu equivalente eletroquímico será 1/6 do peso atômico, isto é 8,6667 g Cr^{+6} (WEINER, 1973).

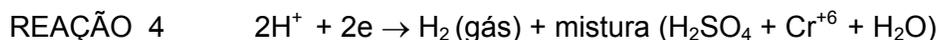
Várias vezes foram propostas teorias contraditórias para explicar o mecanismo bastante complexo da eletrodeposição do Cr^{+6} (cromo hexavalente). Basicamente, todas elas se assemelham às reações múltiplas seguintes que são apresentadas na forma simplificada (SYNDER, 2000, NEWBY, 2000):



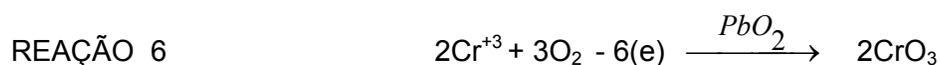
Reação deposição:



A eficiência da reação (3) é menor que 20 % dependendo do catalisador e da densidade de corrente usada.



A reação (4) consome mais de 80% da energia disponível para a reação. A névoa resultante pode ficar presa dentro do tanque através de controles de névoa ou redutores de tensão de superfície (SYNDER, 2000).



A reação (6) é catalisada através do ânodo com filme de PbO_2 (óxido de chumbo).

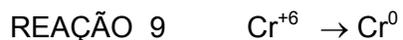
Parte do cromo hexavalente presente no ácido crômico se reduz a cromo trivalente, o qual pode estar presente como $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (sulfato crômico), ou $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ (dicromato crômico) (BLUM e HOGABOOM, 1964).

4.3.1 Reações Básicas

O mecanismo da reação de redução do metal cromo hexavalente para cromo trivalente, acontece através da redução dos íons de H^+ (gás de hidrogênio), para então ocorrer à deposição do metal cromo (NEWBY, 2000). Foi provado a partir do cromo radioativo 51 na preparação de uma solução eletrolítica que o cromo quando é depositado está na forma hexavalente (SILMAN, 1955).

Todos os banhos de cromo contêm tanto cromo hexavalente como trivalente (BLUM e HOGABOOM, 1964).

As reações em forma simplificadas podem ser representadas conforme:



No ânodo de Pb (chumbo) ocorre a primeira reação de oxidação na superfície. Nesta superfície há duas reações que acontecem durante a deposição da camada: a reação predominante que é a formação de oxigênio, e a segunda, a de reoxidação do $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$. A taxa desta reação é determinada largamente pelo transporte de massa do Cr^{+3} (íon trivalente) na superfície do ânodo, podendo ser representadas por (NEWBY, 2000):



O banho de cromo convencional é usado em: eixos (rotores elétricos, bombas, turbinas), camisas interna de cilindros, fresador, broca, limador, ferramenta de prensagem, pistões, bielas, pontas e corpos de cilindros hidráulicos, calandras, estruturas para moldes de extrusão (indústria de embalagem), moldes para injeção de termofixos, termoplásticos, mandris, roscas transportadoras, placas de desgaste (WEINER, 1973 e CROMOFIX CROMO DURO).

CAPÍTULO 5
- COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO CROMO -

5. COMPORTAMENTO ELETROQUIMICO DO CROMO EM MEIO AQUOSO

5.1 Diagrama de Pourbaix

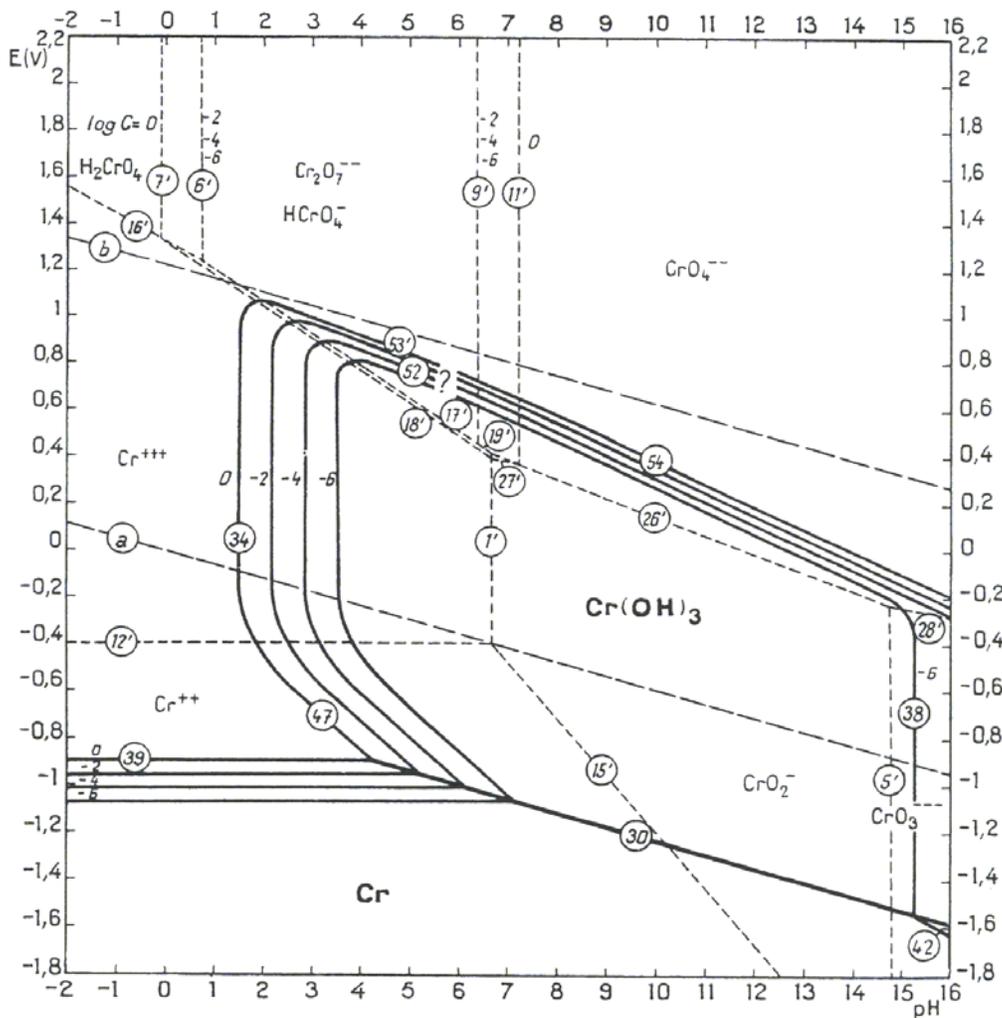


FIGURA 16 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POURBAIX PARA O SISTEMA CROMO-ÁGUA, A 25 °C. CONSIDERANDO $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$, SOLUÇÃO ISENTA DE CLORETO (POURBAIX, 1974).

O sistema complexo do cromo-água está nos diagramas representados pelas Figuras 16 e 17 em duas formas de óxido de cromo: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (hidratado) e Cr_2O_3 (anidro).

Na presença de soluções ácidas a água se decompõe com evolução de hidrogênio enquanto íons de Cr^{+2} são formados. Em soluções neutras e ligeiramente alcalinas sem cloretos, forma-se uma camada de óxido de cromo ou hidróxido, porém na presença de soluções não-oxidantes e bastante alcalinas tendem a dissolver íons na forma CrO_2^- e CrO_3^{-3} .

Em soluções que contêm cloretos, o cromo é atacado mais facilmente por soluções ácidas e alcalinas, devido ao aumento da solubilidade de hidróxido.

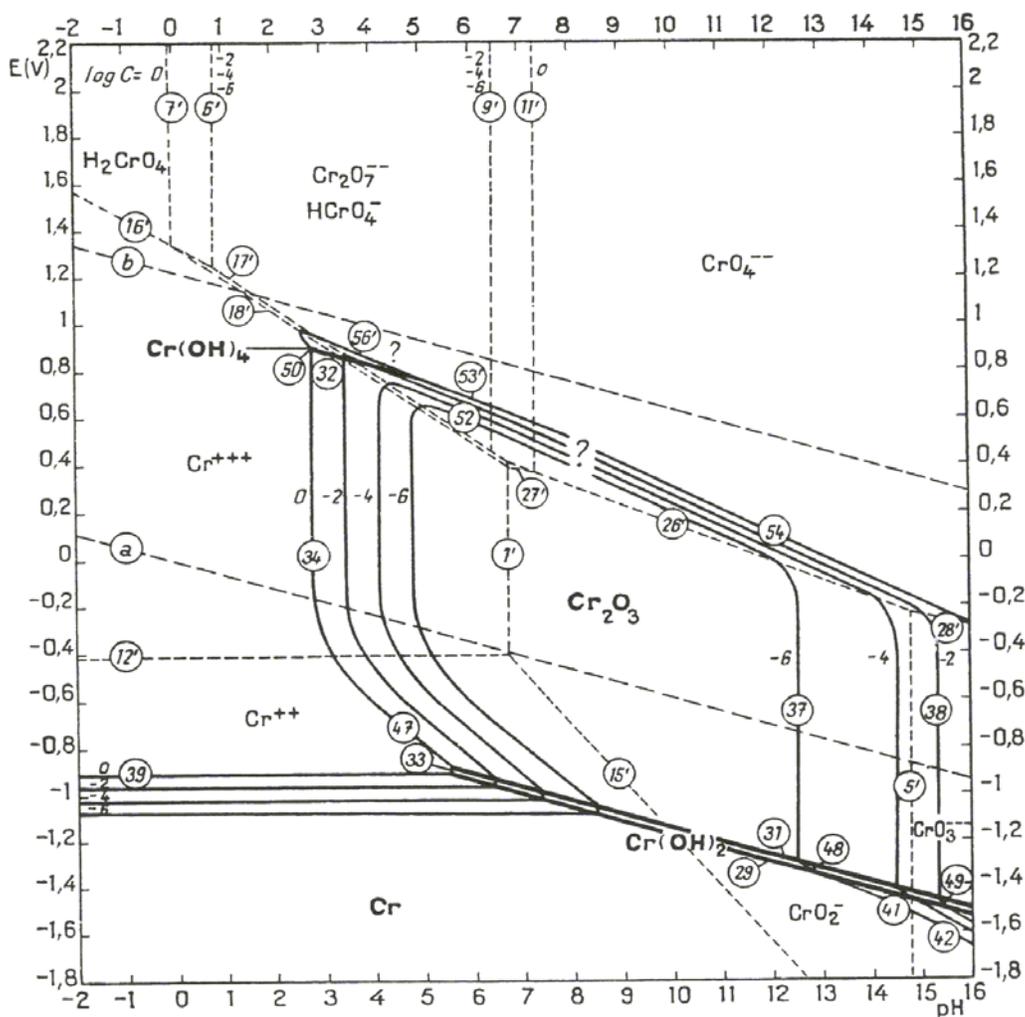


FIGURA 17 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POURBAIX PARA O SISTEMA CROMO-ÁGUA, À 25 °C. CONSIDERANDO Cr_2O_3 , SOLUÇÃO ISENTA DE CLORETO (POURBAIX, 1974).

As Figuras 16 e 17 apresentam comportamento do cromo válido somente na ausência de substâncias que não formam complexos solúveis ou sais insolúveis.

Através de propriedades químicas e eletroquímicas do cromo pode-se dizer que o metal se comporta como se existisse em 2 estados distintos: estado ativo e passivo. No estado ativo, o metal parece ser extremamente corrosivo e no estado

passivo, comporta-se como metal nobre.

O estado ativo é produzido através do contato do metal com a solução de redução, HCl ou H₂SO₄, ou através da polarização catódica, enquanto que no estado passivo é produzido a partir do contato com a solução oxidante ou por polarização anódica em solução isenta de cloretos.

A mudança de um estado para outro pode ser efetuado modificando-se as propriedades oxidantes e redutoras das soluções ou invertendo a polarização. A ação oxidante do ar é freqüentemente suficiente para fazer a passagem do cromo do estado ativo para o passivo.

Através da polarização eletroquímica do metal permite observar a passagem do estado ativo para o passivo e vice-versa. POURBAIX (In GRUBE et al., 1926) caracterizou o comportamento anódico em: soluções ácidas na qual o pH= 1 até 2 (0,01 e 0,1 M de H₂SO₄ e 0,01 M de HCl), a polarização exibe uma curva que corresponde à dissolução do metal, formando íons Cr⁺² para potenciais em torno de -0,5 até -0,6 V. Um aumento na densidade de corrente produz aumento acentuado do potencial para um valor de 1,2 V, este aumento abrupto no potencial corresponde a uma mudança do estado ativo do metal para o passivo. Em soluções neutras, KCl 1M, presença de íons de Cr⁺² na solução e aumento do potencial ocorre à dissolução do cromo como ácido crômico. Em soluções alcalinas de pH= 14, KOH 1M (hidróxido de potássio) aumento dos potenciais dentro dos limites de densidade de corrente, de 0,57 V para 0,90 V o eletrodo dissolve-se como íons cromato CrO₄⁻².

Na Figura 17 quando o cromo em solução na forma de íons Cr^{+2} durante a polarização anódica em solução ácida, corresponde ao espaço entre as linhas 39 e 47, o salto do potencial que começa aproximadamente em $-0,5$ até $-0,6$ V corresponde ao eletrodo que está coberto com um filme de óxido ou hidróxido. Ao redor de $1,2$ V, correspondente à linha 52 que caracteriza a dissolução deste óxido ou hidróxido como íons HCrO_4^- , o mesmo acontece para soluções alcalinas, o eletrodo é coberto inicialmente com óxido ou hidróxido e dissolvido como íons de cromato CrO_4^{2-} com potenciais mais altos (linha 54) da Figura 17.

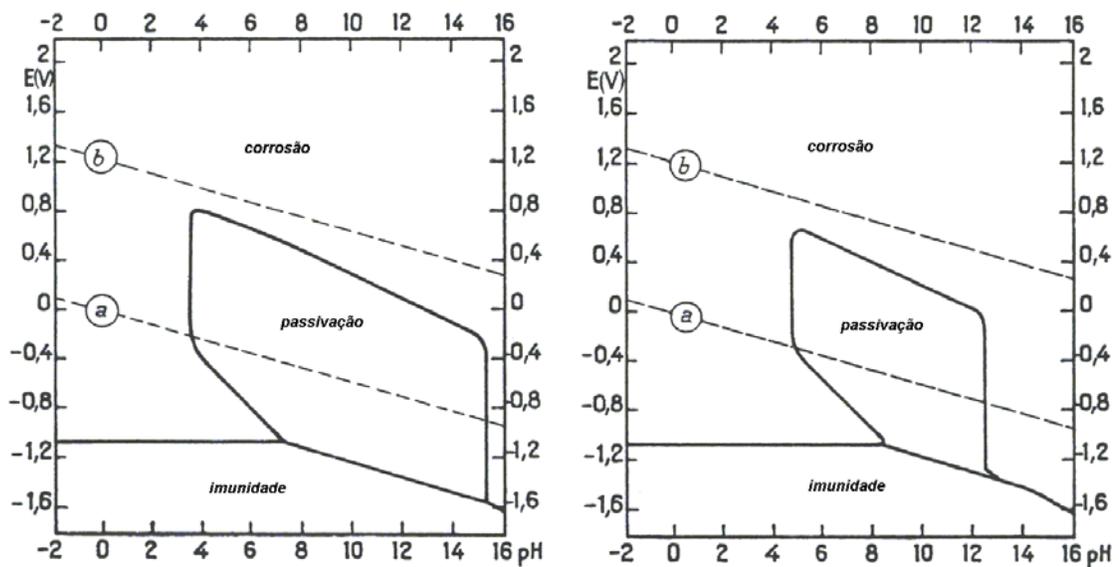


FIGURA 18 (a)

FIGURA 18 (b)

FIGURA 18 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POURBAIX PARA O SISTEMA CROMO-ÁGUA, À 25 °C. CONSIDERANDO $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$ E Cr_2O_3 SOLUÇÕES ISENTAS DE CLORETOS (POURBAIX, 1974).

As Figuras 18 (a) e 18 (b) representam condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação do cromo a 25 °C sem a presença de cloretos na solução.

CAPÍTULO 6
- COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO EM
MEIO NEUTRO À LEVEMENTE ALCALINO –

6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO EM MEIO NEUTRO À LEVEMENTE ALCALINO

Durante a formação do filme anódico do ferro como mostra a Figura 19, em um sistema aquoso de tampão carbonato/bicarbonato, verifica-se que o ferro apresenta um comportamento ativo-passivo.

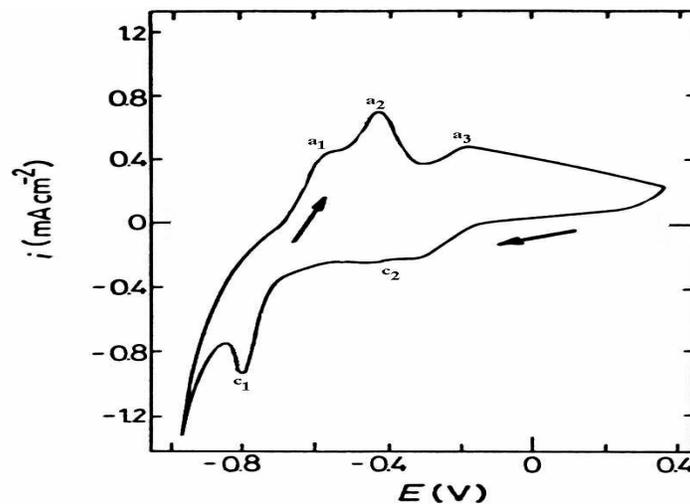


FIGURA 19 - VOLTAMETRIA DO FERRO EM SOLUÇÃO TAMPÃO DE CARBONATO/BICARBONATO, $V = 25 \text{ mV/s}$ COM OS POTENCIAIS MEDIDOS EM RELAÇÃO AO ENH (ELETRODO NORMAL DE HIDROGÊNIO) (CASTRO e VILCHE, 1991).

Na região ativa existem três picos, os quais foram denominados de “a₁”, “a₂” e “a₃”. Uma larga região de passivação é observada a partir da região de potencial do pico “a₃” até a região de transpassivação ou evolução de oxigênio. Durante a redução desse filme, observam-se dois processos catódicos, denominados de “c₂” e “c₁”.

VILCHE e CASTRO (1991) e ALBANI et al., (1986), estudaram o primeiro processo anódico, e mostraram que esse processo está relacionado com a formação de uma monocamada de hidróxido ferroso $Fe(OH)_2$. Devido à pequena espessura da monocamada, torna-se muito difícil a determinação da composição pelo método físico “in-situ”.

Nos trabalhos de VILCHE e CASTRO (1991) e ALBANI et al., (1986), fizeram uma precipitação química de hidróxido de ferro sobre platina e sobre o próprio ferro metálico e introduziram uma solução tampão, contendo carbonato/bicarbonato e, verificaram uma relação entre o potencial de pico encontrado para este sistema com o potencial de pico obtido na voltametria do ferro policristalino no mesmo eletrólito.

Através do trabalho de MISAWA (1973), considerando a reação do ferro em meio aquoso:



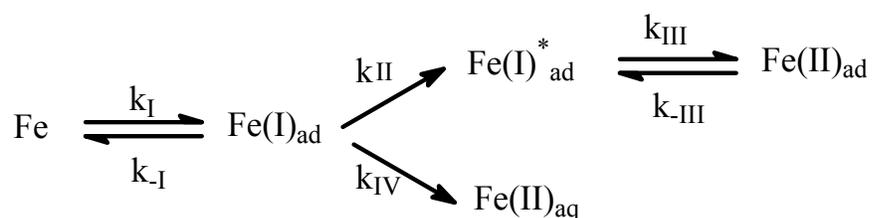
obtém-se a equação de Nernst::

$$\text{EQUAÇÃO 3} \quad E = -0,104 - 0,0592 \cdot pH$$

e portanto, extraindo-se o potencial de equilíbrio termodinâmico da formação do hidróxido ferroso e considerando-se um valor de pH próximo a 9 (sistema em estudo), obtêm-se um valor de -637 mV em relação ao eletrodo de referência normal de hidrogênio, e portanto, bem próximo ao potencial de pico do processo “a₁” na voltametria.

Nos trabalhos de ALBANI et al., (1986), VILCHE e CASTRO (1991), REAL et al., (1991) e ARVIA et al., (1991), utilizaram técnicas de impedância, curvas de polarização em estado estacionário e eletrodos rotatórios de disco-anel. Os autores apresentaram um mecanismo envolvendo dois intermediários de Fe (I) adsorvidos e energeticamente diferentes, na formação paralela de Fe(OH)_2 e espécies solúveis de Fe (II), como mostra a reação abaixo:

REAÇÃO 14



sendo que $E_I > E_{II} > E_{III}$ e $E_{IV} \ll E_{II}$ para baixos potenciais onde o pico “a₁” é voltametricamente formado e, $E_I > E_{IV} \gg E_{II} \ll E_{III}$ para potenciais mais positivos correspondendo para a porção ascendente do pico “a₂” na voltametria.

Em relação ao pico “a₂”, VILCHE e CASTRO (1991), ALBANI et al., (1986), REAL et al., (1991), ARVIA et al., (1991) e VALENTINI et al., (1985) apresentaram que este processo envolve uma série de reações complexas. Paralelamente a dissolução química do hidróxido ferroso, ocorre à formação de alguns compostos solúveis, os quais são dependentes das espécies presentes no eletrólito e, para um meio contendo carbonato/bicarbonato, os compostos solúveis, provavelmente, formados são: FeHCO_3^+ , $\text{Fe(HCO}_3)_2$ e FeCO_3 entre outros, os quais tornam-se os maiores contribuintes na região de potenciais entre os picos “a₁” e “a₂”.

Nos trabalhos realizados por CASTRO et al., (1991) e VALENTINI et al., (1985), utilizaram um eletrodo rotatório de disco-anel, aqueles comprovaram que esta transformação é acompanhada de um processo de dissolução, e as correntes observadas no anel para este processo podem alcançar até 10 % das correntes observadas no eletrodo de disco. Quando o potencial evolui para valores positivos, próximos ao potencial de pico “a₂” têm-se uma gradual formação de Fe₃O₄, que é o constituinte interno da camada de óxido passivo. O óxido Fe₃O₄ tem características magnéticas e, conseqüentemente, não apresenta fotoefeito.

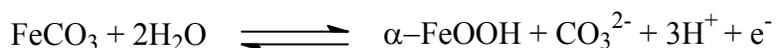
Paralelamente, nesta região de potenciais, devido à formação de espécies solúveis de Fe (II), principalmente FeCO₃, é possível o aparecimento de compostos insolúveis de Fe (II) na superfície do filme através do mecanismo de dissolução-precipitação. De acordo com este mecanismo, a saturação local de espécies solúveis de Fe (II) na interface filme de óxido/solução favorece a precipitação de FeCO₃, particularmente na ausência de convecção forçada.

Análises de XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X) mostram a presença de carbonatos na composição da camada anódica formada em soluções de carbonato/bicarbonato na região de potenciais do pico “a₂”. Estas informações, em conjunto com as informações apresentadas a partir das medidas de espectroscopia feitas, apresentaram que este segundo pico na voltametria corresponde basicamente a um óxido ferroso-férrico (Fe₃O₄), o qual pode conter quantidades variáveis de contaminantes de carbonatos e defeitos, dependendo das condições na qual o filme é crescido. Este filme é da ordem de algumas monocamadas e, para esta região de potenciais, a camada de hidróxido ferroso transformou-se totalmente em ferroso-férrico.

RUBIN e DUNNWALD (1989) e GALINDO et al., (1990), apresentaram em seus trabalhos que a formação do Fe (III) a partir da oxidação do Fe₃O₄ é possível a partir de -700 mV em função do eletrodo de calomelano saturado, para soluções com pH 13, ao converter este valor para o pH 9 tem-se um potencial de equilíbrio próximo a -400 mV.

Nos trabalhos realizados por CASTRO e VILCHE (1991), ALBANI et al., (1986) e MISAWA (1973) apresentaram que a região de potenciais do pico “a₃” é influenciada pela concentração de íons carbonato existente na solução. Esta região de potenciais também pode estar associada com a oxidação do FeCO₃, incorporados ao filme de Fe₃O₄, para espécies de óxidos contendo Fe (III) através da seguinte reação:

REAÇÃO 15



e pela desidratação tem-se que:

REAÇÃO 16



COHEN e HASHIMOTO (1974), MACDOUGALI e GRAHAM (1995) apresentaram que para potenciais mais positivos que o potencial de pico “a₃”, ocorre um aumento na espessura do filme até um valor limite de aproximadamente 10 nm, e que este filme tem uma estrutura duplex, consistindo de uma camada interna formada por Fe₃O₄ com muitos defeitos, hidratada e bastante porosa, e uma camada externa desidratada, compacta e com poucos defeitos formada por Fe₂O₃, como mostra a Figura 20. Este filme externo comporta-se como um

pseudo-semicondutor e, quando iluminado, apresenta fotoefeitos.

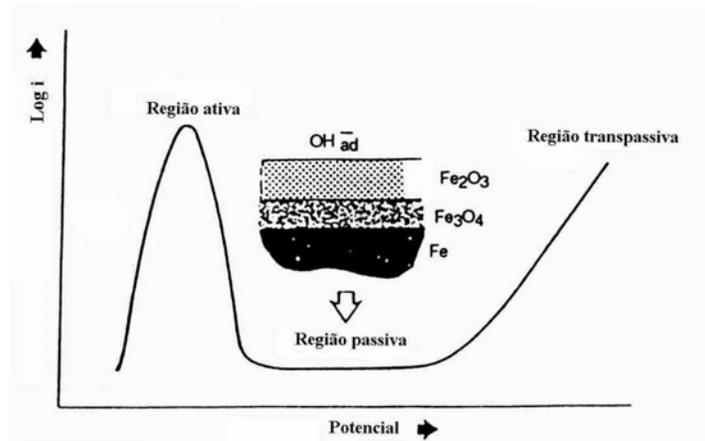


FIGURA 20 - CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA O FERRO EXIBINDO COMPORTAMENTO PASSIVO (MACDOUGALL e GRAHAM, 1995).

CAPÍTULO 7
- COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM
MEIO ALCALINO –

7. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO FERRO EM MEIO ALCALINO

SARASOLA et al., (1988) estudaram a passivação potenciodinâmica do ferro em solução de KOH 1M, através da técnica de voltametria cíclica, aplicando um modelo de resistência para camada porosa.

Segundo SARASOLA et al., (1988) a passivação anódica pode ser explicada por uma camada de revestimento de baixa condutividade sobre a superfície do eletrodo, desde que haja presença de poros na camada do revestimento. A partir disso, assume-se que a resistência do sistema da camada porosa é a taxa de reação formada que controla a camada.

A célula utilizada no experimento foi de três eletrodos: de trabalho, o contra-eletrodo e de referência.

Como eletrodo de trabalho, foi utilizada uma chapa de aço embutida numa resina acrílica onde 1 cm² de superfície ficou exposta numa solução de KOH. Para o contra-eletrodo, foi utilizada uma placa de Pt (platina) de 6 cm² e o eletrodo de referência foi o calomelano saturado (SARASOLA et al., 1988).

Para passivação do ferro no eletrólito de KOH foram registradas várias voltametrias com diferentes velocidades de varredura: 3; 5; 10; 20; 50; 100 e 200 mV.s⁻¹ (SARASOLA et al, 1988).

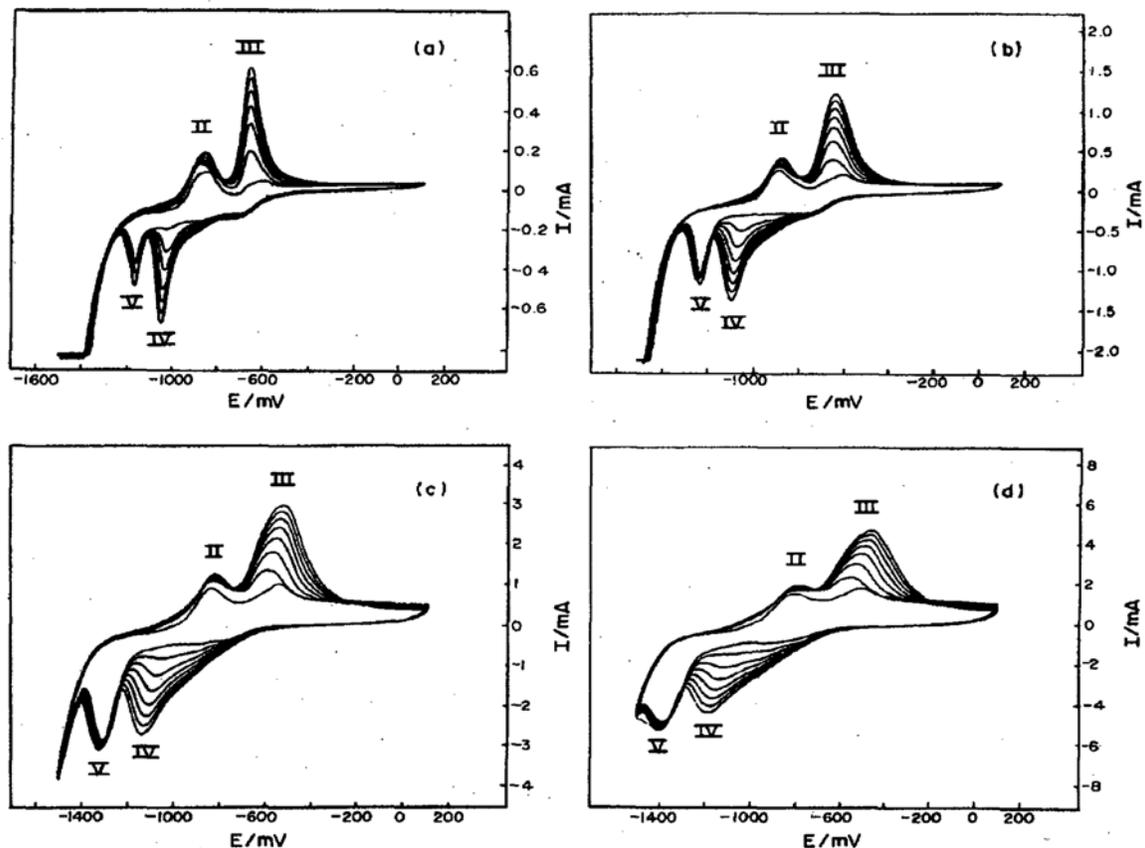


FIGURA 21 – VOLTAMETRIAS CÍCLICAS DO FERRO, POTENCIAL (mV vs SCE) x CORRENTE (mA), EM SOLUÇÃO 1M KOH: (a) 5 mVs⁻¹; (b) 10 mVs⁻¹; (c) 100 mVs⁻¹; (d) 200 mVs⁻¹ (SARASOLA et al., 1988).

Neste estudo feito por SARASOLA et al., (1988), os voltamogramas representados na Figura 21 foram obtidos para 5, 10, 100 e 200 mV.s⁻¹. Os limites de potencial de varredura anódico e catódico foi o mesmo para cada voltamograma (-1500/ + 100 mV vs SCE) (SARASOLA et al., 1988).

Com o aumento do número de ciclos, como mostra a Figura 21, pôde-se estudar a formação do filme anódico. Foram registrados oito ciclos sucessivos, para cada taxa de varredura (SARASOLA et al., 1988).

Segundo a Figura 21, os picos II e III são de oxidação e os IV e V são de redução. O pico I antes do II é visualizado apenas em baixas velocidades de

varredura, portanto aquele não ficou bem definido. Como não há um consenso acerca da composição das fases óxido/hidróxido formada em solução de hidróxidos, a maioria dos autores SARASOLA et al., (1988) (In MACDONALD et al., 1978; ALBANI et al., 1986) atribuem os picos anódicos II e III ao $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ e $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ respectivamente. O pico IV está na área de redução de $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ que é reduzido parcialmente a Fe metálico no pico V.

A carga de passivação aumenta com as varreduras sucessivas. Este aumento é observado, principalmente, nos picos III e IV que indica o espessamento da camada de passivação. Portanto, no pico II na região de potencial mostrada há uma variação muito leve na espessura dos filmes nos ciclos sucessivos (SARASOLA et al., 1988).

7.1 Modelo de Resistência da Camada de Filme Passivante

O modelo de resistência da camada de filme passivante proposta foi aplicado para simular a curva de passivação do ferro na solução de KOH (1M).

A carga referente ao processo de deposição sobre o eletrodo é proporcional à espessura da camada (d) e ao grau de cobertura (θ).

$$\text{EQUAÇÃO 4} \quad Q = \frac{zF\rho}{M} d\theta S = Q_o\theta$$

em que:

z = valência;

F = constante de Faraday;

ρ = massa volumétrica do componente de passivação;

M = peso molecular;

d = espessura constante da camada;

θ = grau de cobertura;

S = superfície do eletrodo;

Q_0 = carga deposição sobre toda superfície com espessura d .

$$\text{EQUAÇÃO 5} \quad I = \frac{dQ}{dt} = Q_0 \frac{d\theta}{dt}$$

$$\text{EQUAÇÃO 6} \quad E = vt = RI$$

em que:

I = intensidade de corrente;

v = velocidade de varredura;

R = resistência total do sistema;

E = potencial;

t = tempo.

$$\text{EQUAÇÃO 7} \quad H(\theta, t) = K_1\theta$$

$$\text{EQUAÇÃO 8} \quad H(\theta, t) = K_2t\theta$$

em que:

K_1 e K_2 : taxas das reações

Segundo SARASOLA et al., (1988) (In DEVILLIERS et al., 1986), a cinética do processo tem sido expressada pelas equações (7 e 8) de Avrami's de 1º e 2º ordem respectivamente. A ordem da reação está relacionado ao grau de cobertura (θ) que foi assumido neste trabalho o valor de 1.

A resistência total do sistema (R), resistência da camada eletrolítica (b) e a medida de condutividade do filme (r) estão representadas nas equações abaixo:

$$\text{EQUAÇÃO 9} \quad R = P_0 - b + \frac{b}{1 - r\theta}$$

$$\text{EQUAÇÃO 10} \quad b = \frac{d}{K_e S}$$

$$\text{EQUAÇÃO 11} \quad r = 1 - \frac{K_p}{K_e}$$

$$\text{EQUAÇÃO 12} \quad \frac{d\theta}{dt} = -Kt + \frac{vt}{Q_0 \left(P_0 - b + \frac{b}{1 - r\theta} \right)}$$

em que:

P_0 = resistência do sistema antes da formação do filme eletroquímico;

K_e = condutividade específica do eletrólito;

K_p = condutividade específica do filme ($K_p \ll K_e$).

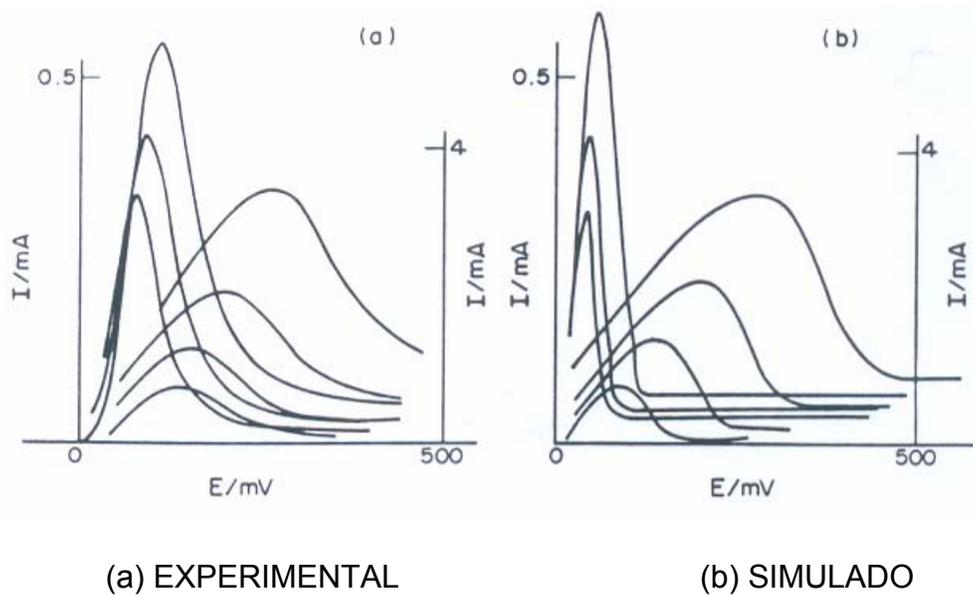


FIGURA 22 - CURVAS OBTIDAS A PARTIR DE VALORES IDEAIS PARA K E b, 4 CICLOS PARA DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA (VV): 3, 5, 10, 20, 50, 100 E 200 mV/s. POTENCIAL (mV vs SCE) x CORRENTE (mA), (a) EXPERIMENTAL E (b) SIMULADO (SARASOLA et al., 1988).

A partir das equações acima SARASOLA et al., (1988) conseguiu obter voltamograma (potencial x corrente) teórico como mostra a Figura 22 podendo comparar com os resultados experimentais.

$$\text{EQUAÇÃO 13} \quad I = I_{\text{pass}} + I_{\text{con}} + I_{\text{cap}}$$

$$\text{EQUAÇÃO 14} \quad I_{\text{res}} = I_{\text{con}} + I_{\text{cap}}$$

$$\text{EQUAÇÃO 15} \quad I_{\text{cap}} = ACv$$

em que:

I_{pass} = corrente de passivação;

I_{con} = corrente de consumo;

I_{cap} = corrente capacitiva;

A = área da superfície do eletrodo (1cm^2);

C = dupla camada capacitiva;

v = velocidade de varredura.

Os valores obtidos para camada capacitiva (C) depende do número de ciclos de varreduras, aqueles variam de $C = 5,3$ até $3,7$ mF do 1º até o 8º ciclo respectivamente. Estes valores são bons e estão de acordo com as medidas de impedância.

O carregamento da camada corresponde a estas capacitâncias, especialmente as obtidas a taxas de varreduras mais altas que são da mesma ordem de magnitude que a corrente Faradaic.

O pico da carga de passivação pode ser escrito da seguinte forma:

$$\text{EQUAÇÃO 16} \quad Q = Q_o + Q_{con} + Q_{cap}$$

em que:

Q_o = carga deposição sobre toda superfície com espessura d ;

Q_{con} = carga de consumo do processo;

Q_{cap} = carga capacitiva.

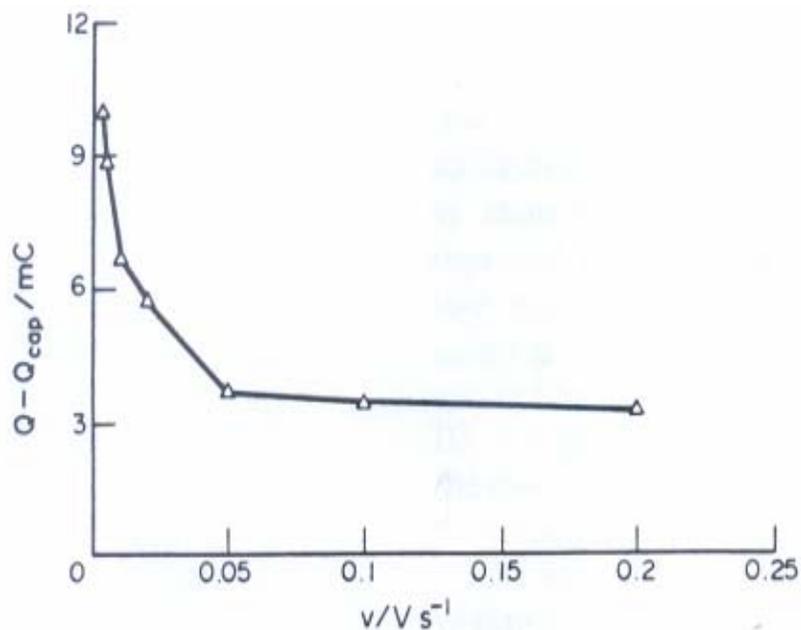


FIGURA 23 - VARIAÇÃO DE $Q - Q_{\text{cap}}$ VERSUS VELOCIDADE DE VARREDURA.
(SARASOLA et al., 1988).

Como se pode verificar na Figura 23 $Q - Q_{\text{cap}} = (Q_o + Q_{\text{con}})$ versus VV o 4º ciclo de varredura ($n=4$) diminui com o aumento da velocidade de varredura, de acordo com uma reação de consumo da combinação de passivação. O consumo é desprezível a altas taxas de varredura resultando em $Q - Q_{\text{cap}} = Q_o$.

7.2 DIAGRAMA DE POURBAIX DO FERRO

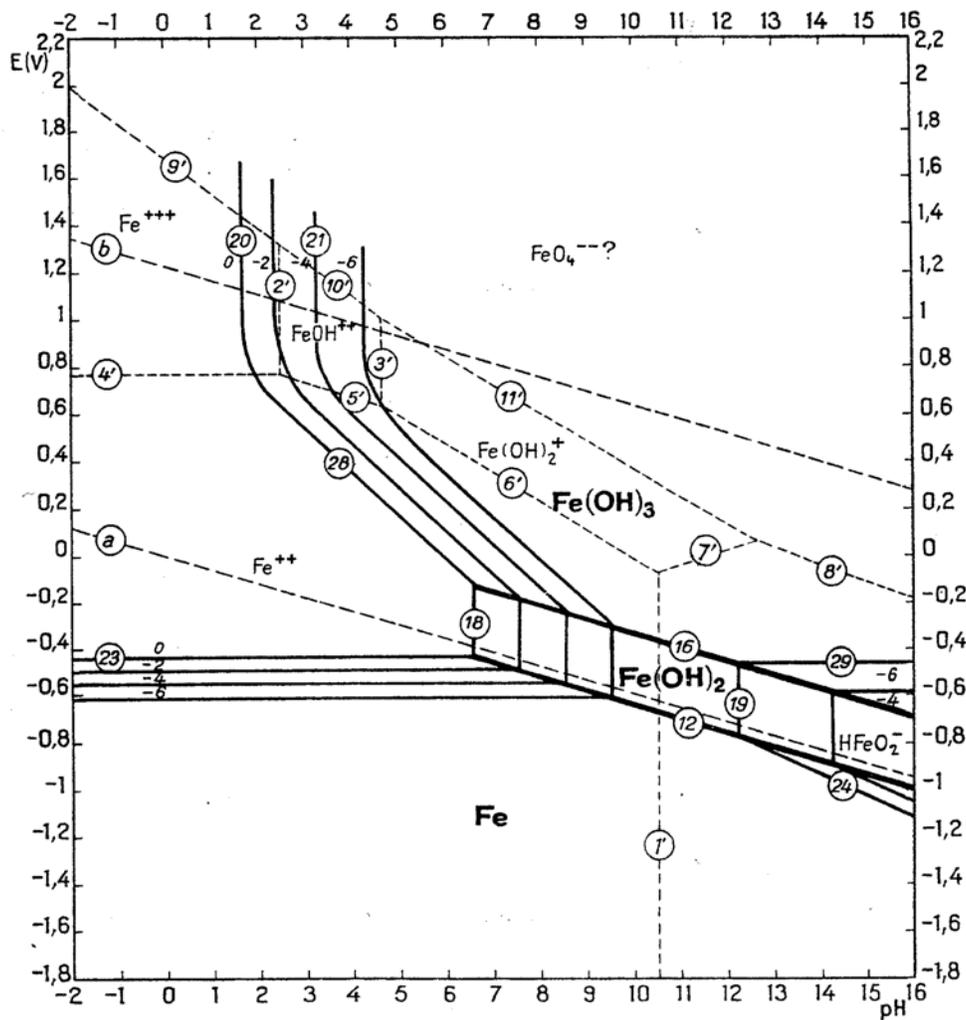


FIGURA 24 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO, POTENCIAL X pH PARA O SISTEMA FERRO – ÁGUA A 25 °C (CONSIDERANDO COMO SUBSTÂNCIAS SÓLIDAS APENAS Fe, Fe(OH)₂ E Fe(OH)₃) (POURBAIX, 1974).

A Figura 24 apresenta o diagrama POURBAIX do ferro-água a 25 °C em que se têm as condições de estabilidade termodinâmica do ferro na presença de água ou de soluções aquosas.

Instável na presença de água e num grande número de soluções aquosas não-oxidantes, o ferro apresenta-se ativo em soluções ácidas ocorrendo à dissolução do metal através da evolução do hidrogênio. Enquanto que em pH's ao redor de 10–13 (alcalino) o ferro recobre-se com um filme de óxido o qual protege do meio tornando-o passivo. Soluções alcalinas, com pH acima de 13, estão livres de agentes oxidantes que são altamente corrosivos (POURBAIX, 1974).

CAPÍTULO 8
- MATERIAIS E MÉTODOS -

8. MATERIAIS E MÉTODOS

8.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para determinar discontinuidades em revestimentos de cromo duro foi utilizada a técnica de dissolução anódica voltamétrica (DAV), porém foi necessário obedecer às condições citadas no Capítulo 3, pois estas são de extrema importância para a utilização da técnica.

Primeiramente foram construídos eletrodos de trabalho com revestimento, ou seja, substrato revestido com cromo duro, e eletrodos sem revestimento (apenas o substrato). O material utilizado na confecção dos eletrodos sem revestimento foi o aço carbono 1020 (ABNT).

Depois foram determinadas as seguintes etapas:

- Solução de passivação do substrato;
- Concentração ideal da solução de passivação;
- Velocidade ideal de varredura de passivação;
- Seleção dos potenciais onde o cromo duro não tenha reação química e o substrato sofra passivação;
- Determinação das densidades de cargas de passivação do substrato dos eletrodos revestidos e sem revestimento para o cálculo da porosidade;
- Determinação da espessura do revestimento;
- Polimento manual (lixas com granulometria de 600 e 400) para os eletrodos sem revestimentos;

- Análise do modelo de resistência da camada de filme passivante (SARASOLA, 1988).
- Construção das curvas de decaimento da porosidade em relação à densidade carga de deposição/ tempo de deposição.

Para observação de trincas nos revestimentos e confirmar os resultados obtidos foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura para analisar a estrutura morfológica do revestimento.

8.2 CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

8.2.1 Eletrodo de Aço Carbono 1020

O eletrodo de aço utilizado para definir as condições iniciais foi um aço ABNT 1020. Os corpos de prova com os quais se trabalhou eram retangulares com as seguintes dimensões: 5 x 15 x 0,1 cm.

Foi realizado um estudo eletroquímico do substrato (sem revestimento) em KOH 1M, para isso primeiramente fez-se um lixamento manual com lixas de granulometria de 600 e 400 (marca 3M) para retirada de óxidos formados. Em seguida, o corpo de prova foi lavado com água destilada, seco num secador e inserido na célula eletroquímica. A área exposta do corpo de prova foi de 1 cm² na solução 1M.

Na célula de eletrodo plano existe um anel de Teflon que permite a exposição de uma área de 1 cm² do eletrodo de trabalho à solução. Este anel foi utilizado unicamente para reduzir a corrosão e problemas de frestas na área de exposição da amostra.

8.2.2 Eletrodo de Aço Carbono 1020 Revestido com Cromo Duro

Os eletrodos de aço carbono 1020, primeiramente, foram retificados num rebolo de 150 e 250. Depois, foram imersos num banho químico desengraxante por um tempo de 5 min, e em seguida lavados com água e secos num secador de ar quente.

Após este tratamento de superfície foi feita a eletrodeposição num banho convencional (ácido crômico e sulfúrico) de cromo duro num tanque de PVC com capacidade de 25 L. Neste tanque havia uma solução contendo 250 g/L de CrO_3 (trióxido de cromo), o qual quando combinado com água forma o H_2CrO_4 (ácido crômico), e 2,5 g/L de SO_4 adicionado na forma de ácido sulfúrico como catalisador (BLUM e HOGABOOM, 1964, NEWBY, 2000).

No banho foi utilizado como anódo o eletrodo de Pb e a chapa de aço (eletrodo de trabalho) como catódo. Foi acoplado a este tanque um retificador para aplicar as densidades de correntes de trabalho e uma resistência para aquecimento. A temperatura foi controlada por um termômetro.

A eficiência catódica é relativamente baixa, normalmente não passa de 15 – 20 % num banho regular de ácido crômico (BLUM e HOGABOOM, 1964; REVESTIMENTOS CASCADURA).

A eletrodeposição foi feita da seguinte forma: trabalhou-se com duas temperaturas (45 e 55 °C) e com tempos deposições diferentes (2, 4, 6, 8 e 10 min) para cada densidade de corrente (3,10E-02; 4,65E-02; 6,20E-02; 7,75E-02 e 9,30E-02 A/cm²).

A concentração dos ácidos crômico e sulfúrico permaneceu constante durante o processo galvanostático. As variáveis estudadas foram: temperatura, densidade de corrente e tempo de deposição.

Para a realização da polarização voltamétrica os corpos de prova (revestidos) não foram lixados mecanicamente por causa do revestimento, apenas foram imersos na acetona P A (para retirada de gordura) e em seguida lavados com água destilada e secados. Posteriormente, foram posicionados na célula eletroquímica, submetidos a uma solução eletrolítica de KOH 1M. A área exposta deste eletrodo foi de 1 cm² a solução.

8.2.3 Posicionamento dos Pontos de Análise

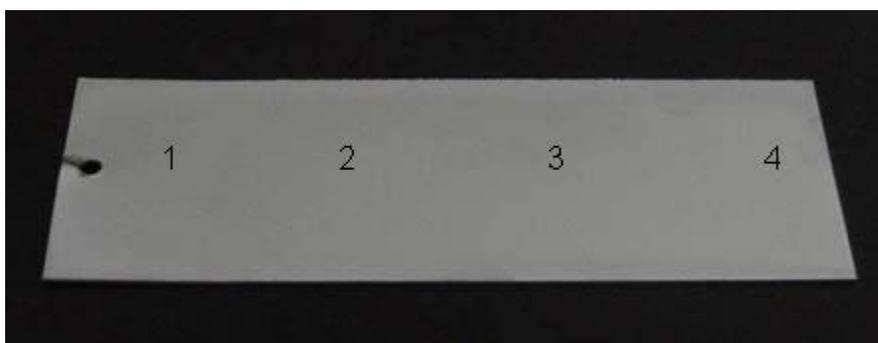


FIGURA 25 - POSICIONAMENTO DOS PONTOS NO ELETRODO DE TRABALHO QUE FICARAM EXPOSTOS À SOLUÇÃO ELETROLÍTICA KOH 1 M, T= 25 °C.

A Figura 25 mostra o posicionamento dos pontos no eletrodo de trabalho que foram analisados na célula eletroquímica (ver Figura 26) de eletrodo plano. Estes pontos são os locais de área que ficaram expostos à solução eletrolítica, porém, utilizou-se apenas as voltametrias cíclicas dos pontos 2 e 3 devido o seu comportamento voltamétrico.

8.3 ELETRODOS AUXILIARES

Como eletrodo de referência foi utilizado o de calomelano saturado Pt/Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{sat}, o qual possui um potencial de 240 mV em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão.

Como eletrodo auxiliar/contra-eletrodo foi utilizado uma tela de platina de aproximadamente 3 x 3 cm de dimensão, este eletrodo tem uma área maior que a do eletrodo de trabalho (1 cm²) para que as reações de oxidação aconteçam no ânodo sem interferências do contra-eletrodo. Neste caso, se área do contra-eletrodo fosse inferior a do eletrodo de trabalho as reações estariam sendo limitadas no anódo.

8.4 MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes utilizados nos experimentos eram de grau analítico e as soluções, preparadas com KOH, foram mantidas à temperatura ambiente (25 °C). As soluções de KOH 1M permaneceram na faixa de pH 13-14. A água utilizada no preparo das soluções, na lavagem dos materiais e eletrodos e durante todo o experimento foi água destilada.

Para os eletrodos sem revestimento utilizaram lixas com granulometria de 400 e 600 marca 3M, para aqueles revestidos com cromo duro foram primeiramente retificados num rebolo de 150 e 250 antes da deposição galvanostática.

8.4.1 Equipamentos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se um potenciostato Voltalab10 da Radiometer Analytical (modelo PGZ 100). Este equipamento foi acoplado a um microcomputador e controlado pelo software Voltmaster4.

Para análises das microestruturas foi usado um microscópio eletrônico de varredura: marca JEOL, modelo JSM-6360 LV, acoplado a um microcomputador e controlado pelo software da JEOL o qual permite fazer a leitura dos resultados da metalografia.

Também foram usados outros equipamentos como:

- Medidor de rugosidade (Surftest SJ-201P/ M/ S);
- Capela do laboratório;
- Balança Analítica (4 ½ dígitos);
- Secador (ar quente);
- Medidor de espessura (Elcometer 345);
- Retificador.

8.4.2 Célula Eletroquímica de Eletrodo Plano



FIGURA 26 – FOTO DA CÉLULA DE ELETRODO PLANO.

A célula de eletrodo plano, da marca Princeton Applied Research modelo K0235, construído de vidro Pyrex com formato cilíndrico e capacidade de 250 ml. A célula acomoda três eletrodos como mostra a Figura 26, o eletrodo de referência é inserido na célula num compartimento de 1,2 cm de diâmetro e 6 cm de profundidade o qual é preenchido com solução de KOH 1M tendo como objetivo evitar potencial de junção líquida.

O contra eletrodo utilizado foi de platina/ródio, o de trabalho foram às chapas de aço revestido com cromo duro as quais ficaram expostas 1 cm² a solução de KOH.

Os três eletrodos da célula foram conectados ao potenciostato Voltalab10 da Radiometer Analytical (modelo PGZ 100) ligados a um computador para

aquisição de dados, como se vê na Figura 27.

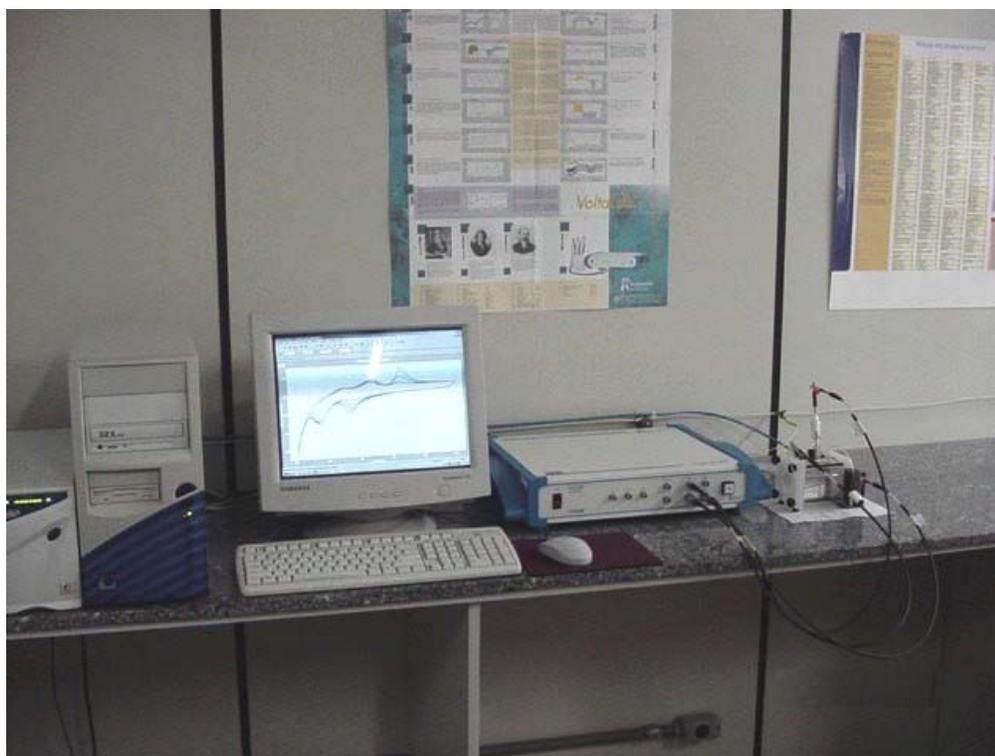


FIGURA 27 – VISÃO GERAL DA BANCADA DE TESTES ELETROQUÍMICOS. DA DIREITA PARA ESQUERDA: CÉLULA DE ELETRODO PLANO, POTENCIOSTATO E MICROCOMPUTADOR.

CAPÍTULO 9
- RESULTADOS E DISCUSSÃO -

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1 DETERMINAÇÃO DA SOLUÇÃO DE PASSIVAÇÃO

Foi estudado o comportamento eletroquímico do cromo e do aço (ver Figura 28), numa solução KOH 1M conforme foi feito por MAUL et al., (2002). Combinando a curva do cromo obtida por MAUL et al., (2002) da Figura 5 com a curva voltamétrica do eletrodo de aço carbono feita a $VV= 40 \text{ mV/s}$, solução KOH 1M obteve-se a Figura 28. Na qual pode-se visualizar presença de picos bem definidos para o aço e a inexistência de reação significativa na faixa de potencial de $-1,0$ a $-0,1 \text{ V}$ para o eletrodo de cromo, conforme os resultados obtidos por MAUL et al., (2002).

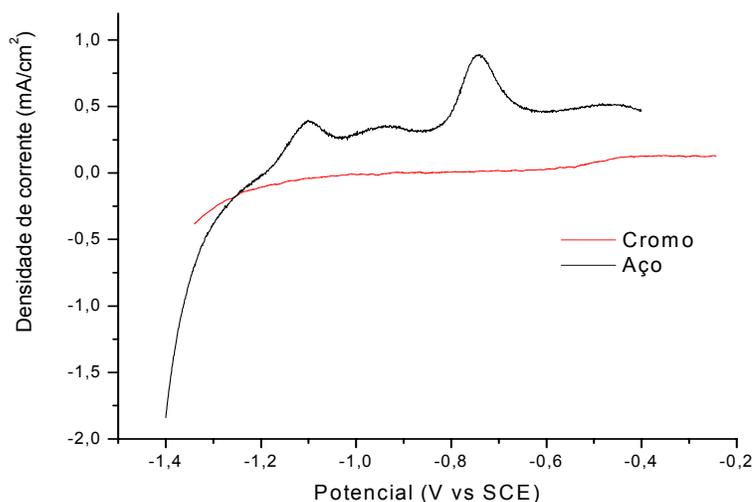


FIGURA 28 – VOLTAMETRIAS PARA O PROCESSO DE DISSOLUÇÃO/PASSIVAÇÃO PARA OS ELETRODOS DE CROMO E AÇO, $VV= 40 \text{ mV.s}^{-1}$, KOH 1 M.

— MAUL et al., (2002) — EXPERIMENTO.

9.2 CÁLCULO DA ESPESSURA DO REVESTIMENTO

Material depositado: cromo

Densidade (ρ)= 7,19 g/cm³

Peso Atômico (A)= 52 g/mol

Número de elétrons envolvidos na reação de deposição (n)= 6

A quantidade de material depositado está relacionada com a constante de Faraday. O Faraday (96500 C/mol) é a carga necessária para depositar 1 equivalente-grama de qualquer material. A partir disso:

$$1 \text{ Faraday} \rightarrow 96500 \text{ C/mol} \rightarrow \frac{A}{n} \rightarrow \frac{52}{6}$$

$$1 \text{ Faraday} \rightarrow 96500 \text{ C/mol} \rightarrow 8,6667 \text{ g de cromo}$$

Para uma carga de deposição, Q_{Dep} , conhecida têm-se:

$$96500 \text{ C/mol} \rightarrow 8,6667 \text{ g de cromo}$$

$$Q_{\text{Dep}} \rightarrow m_{\text{Cr}} \text{ g de cromo}$$

A carga deposição é calculada pela:

$$\text{EQUAÇÃO 17} \quad Q_{\text{Dep}} = I * t$$

I = corrente (A);

t= tempo (s).

Usando a definição da densidade:

$$\text{EQUAÇÃO 18} \quad \rho = \frac{m}{V} \rightarrow m_{\text{depositada}} = \rho \cdot A \cdot e$$

A= área geométrica do eletrodo de trabalho (150 cm²);

e= espessura (cm);

Q_{Dep}= carga de deposição (C).

9.3 VELOCIDADE DE VARREDURA IDEAL PARA O PROCESSO DE PASSIVAÇÃO

Na Figura 29 abaixo estão representadas as voltametrias do 1º ciclo do aço carbono para diferentes velocidades de varredura. A faixa de potencial escolhida para o desenvolvimento deste trabalho, teve como base trabalhos já publicados (MAUL et al., 2002).

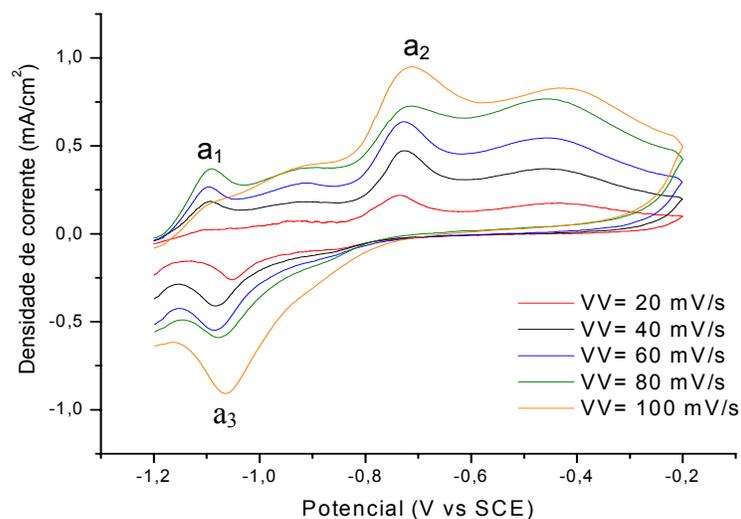


FIGURA 29 – 1º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO CARBONO EM KOH (1M), A DISTINTAS VELOCIDADES DE VARREDURA (T= 25 °C).

Como se pode verificar no voltamograma da Figura 29, existem 3 picos bem definidos os quais representam as fases de oxidação (a_1 e a_2) e de redução (a_3) respectivamente.

Pelo comportamento da Figura 29 observa-se que à medida que a velocidade de varredura aumenta, os picos anódicos e catódicos também

umentam, melhorando a sensibilidade da técnica e diminuindo o tempo de análise.

A Figura 30 mostra o comportamento do 2º ciclo do aço o qual apresenta uma melhor definição dos picos anódicos e catódicos.

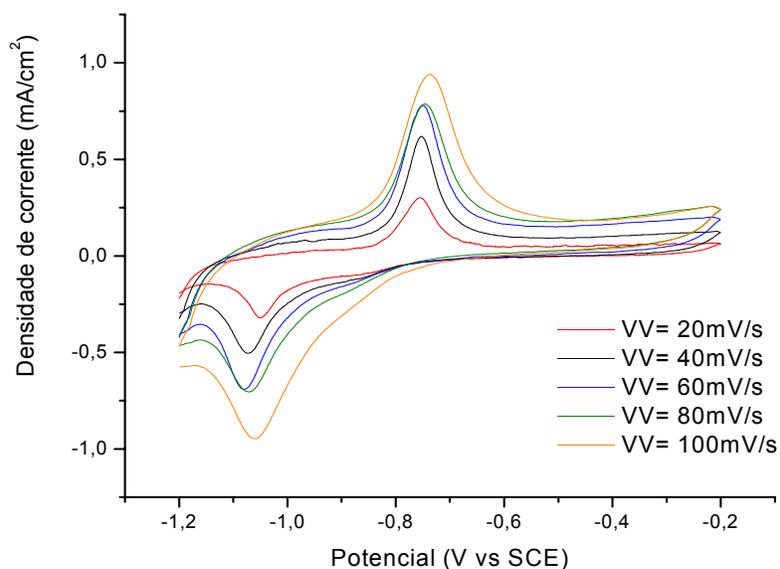


FIGURA 30 – 2º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO CARBONO EM KOH (1M), A DISTINTAS VELOCIDADES DE VARREDURA (T= 25 °C).

Foram registradas pelo menos quatro curvas de dissolução/passivação para o aço a cada velocidade de varredura. Destas, foram escolhidas arbitrariamente as que tiveram uma melhor definição dos picos obtendo-se assim a Figura 30.

Foi determinada a carga padrão de passivação do aço q_{pass}^0 , que é carga de passivação do eletrodo de aço carbono isento de revestimento, que está relacionado a 100 % do aço exposto. O valor da carga padrão foi encontrado através das áreas sob as curvas, da Figura 30, até sua linha base e dividida pela sua velocidade de varredura.

Com as cargas padrão calculadas obteve-se a Figura 31, na qual se observa uma diminuição da densidade de carga de passivação com o aumento da velocidade de varredura, porém isso aconteceu até a velocidade de 80 mV/s, depois houve um aumento.

Na faixa de potencial de -1,2 a -0,2 V não houve estabilidade na densidade de corrente no início da varredura, isto se observa na Figura 30, portanto foram realizadas mais voltametrias cíclicas agora na faixa de potenciais de -1400 até -400 mV (ver Figura 32) para obter resultados mais próximos de SARASOLA et al., (1988).

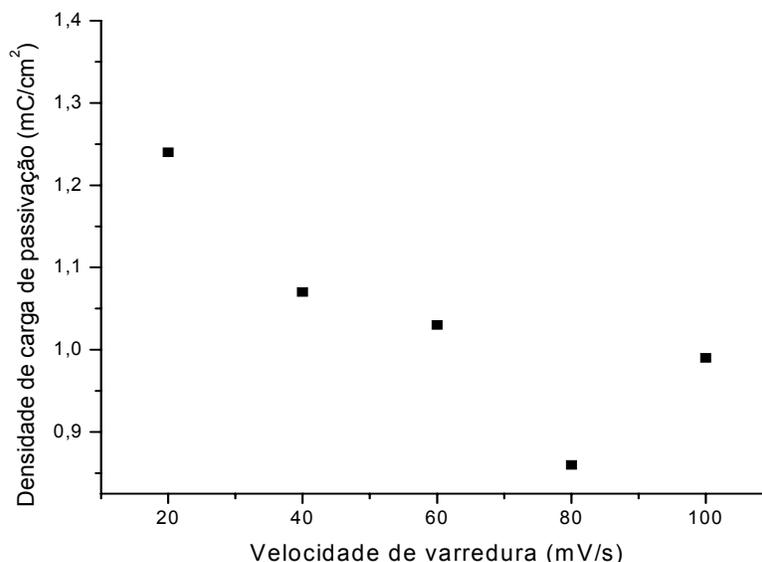


FIGURA 31 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO VERSUS VELOCIDADE DE VARREDURA. ELETRODO CÚBICO DE AÇO CARBONO, SOLUÇÃO DE PASSIVAÇÃO KOH (1M), 2º CICLO.

A Figura 32 apresenta um comportamento bastante similar com os resultados de SARASOLA et al., (1988). As voltametrias cíclicas, realizadas na

faixa de potenciais de -1400 a -400 mV, foram as que melhor definiu os picos anódicos e catódicos, os quais não se percebe na Figura 30.

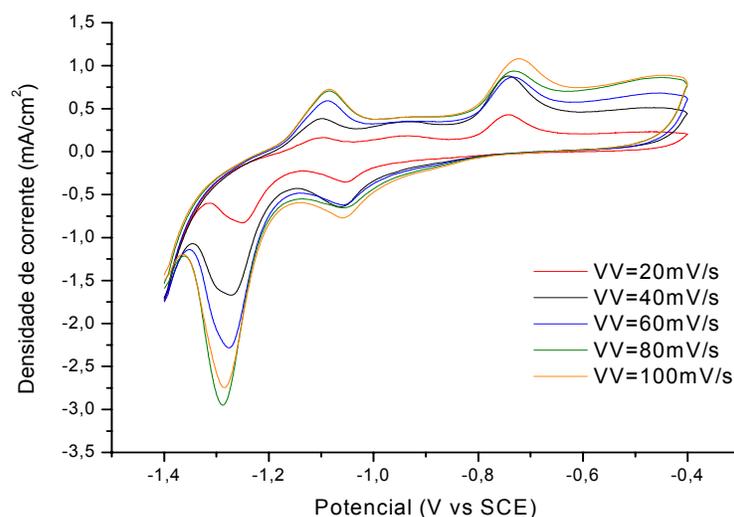


FIGURA 32 – 4º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO CARBONO EM KOH (1M), A DISTINTAS VELOCIDADES DE VARREDURA (T= 25 °C).

Na Figura 32 acima se verifica claramente que a densidade de corrente de início é mais constante que para o caso de potenciais de -1,2 a -0,2 V, o que induz a uma melhor reprodutibilidade e, conseqüentemente, regularidade nos resultados voltamétricos.

Através da Figura 32 calculou-se a densidade de carga de passivação do aço (q_{pass}^0) como foi descrito anteriormente na Figura 30, para determinar a melhor velocidade de varredura.

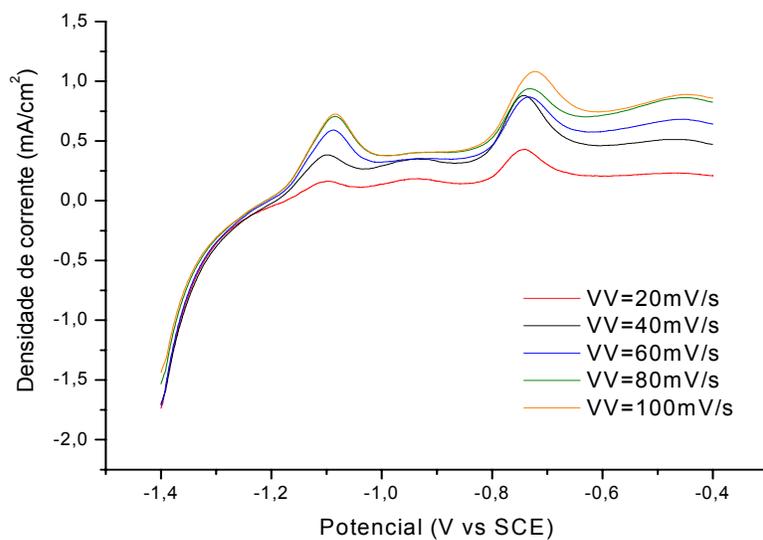


FIGURA 33 - 4º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO CARBONO EM KOH (1M), A DISTINTAS VELOCIDADES DE VARREDURA (T= 25 °C).

Para dar continuidade ao estudo, escolheu-se a velocidade de varredura de 40 mV/s. Entretanto, foi feito uma interpolação entre as velocidades de 20 e 60 mV/s (ver Figura 34) para determinar o valor da densidade de carga de passivação do aço (q_{pass}^0), o qual foi de 0,96 mC/cm².

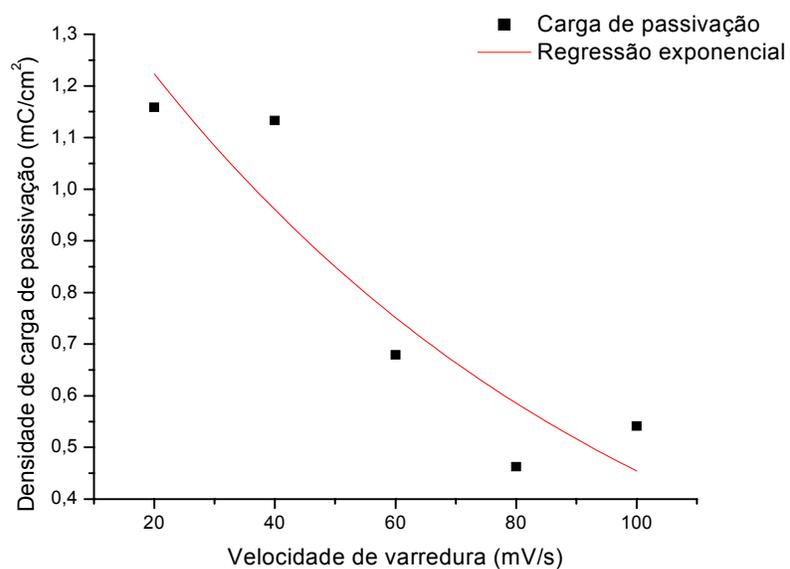


FIGURA 34 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO VERSUS VELOCIDADE DE VARREDURA. ELETRODO CÚBICO DE AÇO CARBONO, SOLUÇÃO DE PASSIVAÇÃO KOH (1M), 4º CICLO.

9.4 ANÁLISE VOLTAMÉTRICA DOS REVESTIMENTOS DE CROMO

Várias voltametrias cíclicas foram registradas para aço revestido com cromo duro há diferentes tempos deposição (5, 10, 20, 30, 40 e 50 min), temperaturas de 45 e 55 °C e densidades de corrente: 10,85E-02; 6,20E-02 e 3,10E-02 A/cm².

Nas Figuras de 35 a 37 não se observam reações anódicas significativas no revestimento de cromo para tempos de deposição superiores a 10 min, e o nível de ruídos é bastante reduzido para condições de $i_{dep} = 6,20E-02$ A/cm² e 3,10E-02 A/cm².

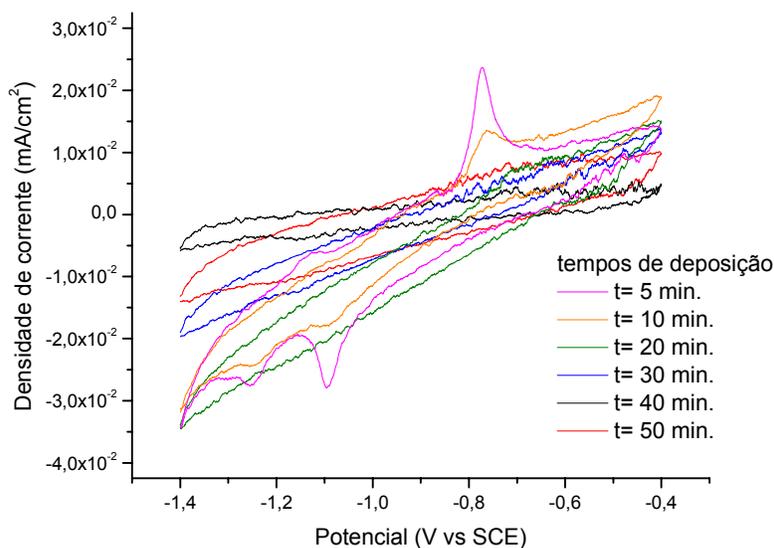


FIGURA 35 – 2º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, T= 55 °C E $i_{dep} = 10,85E-02$ A/cm². SOLUÇÃO: KOH (1M), VV= 40 mV/s A T= 25 °C. POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA DE 15 MICRAS.

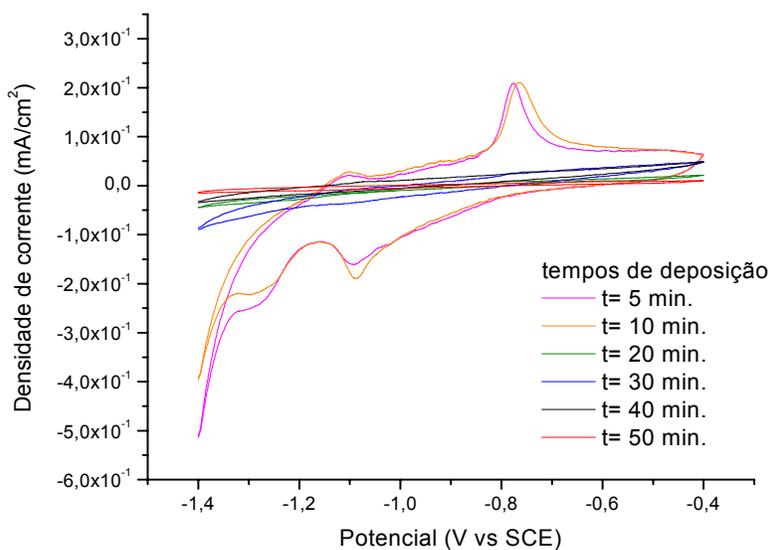


FIGURA 36 - 2º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, T= 55 °C E $i_{\text{dep}}= 6,20\text{E-}02$ A/cm². SOLUÇÃO: KOH (1M), VV= 40 mV/s A T= 25 °C. POLIMENTO MECÂNICO COM LIXA DE 15 MICRAS.

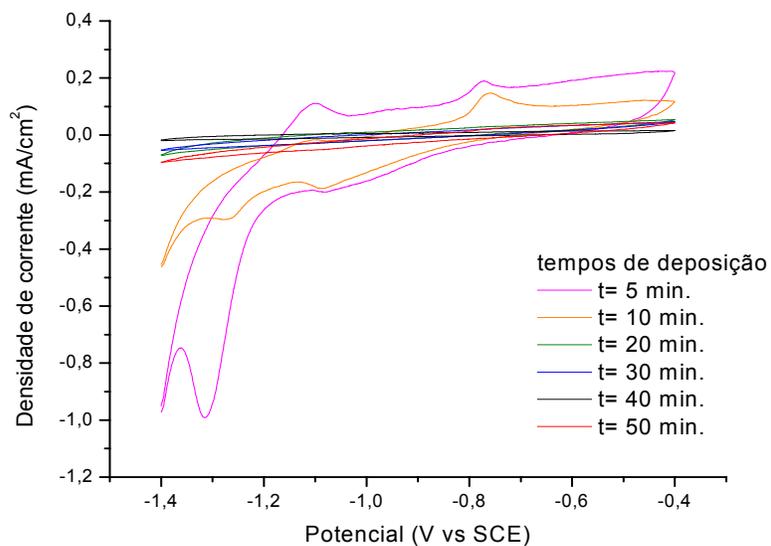


FIGURA 37 - 2º CICLO DAS CURVAS VOLTAMÉTRICAS DO AÇO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, T= 55 °C E $i_{\text{dep}}= 3,10\text{E-}02$ A/cm². SOLUÇÃO: KOH (1M), VV= 40 mV/s A T= 25 °C. POLIMENTO MECÂNICO NUM REBOLO DE 150 E 250.

O ruído observado nas curvas acima pode ser uma resposta da baixa corrente de dissolução. Também pode estar associado à formação de frestas causadas por irregularidades no processo de amplificação de rugosidade observado no revestimento de cromo.

Para tempos inferiores a 10 min, observam-se picos de dissolução associado ao processo de dissolução e passivação do aço. Estes picos certamente estão associados a descontinuidades do revestimento uma vez que ocorre na mesma faixa de potenciais que o dos picos de reação do aço, conforme mostram as Figuras 35, 36 e 37.

A avaliação do comportamento das curvas das Figuras 35 e 36 com a 37 indicam que a rugosidade inicial do aço carbono não interfere, de forma significativa, no comportamento voltamétrico do sistema. Reproduz-se de forma satisfatória a condição de picos do aço para depósitos obtidos há tempos inferiores a 10 min.

O aço carbono utilizado nos experimentos registrados nas Figuras 35 e 36 não sofreram nenhum processo de retífica apenas lixamento manual (granulometria de 15 micras). Já na Figura 37, o aço carbono utilizado foi retificado.

O cromo tem baixo poder de cobertura, apresentando dificuldades para deposição em poros, trincas ou pequenos defeitos superficiais. Nestas condições, é desejável, se não essencial em alguns casos, que a superfície esteja perfeitamente lisa e isenta de defeitos sendo necessário trabalho de retífica. Eventuais poros ou defeitos não eliminados durante a retífica, não serão cobertos

adequadamente pelo depósito, restando assim, pequenas áreas desprotegidas que se oxidarão rapidamente tão logo sejam postas em contato com o meio agressivo (REVESTIMENTOS CASCADURA).

Segundo CHIA et al., (2000) a porosidade nas camadas de cromo tem relação com o substrato, ou seja, rugosidade, defeitos tais como: trincas e cavidades propiciam o desenvolvimento de poros. Substratos mais lisos favorecem a formação de filmes com menor porosidade.

Baseado nas observações das curvas voltamétricas da aplicação da técnica DAV verifica-se que, depósitos obtidos para tempos superiores a 20 min, não apresentam descontinuidades ou porosidades detectáveis.

9.5 CURVAS DE POROSIDADE PARA DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTES

Conhecidos os parâmetros seguintes: solução de passivação, faixa de potencial em que ocorre a passivação, carga padrão de dissolução/passivação para o aço, pôde-se então dar início à determinação da porosidade do revestimento em relação à densidade de corrente ou da carga de deposição.

Foram obtidos depósitos de cromo para distintas densidades de correntes: $3,10E-02$, $4,65E-02$, $6,20E-02$, $7,75E-02$ e $9,30E-02$ A/cm² para as temperaturas de 45 e 55 °C. Para cada um destes depósitos, ou seja, para cada carga de deposição (Q_{Dep}), foi calculada a carga de dissolução/passivação do substrato revestido (q_{pass}). O valor desta carga foi calculado da mesma forma que para carga padrão, a área sob curva até a linha base desta.

Com os valores das cargas utilizou a Equação 1 para determinar a porosidade dos revestimentos e relacionar com as cargas de deposição.

As curvas voltamétricas obtidas para todas as densidades de correntes foram feitas em quatro pontos distintos nos corpos de prova (ver Figura 25). Porém, nos pontos 2 e 3, houve uma melhor definição dos picos anódicos e a partir disso trabalhou-se apenas com esses pontos em todos os experimentos. Estes pontos foram representados nas curvas como medida 1, 2 e sua média.

9.5.1 Curvas de Passivação para Diferentes Densidades de Correntes

As voltametrias representadas nas Figuras abaixo estão relacionadas ao banho de cromo galvanostático para as seguintes densidades de correntes: $3,10E-02$; $4,65E-02$; $6,20E-02$; $7,75E-02$ e $9,30E-02$ A/cm^2 para as temperaturas de 55 e 45 $^{\circ}C$ e tempos de deposição de 2, 4, 6, 8 e 10 min.

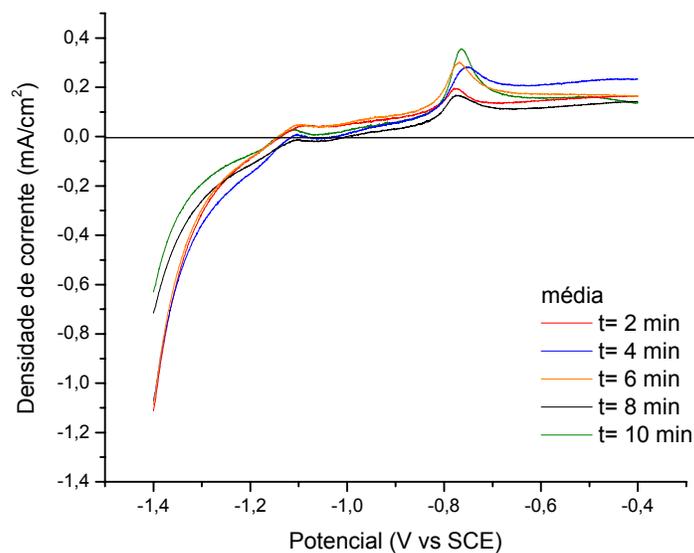


FIGURA 38 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02$ A/cm^2 E $T= 55$ $^{\circ}C$.

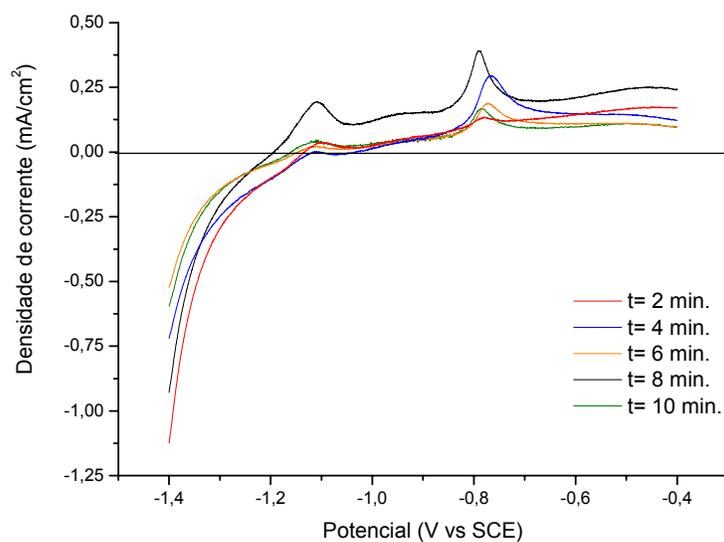


FIGURA 39 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE 3,10E-02 A/cm² E T= 45 °C.

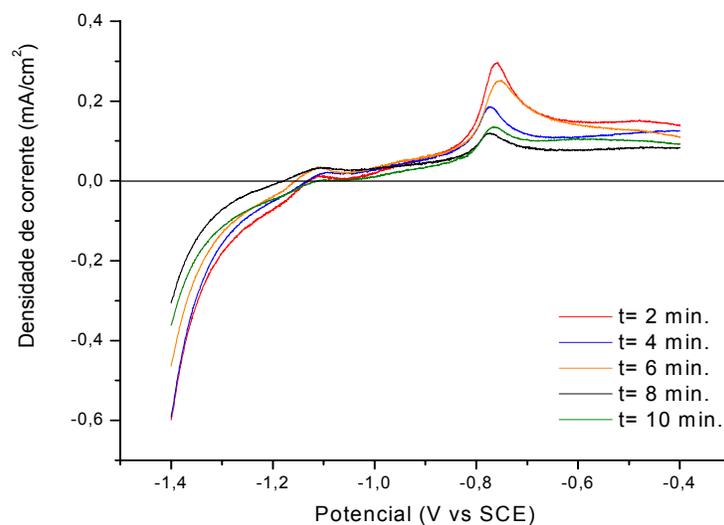


FIGURA 40 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE 4,65E-02 A/cm² E T= 55 °C.

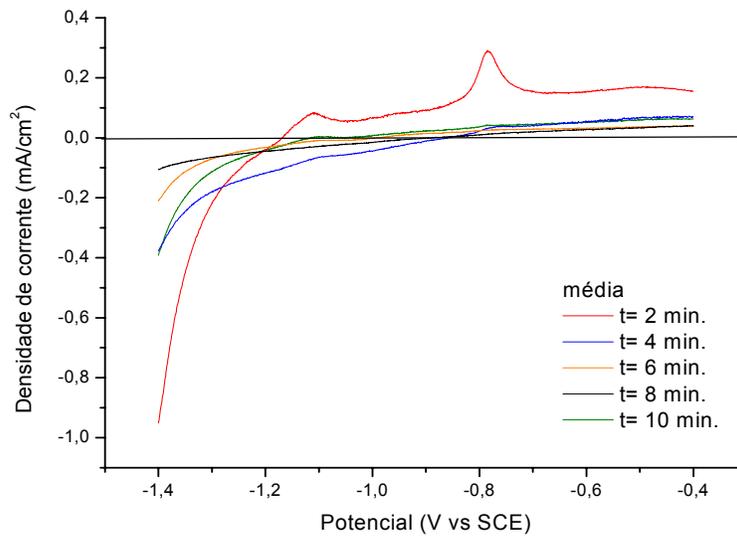


FIGURA 41 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE 4,65E-02 A/cm² E T= 45 °C.

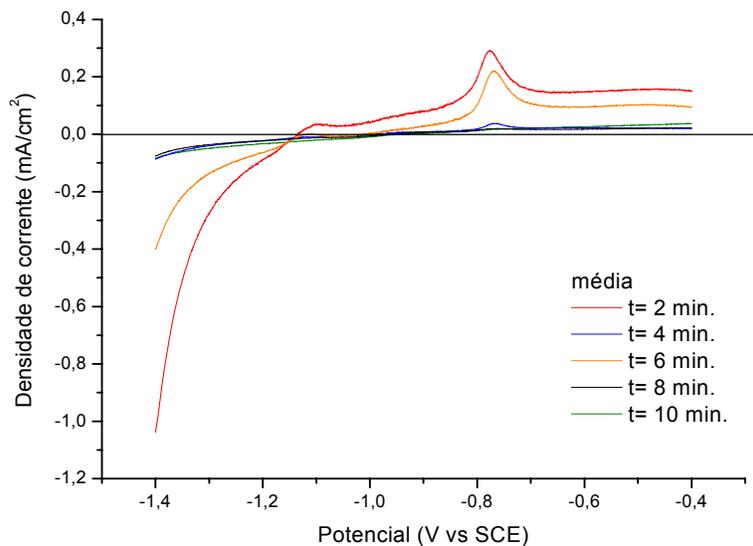


FIGURA 42 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE 6,20E-02 A/cm² E T= 55 °C.

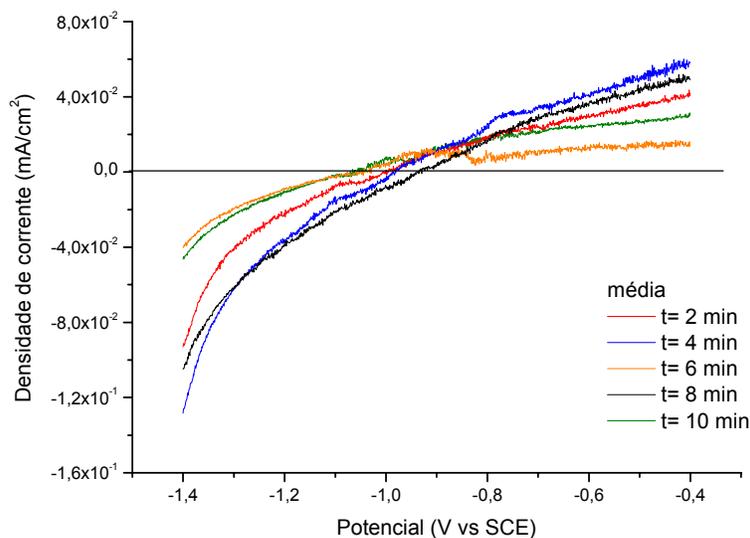


FIGURA 43 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE 6,20E-02 A/cm² E T= 45 °C.

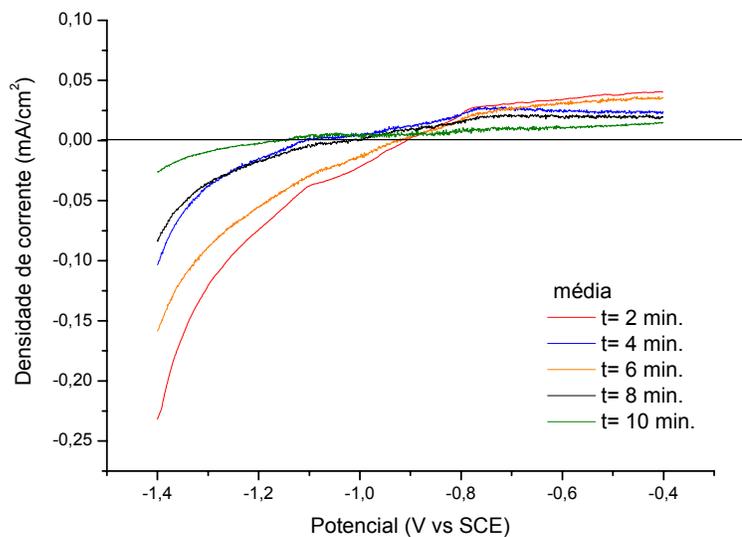


FIGURA 44 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE 7,75E-02 A/cm² E T= 55 °C.

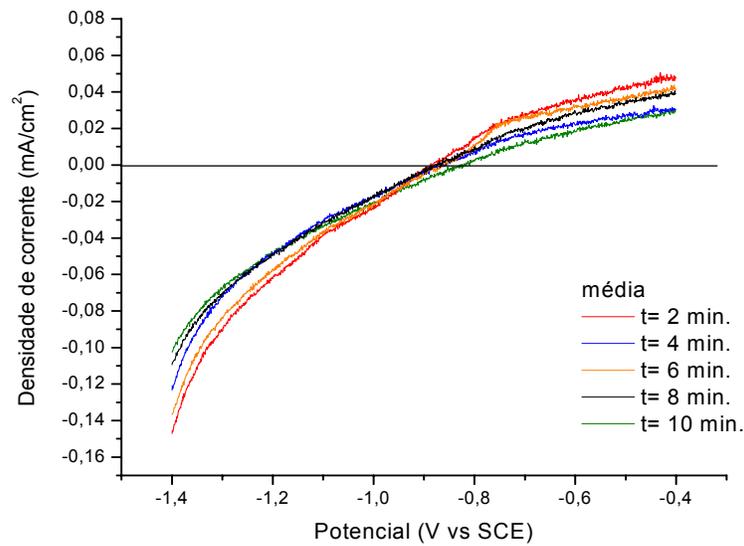


FIGURA 45 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

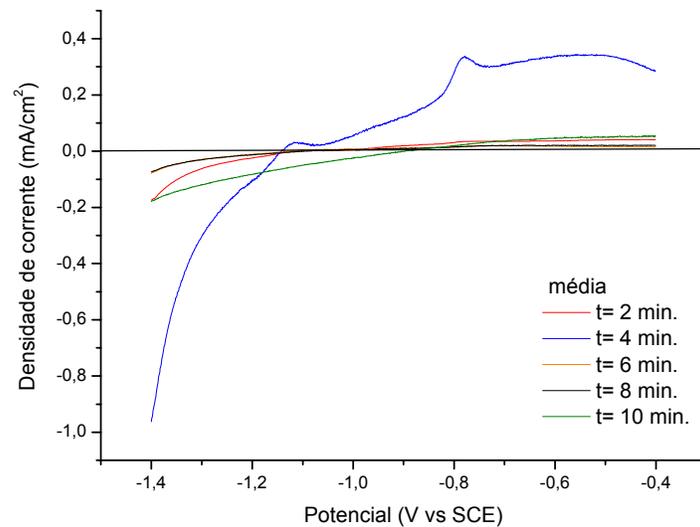


FIGURA 46 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$.

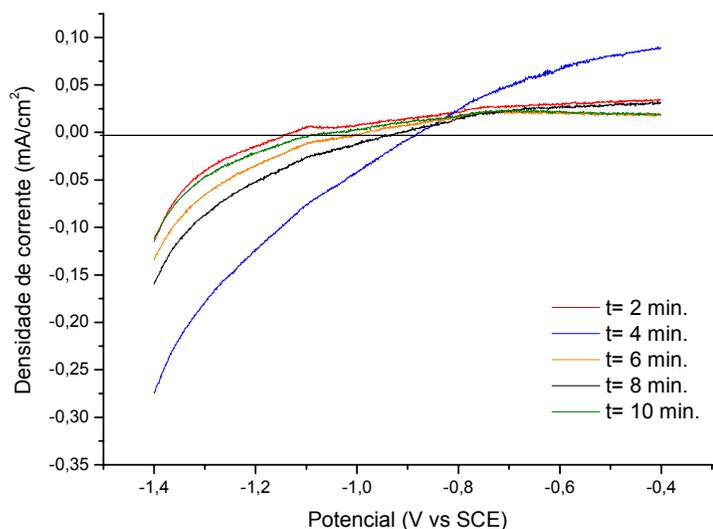


FIGURA 47 – MÉDIA DAS CURVAS DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO PARA DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO, NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$ E $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

As Figuras acima de 38 a 47 representam as curvas médias de dissolução/passivação do aço revestido das Figuras 62 a 111 (ver Apêndice). A partir destas foram calculadas as cargas de passivação/dissolução do aço revestido como mostram as Tabelas 6, 7, 8 e 9.

As Tabelas 6, 7, 8 e 9 apresentam as medidas das cargas de passivação do aço carbono revestido com cromo e sua média. Estas cargas foram relacionadas com as cargas de passivação do substrato isento de revestimento para então calcular a fração de porosidade (Equação 1).

TABELA 6 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO SUBSTRATO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ CORRESPONDENTE AS FIGURAS 62 A 66 (ver Apêndice).

DENSIDADE DE CORRENTE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$				
Tempo (min)	Medida 1 Qp (C/cm^2)	Medida 2 Qp (C/cm^2)	Média	Desvio Padrão (%)
2	5,02E-04	4,86E-04	4,94E-04	1,62
4	6,36E-04	4,78E-04	5,57E-04	14,18
6	7,17E-04	6,37E-04	6,77E-04	5,91
8	2,91E-04	2,90E-04	2,90E-04	0,34
10	5,52E-04	5,78E-04	5,65E-04	-2,30

TABELA 7 – DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO SUBSTRATO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ CORRESPONDENTE AS FIGURAS 67 A 71(ver Apêndice).

DENSIDADE DE CORRENTE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$				
Tempo (min)	Medida 1 Qp (C/cm^2)	Medida 2 Qp (C/cm^2)	Média	Desvio Padrão (%)
2	8,06E-04	4,53E-04	6,29E-04	28,01
4	4,06E-04	6,03E-04	5,05E-04	-19,52
6	3,64E-04	3,72E-04	3,68E-04	-1,09
8	9,73E-04	1,77E-04	1,37E-04	-29,06
10	3,20E-04	3,75E-04	3,47E-04	-7,93

TABELA 8 - DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO SUBSTRATO REVESTIDO COM CROMO PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ CORRESPONDENTE AS FIGURAS 72 A 76 (ver Apêndice).

DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$				
Tempo (min)	Medida 1 Qp (C/cm^2)	Medida 2 Qp (C/cm^2)	Média	Desvio Padrão (%)
2	5,36E-04	5,68E-04	5,52E-04	-2,90
4	4,32E-04	3,89E-04	4,11E-04	5,24
6	5,91E-04	5,03E-04	5,47E-04	8,04
8	3,90E-04	2,45E-04	3,18E-04	22,83
10	2,63E-04	3,08E-04	2,86E-04	-7,88

TABELA 9 - DENSIDADE DE CARGA DE PASSIVAÇÃO DO SUBSTRATO REVESTIDO COM CROMO PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ CORRESPONDENTE AS FIGURAS 82 A 86 (ver Apêndice)

DENSIDADE DE CORRENTE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$				
Tempo (min)	Medida 1 Qp (C/cm^2)	Medida 2 Qp (C/cm^2)	Média	Desvio Padrão (%)
2	5,68E-04	6,14E-04	5,91E-04	-3,87
4	6,55E-05	5,95E-05	6,25E-05	4,80
6	2,95E-04	2,95E-04	2,95E-04	0,04
8	4,65E-05	3,78E-05	4,21E-05	10,39
10	2,59E-04	2,90E-04	2,74E-04	-5,56

Nas Tabelas 10, 11, 12, 13 e 14 são apresentados os valores calculados da densidade de carga deposição, a massa teórica, ou seja, o que deveria ser depositado para a densidade de corrente aplicada no banho de cromo galvanostático e a massa prática, o que realmente foi depositado.

TABELA 10 – DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, MASSA TEÓRICA E MASSA PRÁTICA. DENSIDADE DE CORRENTE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ E } 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tempo (min)	Densidade de carga deposição (C/cm^2)	Massa teórica (g)	Massa prática (g) $55 \text{ }^\circ\text{C}$	Massa prática (g) $45 \text{ }^\circ\text{C}$
2	3,72	0,0501	1,08E-02	8,09E-03
4	7,44	0,1002	1,40E-02	4,85E-03
6	11,16	0,1503	1,24E-02	7,01E-03
8	14,88	0,2005	1,51E-02	7,55E-03
10	18,60	0,2506	1,40E-02	4,85E-03

TABELA 11 – DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, MASSA TEÓRICA E MASSA PRÁTICA. DENSIDADE DE CORRENTE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ E } 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tempo (min)	Densidade de carga deposição (C/cm^2)	Massa teórica (g)	Massa prática (g) $55 \text{ }^\circ\text{C}$	Massa prática (g) $45 \text{ }^\circ\text{C}$
2	5,58	0,0752	1,08E-02	1,13E-02
4	11,16	0,1503	8,09E-03	7,01E-03
6	16,74	0,2255	9,71E-03	1,08E-02
8	22,32	0,3007	5,93E-03	9,71E-03
10	27,90	0,3759	7,55E-03	9,71E-03

TABELA 12 – DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, MASSA TEÓRICA E MASSA PRÁTICA . DENSIDADE DE CORRENTE 6,20E-02 A/cm², T= 55 E 45 °C.

Tempo (min)	Densidade de carga deposição (C/cm ²)	Massa teórica (g)	Massa prática (g) 55 °C	Massa prática (g) 45 °C
2	7,44	0,1002	1,13E-02	7,01E-03
4	14,88	0,2005	1,08E-02	9,71E-03
6	22,32	0,3007	1,35E-02	7,01E-03
8	29,76	0,4009	1,13E-02	7,01E-03
10	37,20	0,5011	1,13E-02	1,08E-02

TABELA 13 – DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, MASSA TEÓRICA E MASSA PRÁTICA. DENSIDADE DE CORRENTE 7,75E-02 A/cm², T= 55 E 45 °C.

Tempo (min)	Densidade de carga deposição (C/cm ²)	Massa teórica (g)	Massa prática (g) 55 °C	Massa prática (g) 45 °C
2	9,30	0,1253	7,55E-03	4,31E-03
4	18,60	0,2506	6,47E-03	3,77E-03
6	27,90	0,3759	1,24E-02	5,39E-03
8	37,20	0,5011	7,55E-03	4,85E-03
10	46,50	0,6264	9,17E-03	5,39E-03

TABELA 14 – DENSIDADE DE CARGA DE DEPOSIÇÃO, MASSA TEÓRICA E MASSA PRÁTICA. DENSIDADE DE CORRENTE 9,30E-02 A/cm², T= 55 E 45 °C.

Tempo (min)	Densidade de carga deposição (C/cm ²)	Massa teórica (g)	Massa prática (g) 55 °C	Massa prática (g) 45 °C
2	11,16	0,1503	9,71E-03	1,13E-02
4	22,32	0,3007	8,09E-03	8,63E-03
6	33,48	0,4510	9,71E-03	9,71E-03
8	44,64	0,6014	1,19E-02	1,02E-02
10	55,80	0,7517	7,55E-02	1,13E-02

9.5.1.1 Curva de Porosidade

A regressão exponencial de primeira ordem é escrita geralmente da seguinte forma:

$$\text{EQUAÇÃO 19} \quad y = y_0 + A_1 * \exp\left(\frac{-(x - x_0)}{t_1}\right)$$

A expressão exponencial relaciona o termo y à fração de porosidade (θ), como medida da área do aço exposto à densidade de carga de deposição, Q_{Dep} em C/cm^2 . A curva da porosidade representada na Figura 48 é referente à temperatura de $55\text{ }^\circ\text{C}$ para as seguintes densidades de correntes: $3,10\text{E-}02$; $4,65\text{E-}02$ e $6,20\text{E-}02\text{ A}/\text{cm}^2$.

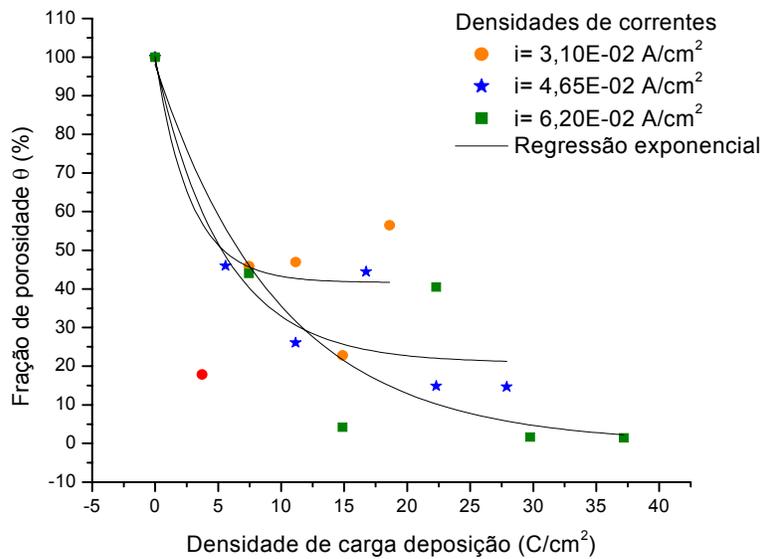


FIGURA 48 – POROSIDADE VERSUS DENSIDADE DE CARGA DEPOSIÇÃO DO CROMO. SOLUÇÃO: KOH (1M), $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $VV = 40\text{ mV/s}$. DENSIDADES DE CORRENTES: $3,10\text{E-}02$, $4,65\text{E-}02$ e $6,20\text{E-}02\text{ A}/\text{cm}^2$ PARA $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$.

TABELA 15 – REGRESSÃO EXPONENCIAL DAS CURVAS DE POROSIDADES PARA DENSIDADES DE CORRENTES: 3,10E-02, 4,65E-02 E 6,20E-02 A/cm² PARA T= 55 °C.

Densidades de correntes (A/cm ²) a T= 55 °C	Parâmetros	Valor	Erro (±)
3,10	y0	41,65	12,57
	A1	58,36	21,34
	t1	2,78	5,85
4,65	y0	20,84	9,51
	A1	78,43	15,66
	t1	5,35	2,87
6,20	y0	0	0
	A1	98,12	17,18
	t1	9,86	3,44

$$\text{EQUAÇÃO 20} \quad y = 41,65 + 58,36 * \exp\left(\frac{-Q_{Dep}}{2,78}\right) \quad i = 3,10E-02 \text{ A/cm}^2, T = 55 \text{ °C}$$

$$\text{EQUAÇÃO 21} \quad y = 20,84 + 78,43 * \exp\left(\frac{-Q_{Dep}}{5,35}\right) \quad i = 4,65E-02 \text{ A/cm}^2, T = 55 \text{ °C}$$

$$\text{EQUAÇÃO 22} \quad y = 98,12 * \exp\left(\frac{-Q_{Dep}}{9,86}\right) \quad i = 6,20E-02 \text{ A/cm}^2, T = 55 \text{ °C}$$

A curva de porosidade representada na Figura 49 é referente à temperatura de 45 °C para a densidade de corrente de 3,10E-02 A/cm².

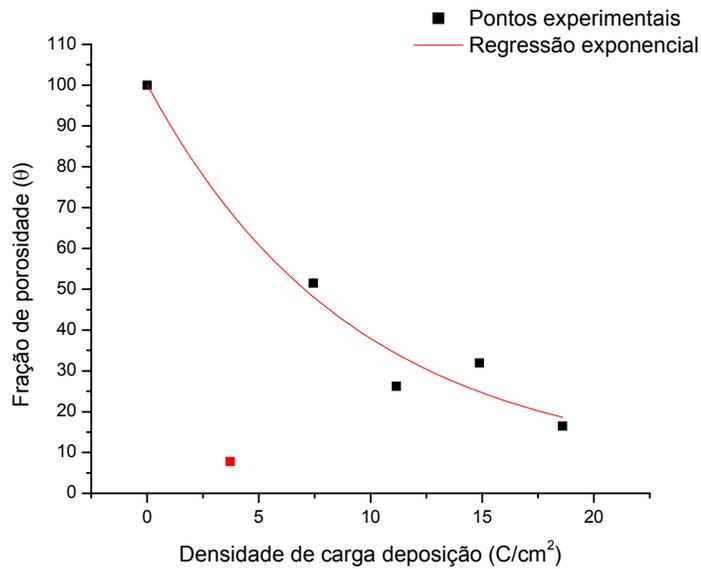


FIGURA 49 – POROSIDADE VERSUS DENSIDADE DE CARGA DEPOSIÇÃO DO CROMO. SOLUÇÃO: KOH (1M), T= 25 °C, VV= 40 mV/s. DENSIDADE DE CORRENTE: 3,10E-02 A/cm² E T= 45 °C.

TABELA 16 – REGRESSÃO EXPONENCIAL DA CURVA DE POROSIDADE PARA DENSIDADE DE CORRENTE: 3,10E-02 A/cm² E T= 45 °C.

Parâmetro	Valor	Erro (±)
y_0	6,07	21,16
A_1	94,14	21,34
t_1	9,24	4,80

EQUAÇÃO 23 T= 45 °C
$$y = 6,07 + 94,14 * \exp\left(\frac{-Q_{Dep}}{9,24}\right)$$

As Figuras 48 e 49 foram obtidas pelo cálculo da porosidade através da Equação 1. O valor da carga de passivação do aço (q_{pass}^0) usada foi de 0,96 mC/cm² (VV= 40 mV/s) da Figura 34 e as cargas de passivação dos substratos

revestidos foram obtidos pelas curvas médias das Figuras 38, 40 e 42 para a temperatura de 55 °C e densidades de correntes de 3,10E-02, 4,65E-02 e 6,20E-02 A/cm² respectivamente. Enquanto que para densidade de corrente de 3,10E-02 A/cm² e temperatura 45 °C foi usada as curvas médias da Figura 39.

Através da regressão exponencial podem-se obter as equações 20, 21, 22 e 23. O comportamento de todas as curvas foi semelhante, houve um decaimento da porosidade com o aumento da densidade de carga de deposição. Os pontos vermelhos nos gráficos 48 e 49 foram desconsiderados quando utilizou a equação exponencial de 1º ordem, devido a sua variação dos outros pontos obtidos.

Nas Figuras 77 a 81 (ver Apêndice) para densidade de corrente 4,65E-02 A/cm² a T= 45 °C percebe-se a falta de picos anódicos nas curvas, nas quais a técnica DAV não detectou porosidade. O filme de cromo revestiu, muito provavelmente, toda a superfície para temperatura de 45 °C.

Nesta densidade de corrente de 4,65E-02 A/cm² a técnica DAV mostrou que a porosidade foi menor em relação à 3,10E-02 A/cm² para temperaturas de 55 e 45 °C, pois a densidade de corrente aplicada foi maior.

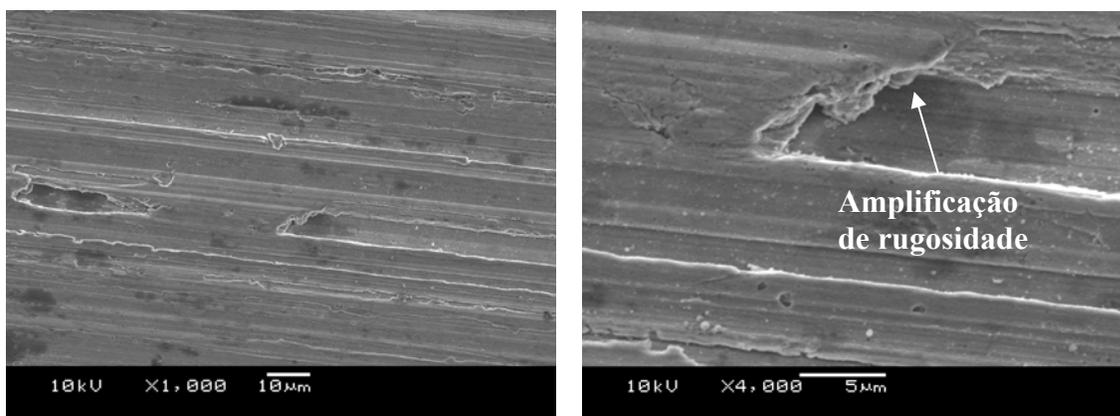
Observa-se através da técnica de DAV que não há picos de processo de passivação nas curvas das Figuras 43, 44, 45, 46 e 47 indicando que o nível de porosidade do revestimento não é detectável pela técnica ou que, simplesmente, não há poros. Desta forma, não foi feita análise de dados para a densidade de corrente de 6,20E-02 A/cm² a T= 45 °C e para 7,75E-02 e 9,30E-02 A/cm² nas temperaturas de 45 e 55 °C.

Quando se analisa o comportamento das Figuras 43, 44, 45, 46 e 47 em relação à Figura 5, para o caso do cromo, verifica-se que o aço está totalmente revestido por cromo sem indicação de ocorrência de descontinuidades.

9.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Esta análise foi feita para verificar a estrutura morfológica do revestimento, ou seja, analisar a presença de poros internos, amplificação de rugosidade e bolhas de hidrogênio. Na análise por MEV dos revestimentos de cromo, não foram levadas em consideração manchas e ranhuras presentes.

As imagens de MEV das superfícies analisadas estão apresentadas nas Figuras a seguir:

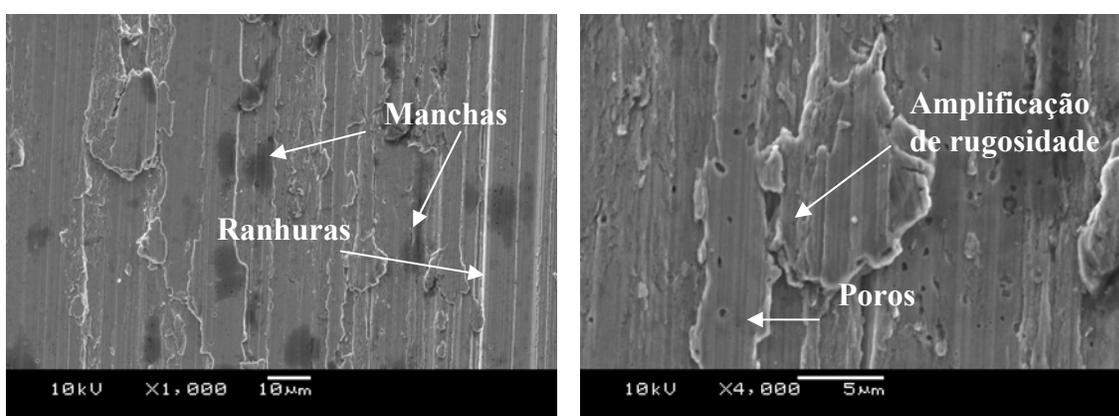


Aumento (1000x)

Aumento (4000x)

FIGURA 50 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 10 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR.

Uma avaliação da morfologia do revestimento, obtido a diferentes temperaturas, indica uma maior incidência de bolhas e de amplificação de rugosidade para as condições de mais alta temperatura. A ocorrência de bolhas pode estar associada à geração de hidrogênio. Neste caso, quanto maior a temperatura mais intensa é a reação de geração de hidrogênio.



Aumento (1000x)

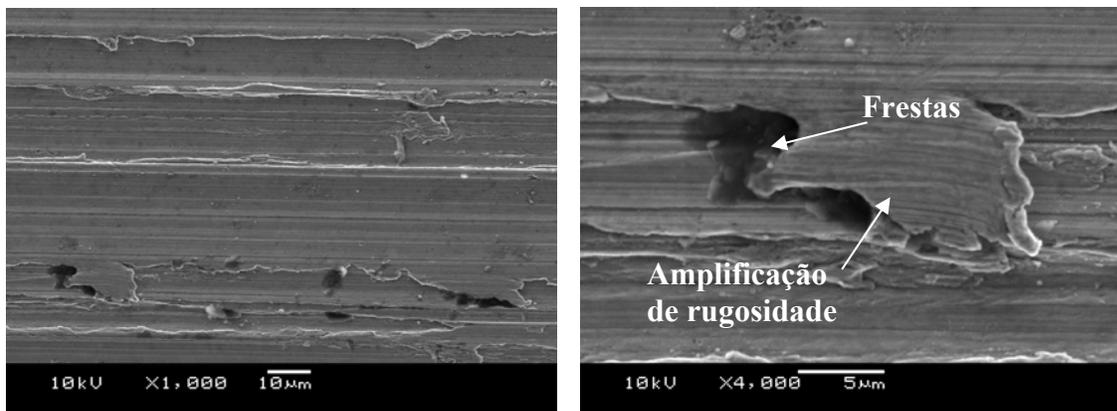
Aumento (4000x)

FIGURA 51 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 10 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR

O aumento da densidade de corrente também poderá ter como consequência maior reação de geração de hidrogênio. Isto poderá ser verificado pela análise das MEVs, apresentadas nas Figuras 50, 54 e 57. Observa-se que, com o aumento da densidade de corrente, há maior incidência de bolhas.

As ranhuras apresentadas nas diversas MEVs são provenientes do processo de retificação sendo que as manchas podem ter sido causadas pela retenção de óleo do processo de polimento por não ter sido submetido o corpo de

prova no desengraxante eletrolítico. Essa retenção de óleo pode resultar em problemas de aderência do cromo sobre o substrato de aço.



Aumento (1000x)

Aumento (4000x)

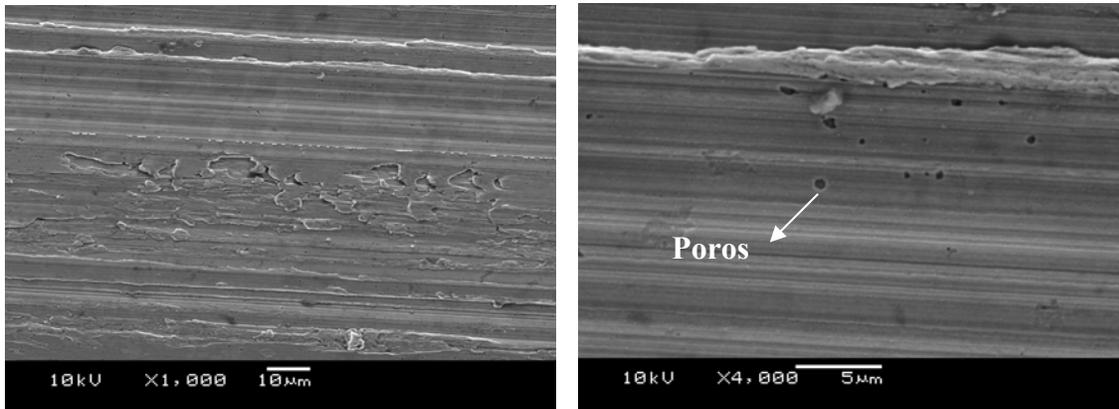
FIGURA 52 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 08 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR

Analisando a questão da amplificação de rugosidade, verifica-se uma maior amplificação para maiores valores de temperaturas. Este comportamento pode estar relacionado à maior difusividade dos íons de Cr^{+6} gerados na superfície do ânodo de chumbo em direção ao cátodo. A difusão depende da temperatura. Quando esta aumenta, os íons difundem melhor e as reações se distribuem de forma mais uniforme sobre o eletrodo de trabalho.

As bolhas de hidrogênio, que geram poros, são consequência da alta corrente aplicada e devido à baixa eficiência catódica do processo de eletrodeposição de cromo.

A amplificação de rugosidade também pode estar relacionada à formação de frestas favorecendo processos corrosivos. Estas frestas podem ser

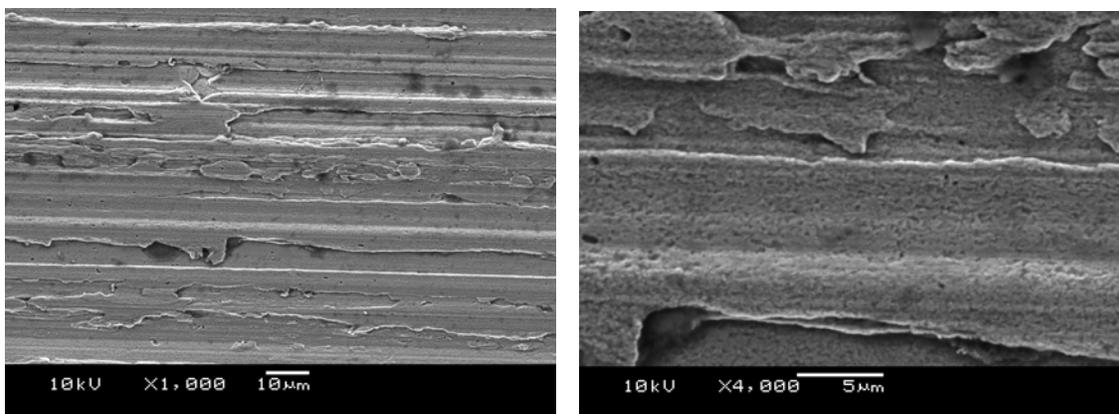
observadas nas diversas Figuras de MEVs da superfície do revestimento, com ampliação de 4000x. Muito possivelmente, o ruído observado nas voltametrias dos revestimentos obtidos para maiores densidades de carga está relacionado às reações nestas frestas.



Aumento (1000x)

Aumento (4000x)

FIGURA 53 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 06 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR



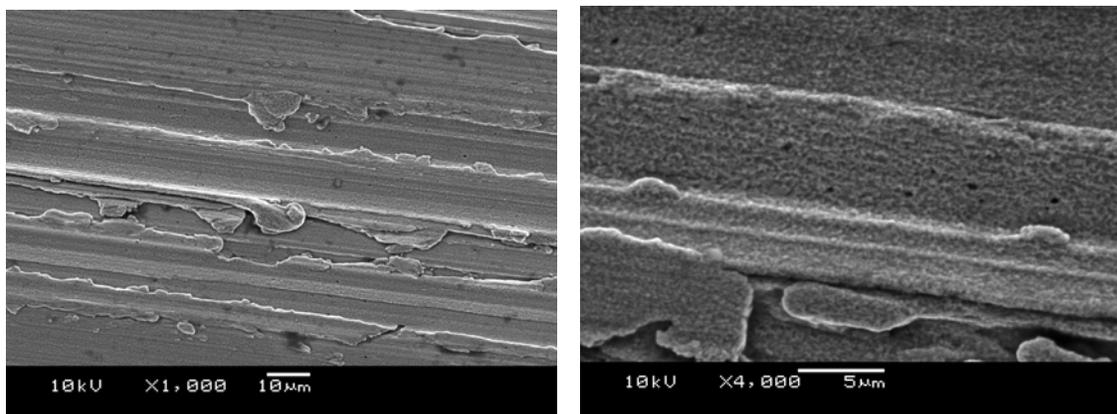
Aumento (1000x)

Aumento (4000x)

FIGURA 54 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 08 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR

Comparando as Figuras 51 e 52 em relação a 53, percebe-se que com menor tempo de deposição, há formações de menos poros e conseqüentemente menor rugosidade.

Para densidade de corrente de $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$ a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ nas Figuras 54, 55 e 56 verifica-se que com o aumento do tempo de eletrodeposição observa-se maior rugosidade. Comparando estas Figuras com a densidade de corrente de $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$ a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 50) com relação a bolhas de hidrogênio, não se observa variação significativa indicando que a taxa de reação de hidrogênio não varia muito nesta condição de temperatura.



Aumento (1000x)

Aumento (4000x)

FIGURA 55 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 06 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR

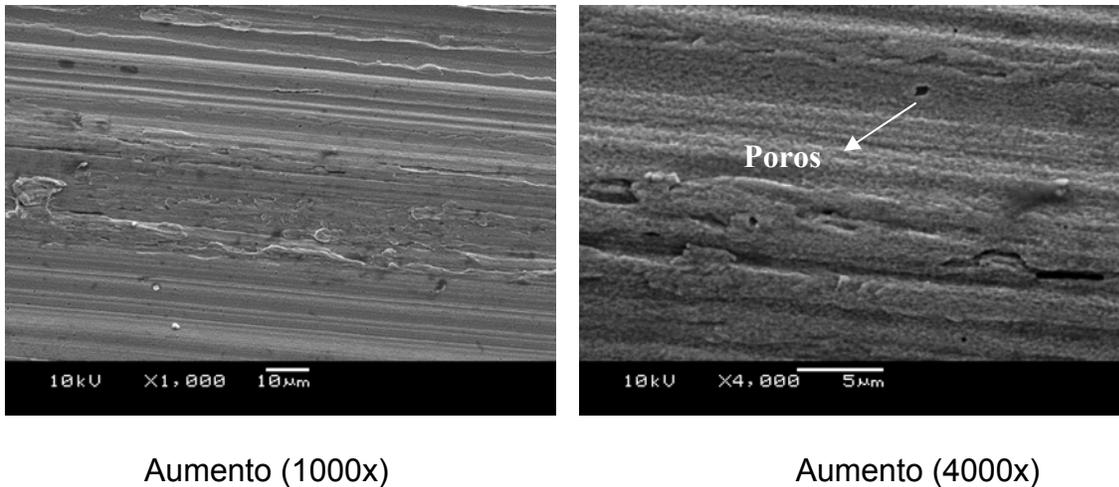


FIGURA 56 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 04 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR

Comparando as Figuras 57, 58 e 59 com os outros resultados na mesma temperatura não se observam grandes diferenças na intensidade da amplificação da rugosidade, nem na quantidade de poros.

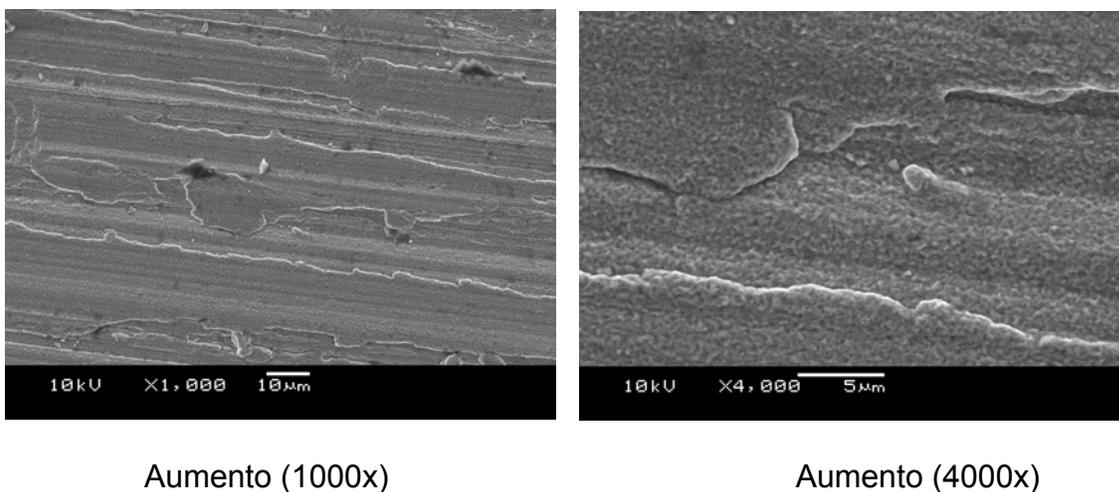
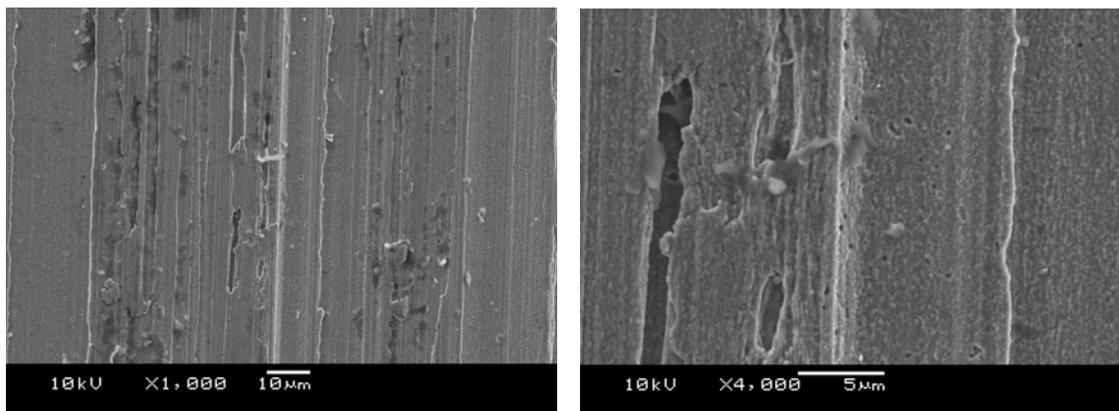


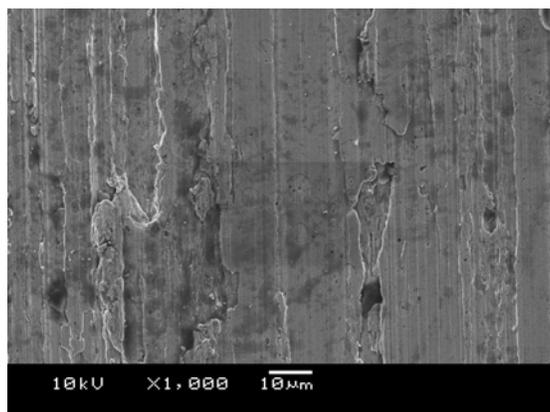
FIGURA 57 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 10 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR



Aumento (1000x)

Aumento (4000x)

FIGURA 58 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 06 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR

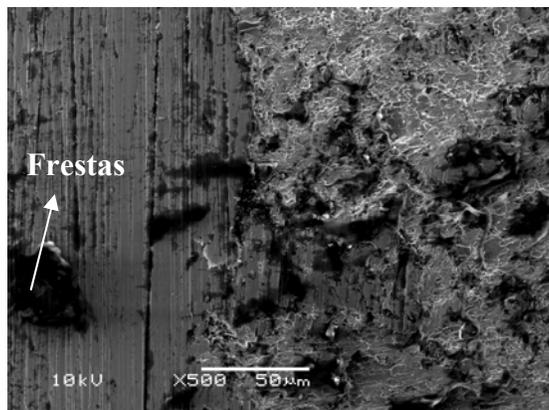


Aumento (1000x)

FIGURA 59 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 04 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA SUPERIOR

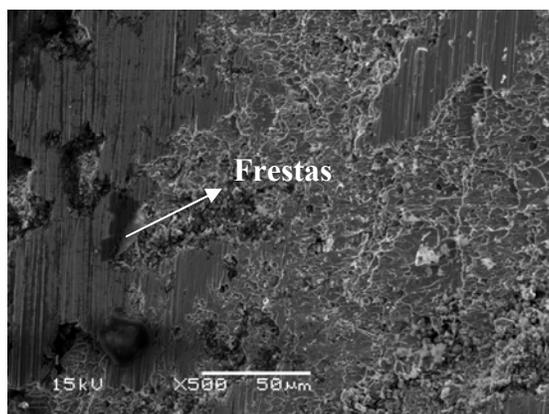
A análise do perfil do revestimento de cromo, apresentado nas Figuras 60 e 61, indica a ocorrência de frestas e grande quantidade de poros internos

confirmando o que foi discutido na análise das MEV da superfície dos revestimentos.



Aumento (500x)

FIGURA 60 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 02 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA DE PERFIL



Aumento (500x)

FIGURA 61 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS PARA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E $t= 06 \text{ min}$ DE DEPOSIÇÃO. VISTA DE PERFIL

CAPÍTULO 10
- CONCLUSÕES -

10. CONCLUSÕES

A técnica de dissolução anódica voltamétrica (DAV), proposta para a análise quantitativa de descontinuidades em revestimentos metálicos, se mostrou adequada para o caso de revestimentos de cromo sobre aço carbono. A técnica utilizada permite obter revestimentos com nível de descontinuidade controlada, uma vez que se defina uma relação entre parâmetros de processo de eletrodeposição e os níveis obtidos de descontinuidade.

A técnica DAV aplicada possibilitou a obtenção das curvas de descontinuidades para diversas condições de deposição de cromo sobre aço, fornecendo informações quantitativas das descontinuidades do revestimento como porosidade.

As curvas de descontinuidades para as densidades de corrente: $3,10E-02$ A/cm^2 ($T= 55$ e 45 °C), $4,65E-02$ A/cm^2 ($T= 55$ °C) e $6,20E-02$ A/cm^2 ($T= 55$ °C) apresentaram um decaimento exponencial em relação à densidade de carga depositada conforme as equações abaixo:

$$\text{EQUAÇÃO 24} \quad y = 41,65 + 58,36 * \exp\left(\frac{-Q_{Dep}}{2,78}\right) \quad i = 3,10E-02 \text{ A/cm}^2, T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{EQUAÇÃO 25} \quad y = 6,07 + 94,14 * \exp\left(\frac{-Q_{Dep}}{9,24}\right) \quad i = 3,10E-02 \text{ A/cm}^2, T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{EQUAÇÃO 26} \quad y = 20,84 + 78,43 * \exp\left(\frac{-Q_{Dep}}{5,35}\right) \quad i = 4,65E-02 \text{ A/cm}^2, T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{EQUAÇÃO 27} \quad y = 98,12 * \exp\left(\frac{-Q_{Dep}}{9,86}\right) \quad i = 6,20E-02 \text{ A/cm}^2, T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$$

Para as densidades de correntes: $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$ ($T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$), $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$ ($T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$), $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$ (45 e $55 \text{ }^\circ\text{C}$) e $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$ (45 e $55 \text{ }^\circ\text{C}$) a técnica indicou ausência de descontinuidades.

A técnica DAV detecta apenas poros e trincas passantes.

As Figuras 35, 36 e 37 indicam que a rugosidade inicial do aço não interferiu de forma significativa no comportamento voltamétrico do sistema. A técnica DAV, portanto, pode ser aplicada sem a necessidade de um procedimento de preparação superficial mais elaborado.

CAPÍTULO 11
- SUGESTÕES -

11. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Diminuir a área do eletrodo de trabalho na célula eletroquímica, menor que 1 cm^2 a qual foi utilizada;
- Analisar os revestimentos de peças industriais as quais são retificadas antes e depois de serem revestidas com revestimento de cromo duro;
- Associar níveis de tensões com medidas voltamétricas, ou seja, relacionar tensões com descontinuidades;
- Para explorar os poros passantes e não-passantes, pode-se refazer o trabalho utilizando a expressão exponencial decrescente de primeira ordem para o processo de Fe (II) e correlacionar com o trabalho já feito.
- Correlacionar resultados da técnica DAV com a norma ASTM B456-95;
- Estudar as causas dos ruídos observados nas curvas voltamétricas.

- REFERÊNCIAS -

REFERÊNCIAS

ASTM. **B456-95: Determinação da descontinuidade da camada de cromo.**

ALBANI, O. A; ZERBINO, J. O; VILCHE, J. R e ARVIA, A. J; A Comparative electrochemical and ellipsometric study of iron electrodes in different alkaline electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 31, n.11, 1403-1411. 1986.

BLUM, W e HOGABOOM, G. B. **Princípios de Galvanotecnia e de Galvanoformados: Metales del grupo 6 A; cromo, molibdeno y tungsteno.** New York: McGraw-Hill Book Company, 1964. p. 402-414.

BLUNDEN, S. J; HARRIS, P. G e NOTTER, I. M. A re-evaluation of the surface composition and morphology of the tinfoil D&I cans: The limitations of electrochemical porosity tests. **Corrosion Science**, v. 32, n. 8, p. 827-828. 1991.

BUZZONI, H. A. **Galvanoplastia: Cromação.** São Paulo: Editora Ícone LTDA, 1991. p. 67-70.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, 2002. 5º edição.

CASTRO, E. B; REAL, S. G; MILOCCO, R. H e VILCHE, J. R. The application of electrochemical impedance spectroscopy and identification procedures to the investigation of the dissolution and passivation of iron in carbonate-bicarbonate buffers at 25 °C. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 1, 117-126. 1991.

CASTRO, E. B; VILCHE, J. R e ARVIA, A. J; Iron dissolution and passivation in K_2CO_3 - $KHCO_3$ solution. Rotating ring disc electrode and XPS studies. **Corrosion Science**, v. 32, n. 1, p. 37-50. 1991.

CASTRO, E. B e VILCHE, J. R. Electrooxidation/electroreduction processes at composite iron hydroxide layers in carbonate-bicarbonate buffers. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 543-551. 1991.

CHIA, R. W. J; WANG, C. C e LEE, J. K. Effect of adatom mobility and substrate finish on film morphology and porosity: Thin chromium film on hard disk. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 209, p. 45-49. 2000.

COBO, E. O; BALDO, S. R. A e BESSONE, J. B. Corrosion of chromium plated rotor in drilling fluid. **Surface & Coatings Technology**, v. 122, p. 39-43. 1999.

COHEN, M e HASHIMOTO, K. The cathodic reduction of gamma-FeOOH, gamma-Fe₂O₃ and oxide films on iron. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 121, n. 1, p. 42-45. 1974.

CROMOFIX CROMO DURO LTDA. **Cromo Duro**. Caxias do Sul-RS.

ERNST, P; WADSWORTH, I. P e MARSHALL, G. W. Porosity of electroless nickel coatings investigated using different porosity tests and their application. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 75, n. 5, p. 194-198. 1997.

GALINDO, M. C; MARTINS, M. E; VILCHE, J. R e ARVIA, A. J. Redox processes at iron hydroxide layers formed on platinum substrates in alkaline solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, p. 102-109. 1990.

GRAY, G. A. **Modern Electroplating: The Chromium Plating Process**. New York: The Electrochemical Society, Inc., 1953. p. 141-143.

JELINEK, T. W. **Prüfung Von Funktionellen Metallischen Schichten**, Leuzeverlag, 1997. v. 26.

JIN, Y; SUN, D; YU, J; DONG, C e YANG, D. Effects of complexing agent on the morphology and porosity of electroless nickel deposits. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 77, n. 5, p. 181-184. 1999.

JULVE, E. Determinación de la porosidade de los recubrimientos metálicos obtenidos por vía electrolítica: 1. Métodos utilizados en talleres galvanotécnicos. *Pinturas y acabados*, p. 80-86. 1986.

KERR, C; BARKER, D e WALSH, F.C. Studies of porosity in electroless nickel deposits on ferrous substrates. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 74, n. 6, p. 214-220. 1996.

KERR, C; BARKER, D e WALSH, F.C. A rapid electrochemical test for porosity in electroless nickel coatings on carbon steel substrates. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 76, n. 1, p. 29-34. 1998.

KERR, C; BARKER, D e WALSH, F.C. Porosity and corrosion rate measurements for electroless nickel deposits on steel using electrochemical techniques. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 75, n. 2, p. 81-87. 1997.

KONYASHIN, I.Y e CHUKALOVSKAYA, T.V. A technique for measurement of porosity in protective coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 88, p. 5-11. 1996.

LEISNER, P e BENZON, M.E. Porosity measurements on coatings. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 75, n. 2, p. 88-92. 1997.

MAUL, A. M. **Análise por Técnica Eletroquímica da Porosidade de Revestimentos sobre Superfícies Metálicas**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - UFPR.

MAUL, A. M; ABRAMCHUK, D e PONTE, H. A. Análise de descontinuidades em

revestimentos de cromo sobre aço. **Congresso Brasileiro de Corrosão – XXII – CONBRASCORR** (2002: Salvador). Anais. 2002.

MAUL, A. M; PONTE, H. A; JERÔNIMO, M. J. S e TEDESCHI, A. G. Voltammetric anodic dissolution (VAD) applied to the quantitative analysis of coating discontinuities-influence of electrodeposition parameters. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 2, p. 147-150. 2004.

MAUL, A. M e PONTE, H. A; Porosity determination of nickel coatings on copper by anodic voltammetry. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 32, n. 6, p. 641-646. 2002.

MAUL, A. M; PONTE, H. A e ALVARENGA, E. A. Analysis of electrochemical porosity of phosphatized coatings on galvanized steel substrate. **Materials Research**, v. 5, n. 4, p. 439-446. 2002.

MACDOUGALL, B e GRAHAM, M. J. Growth and stability of passive films. **Corrosion Technology**, v. 8, p. 143-173. 1995.

MAREK, T; SUVEGH, K; VÉRTES, A; EL-SHARIF, M; MCDUGALL, J e CHISOLM, C. U. Defect structure of electrodeposited chromium layers. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 58, p. 693-696. 2000.

MISAWA, T. The thermodynamic consideration for Fe-H₂O system at 25 °C. **Corrosion Science**, v. 13, p. 659-676. 1973.

NEWBY, K. R. Functional chromium plating. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 98, n. 1, p. 223-233. 2000.

PANOSSIAN, Z. Revestimentos múltiplos. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, n. 84, p. 34-55, 1997.

PERKINELMER INSTRUMENTS. **Model K 0235 Flat Cell User's Manual**.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. NACE International Cebelcor. Houston, Texas, USA. 1974.

REVESTIMENTOS CASCADURA. **Camadas Eletrodepositadas para Proteção Contra Desgaste e outros Afins Técnicos**. São Paulo, p. 6-11.

RUBIN, J. C e DUNNWALD, J. The study of passivation films on iron by "in situ" optical methods. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 258, p. 327. 1989.

SARASOLA, C; FERNÁNDEZ, T e JIMÉNEZ, Y. Potentiodynamic passivation of iron in KOH solution. Application of the layer-pore resistance model. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 10, p. 1295-1301. 1988.

SHOME, S. C e EVANS, U. R. Studies in the discontinuities of electrodeposited metallic coatings – Part II. **J. Electrodepositors' Tech. Soc.**, v. 27, p. 45-71. 1951.

SHOME, S. C e EVANS, U.R. Studies in the discontinuities of electrodeposited metallic coatings – Part III. **J. Electrodepositors' Tech. Soc.**, v. 27, p. 65. 1951.

SILMAN, H. **Acabado Químico y Galvanoplástico de los Metales: Cromado**. Barcelona: Escuela Pías, 1955. p. 452-464.

SNYDER, D. L. Decorative chromium plating. **Trans. Inst. Metal Finishing**, v. 98, p. 215-222. 2000.

SOHI, H. M; KASHI, A. A e HADAVI, S. M. M. Comparative tribological study of

hard and crack-free electrodeposited chromium coatings. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 6630, p. 5-11. 2003.

TATO, W e LANDOLT, D. Electrochemical determination of the porosity of single and duplex PVD coatings of titanium and titanium nitride on brass. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, n. 12, p. 4173-4181. 1998.

VALENTINI, C. R; MOINA, C. A; VILCHE, J. R e ARVIA, A. J. The electrochemical behaviour of iron in stagnant and stirred potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 0-75 °C temperature Range. **Corrosion Science**, v. 25, n. 11, p. 985-997. 1985.

VASANTHA, V. S; PUSHPAVANAM, M e MURALIDHARAN, V. S. Corrosion resistant tin electrodeposit. **Bulletin of Electrochemistry**, v. 15, n. 5-6, p. 215-218. 1999.

WEINER, R.E. **Galvanotécnica Prática: Metais depositados galvanicamente**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1973. p. 205-231.

YAKRISHNAN, S; SUMATHI, B.S; TAMILARASI, K. R; KRISHNAN, R. M; SRIVEERARAGHAVAN, S; SEKAR, R e RAVINDRAN, V. Porosity testing of silver electroplates. **Bulletin of Electrochemistry**, v. 15, n. 5-6, p. 192-194. 1999.

- APÊNDICES -

APÊNDICE

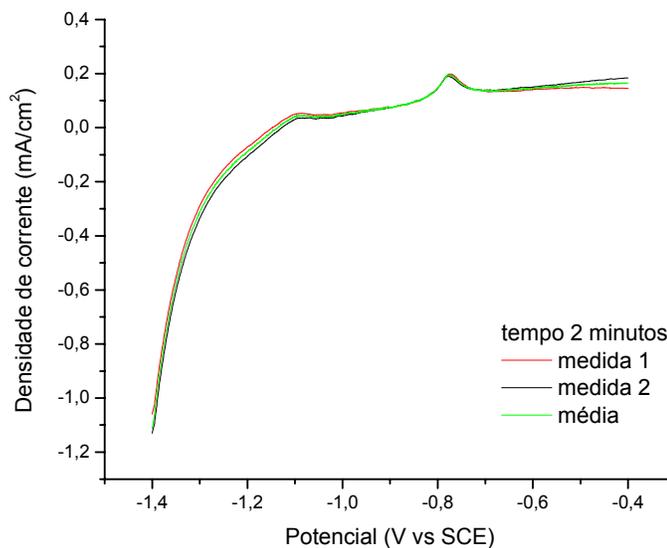


FIGURA 62 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.

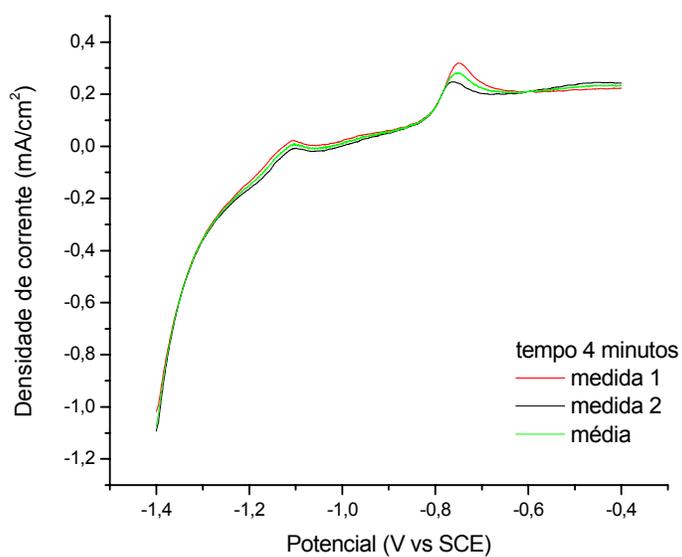


FIGURA 63 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.

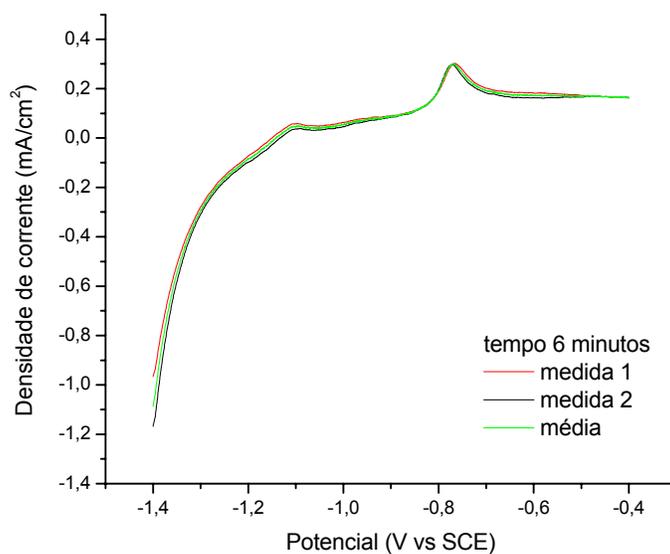


FIGURA 64 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.

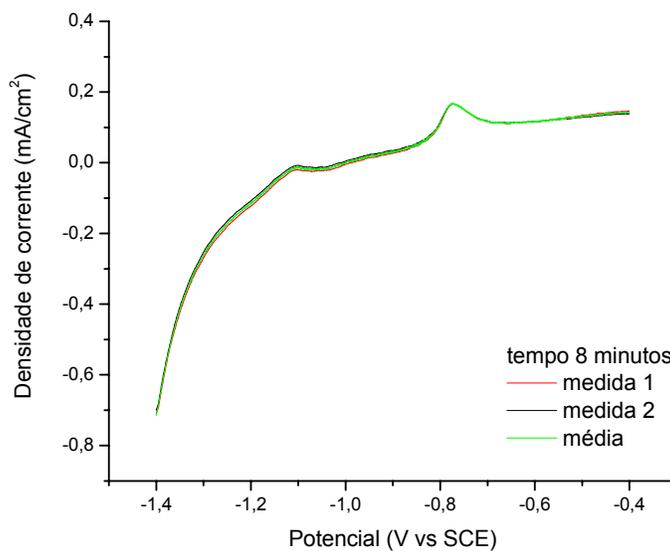


FIGURA 65 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.

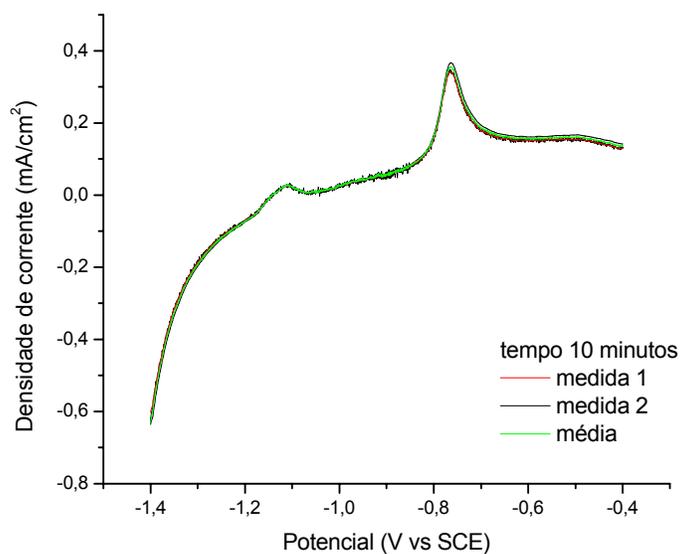


FIGURA 66 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.

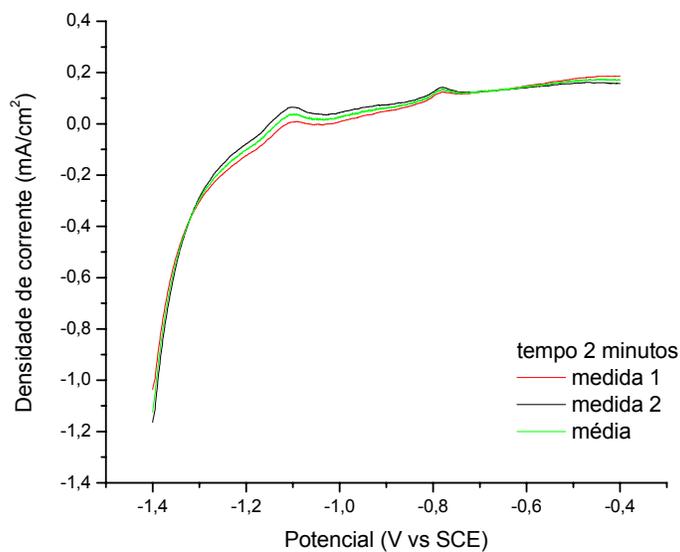


FIGURA 67 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.

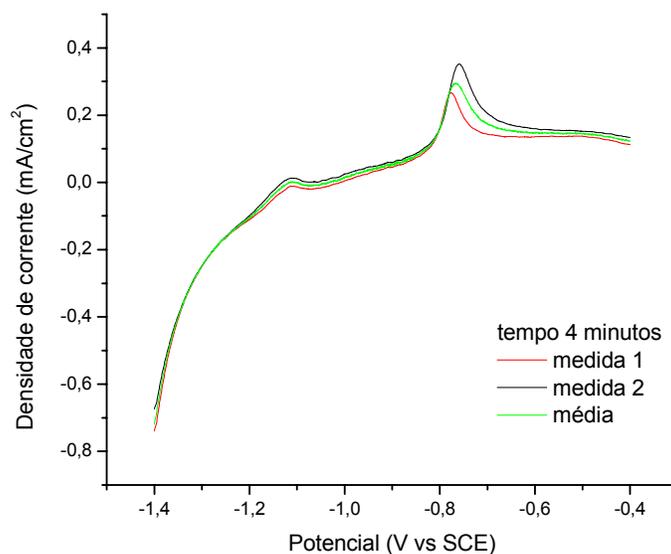


FIGURA 68 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.

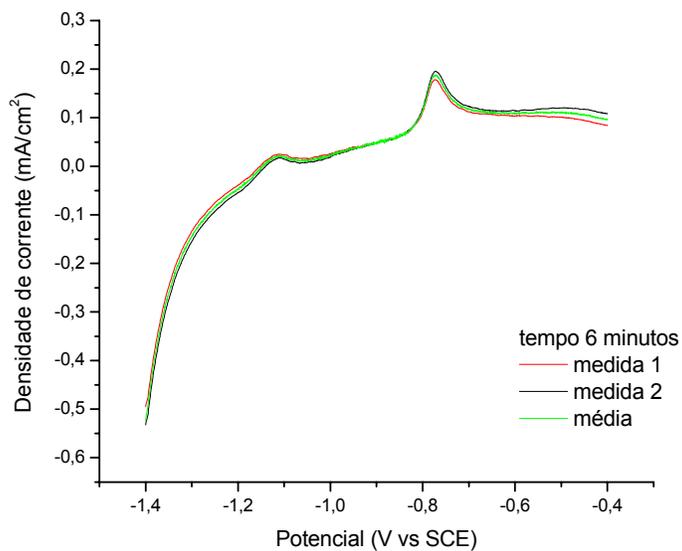


FIGURA 69 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.

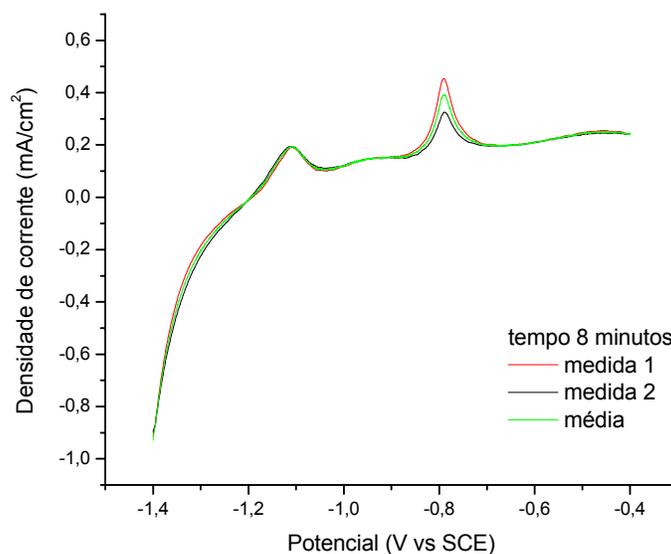


FIGURA 70 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.

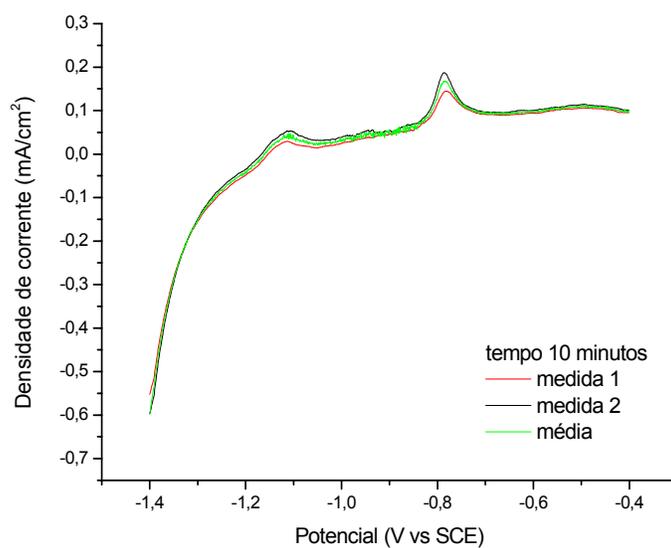


FIGURA 71 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,10E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.

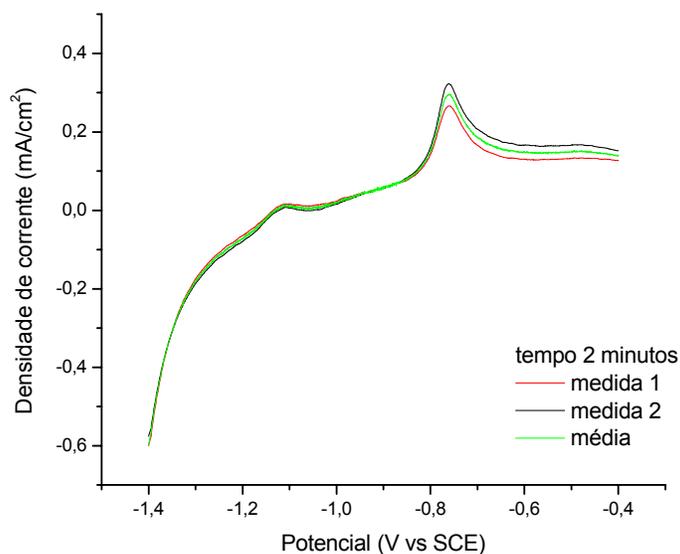


FIGURA 72 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.

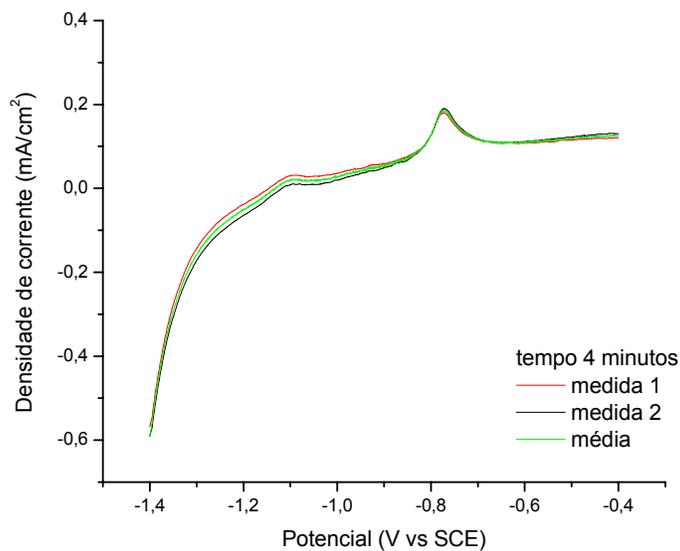


FIGURA 73 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.

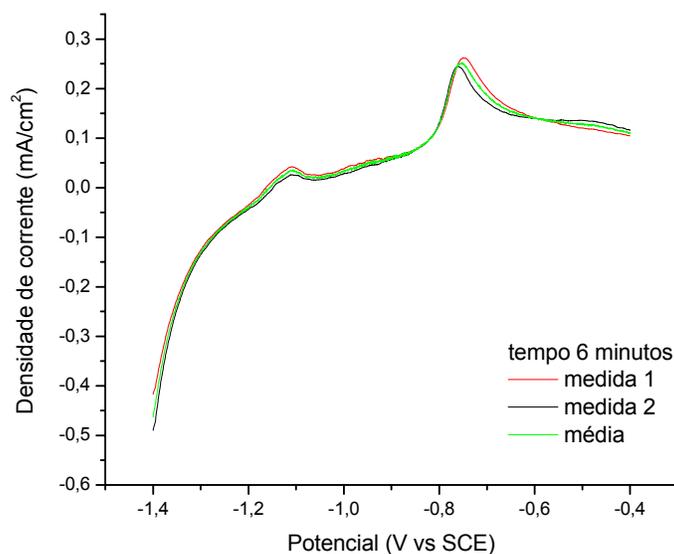


FIGURA 74 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.

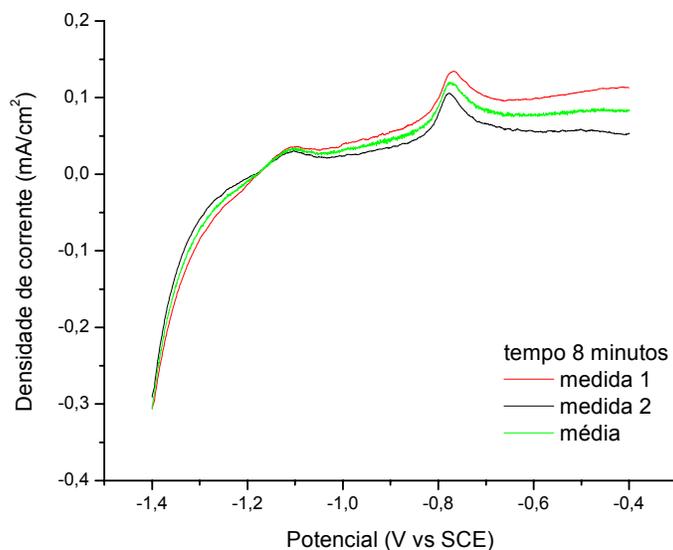


FIGURA 75 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.

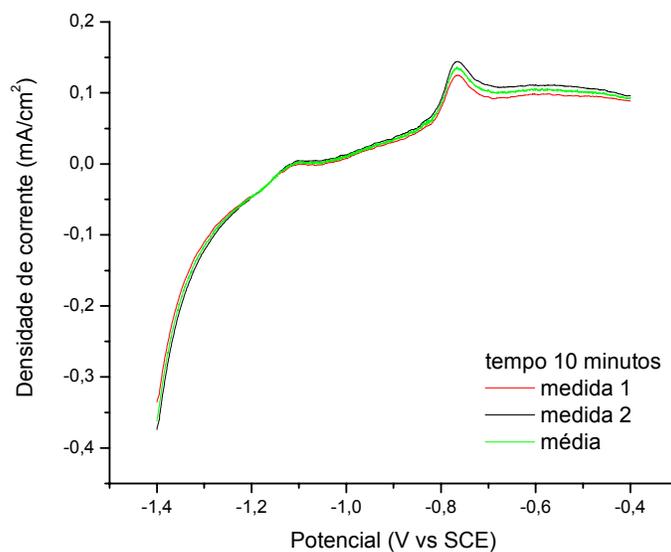


FIGURA 76 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.

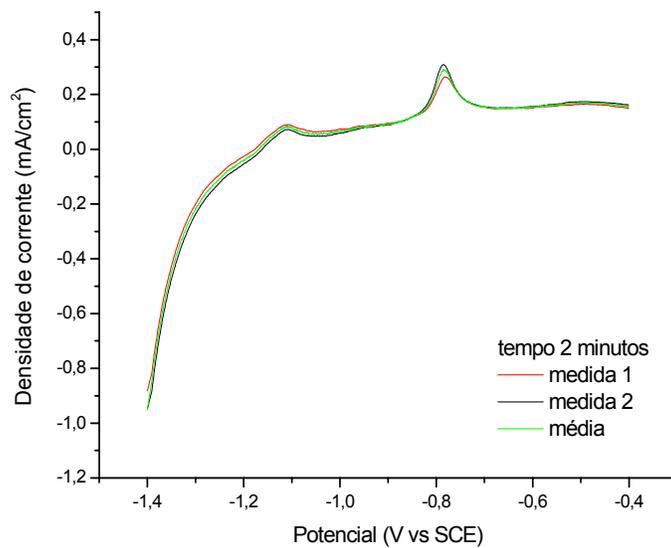


FIGURA 77 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.

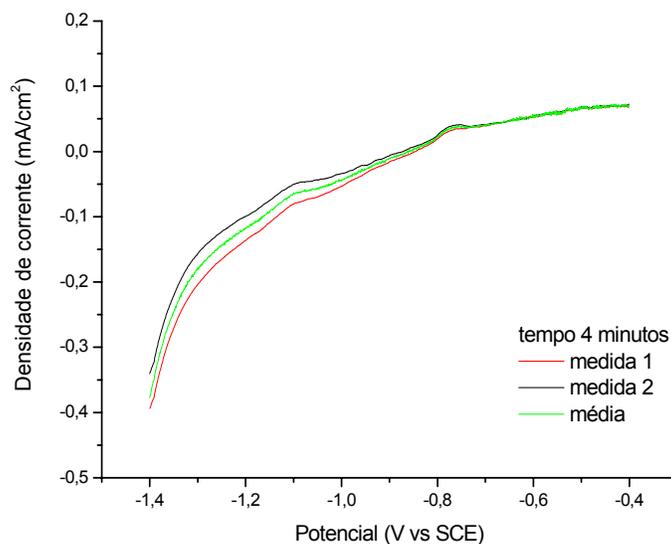


FIGURA 78 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.

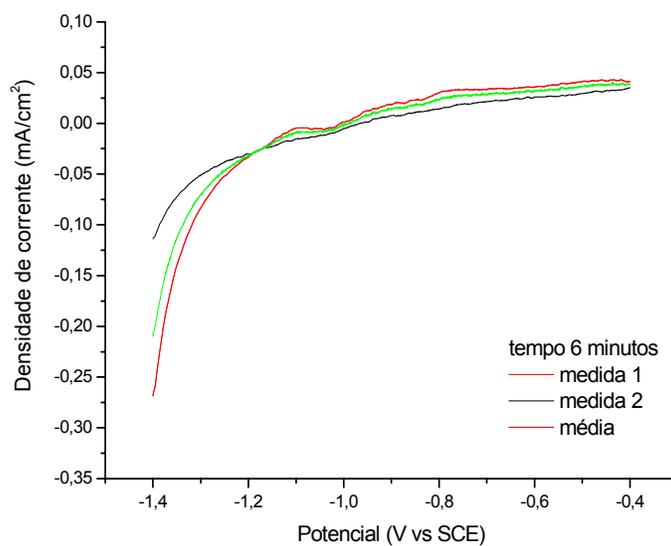


FIGURA 79 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.

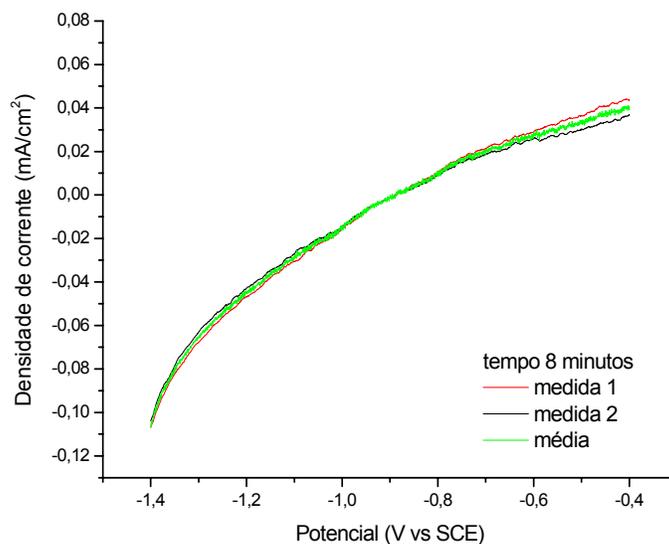


FIGURA 80 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.

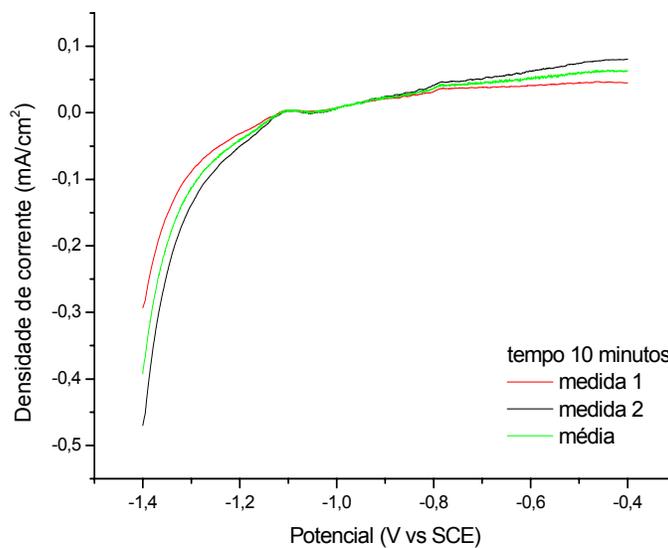


FIGURA 81 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $4,65E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.

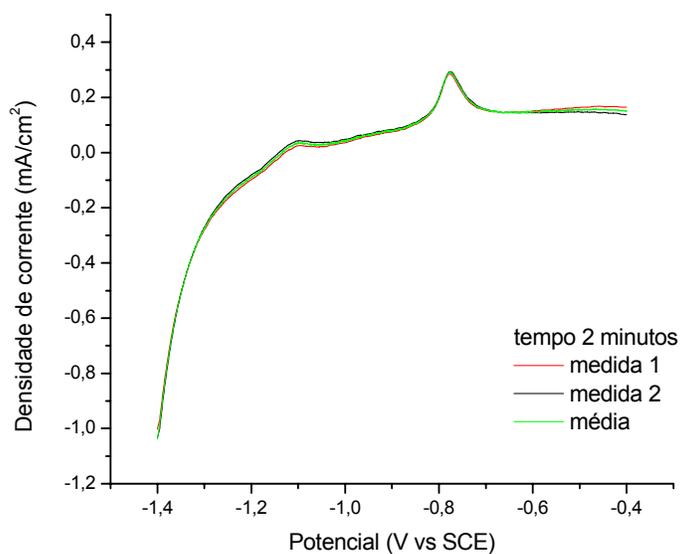


FIGURA 82 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.

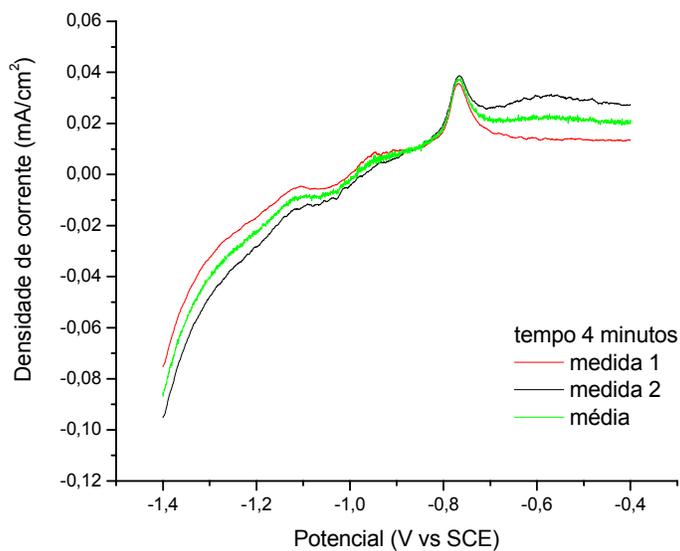


FIGURA 83 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.

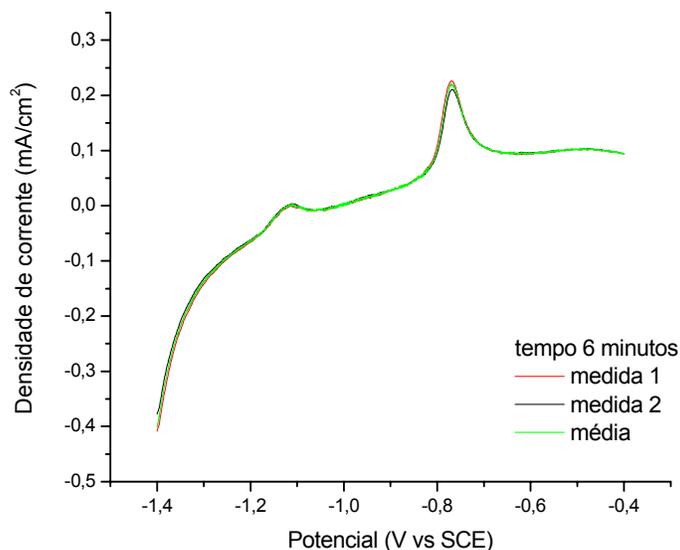


FIGURA 84 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.

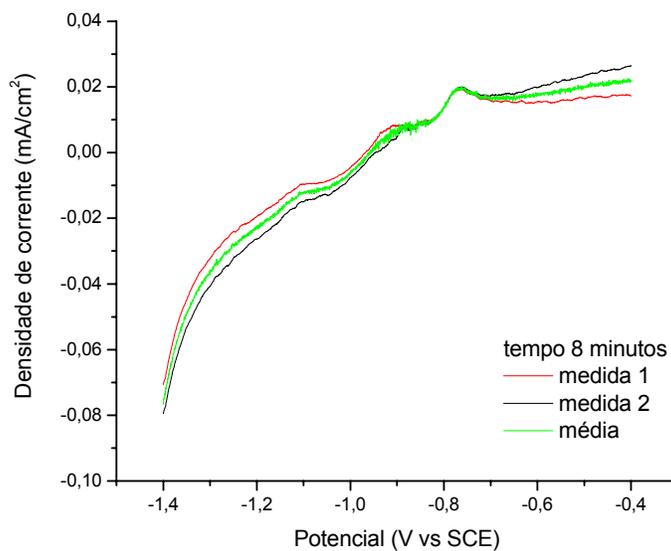


FIGURA 85 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.

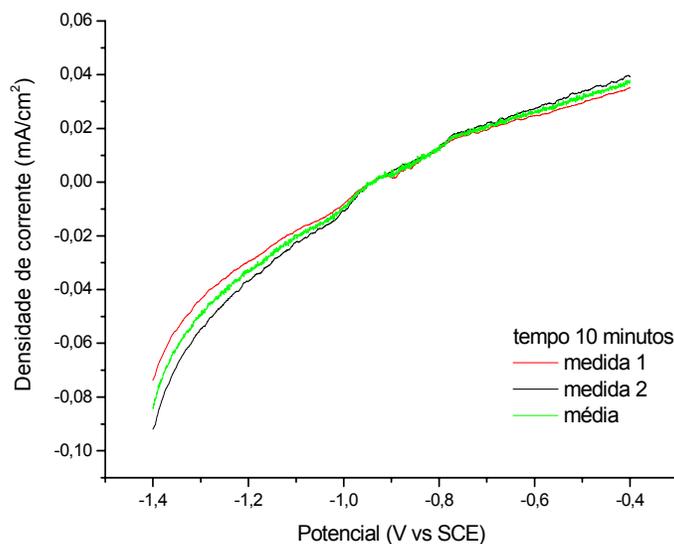


FIGURA 86 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.

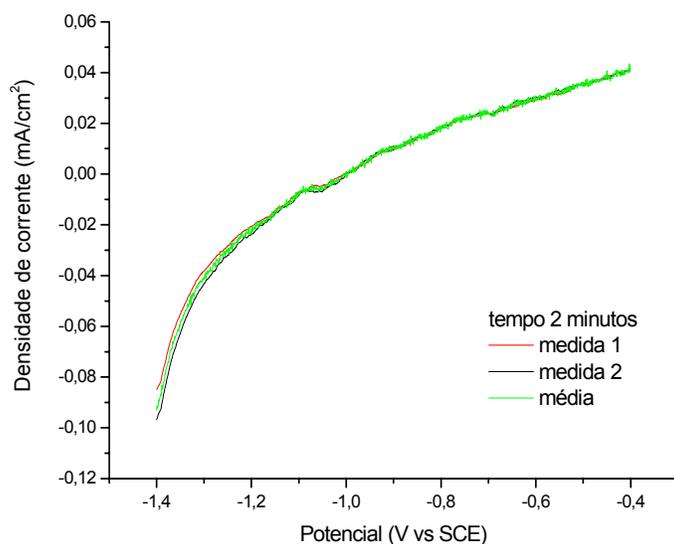


FIGURA 87 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.

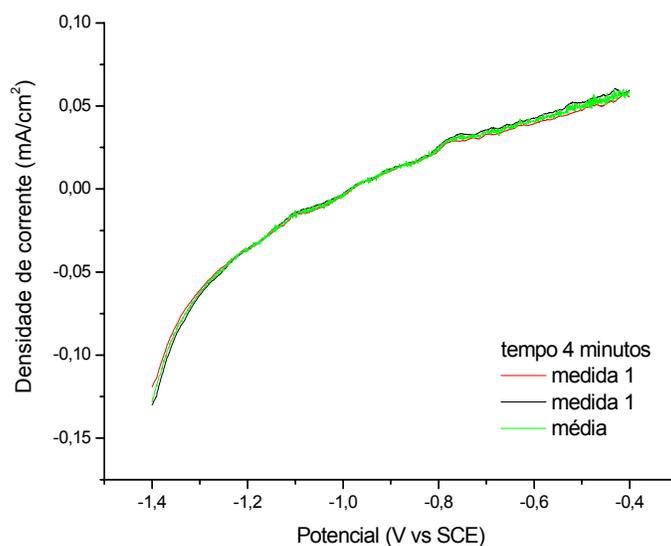


FIGURA 88 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.

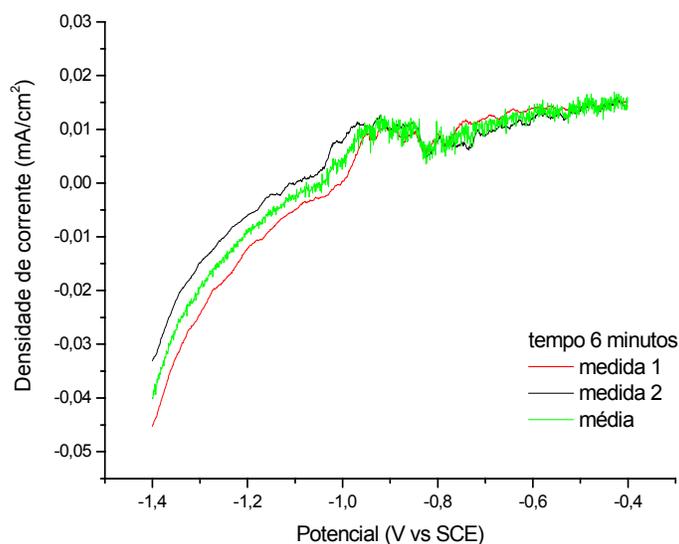


FIGURA 89 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.

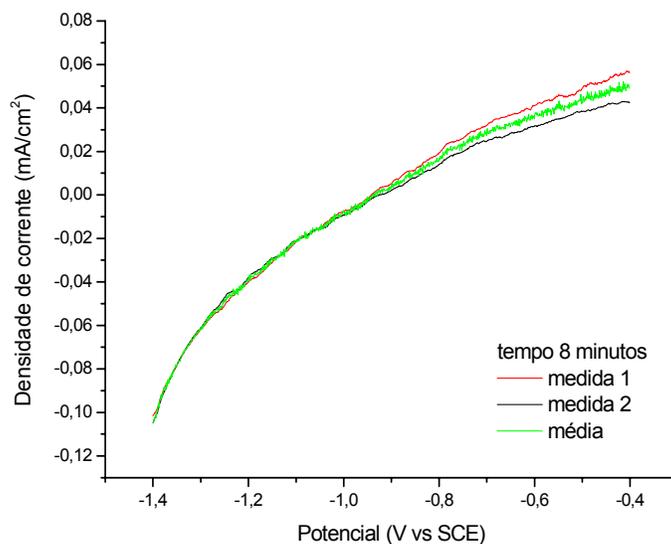


FIGURA 90 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.

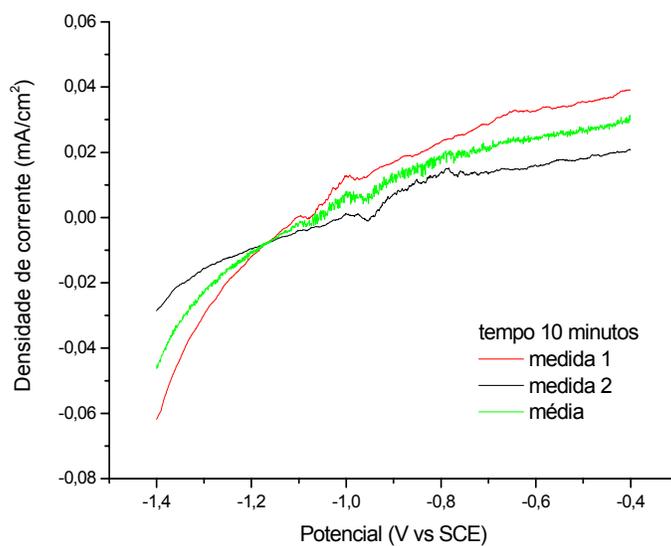


FIGURA 91 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $6,20E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.

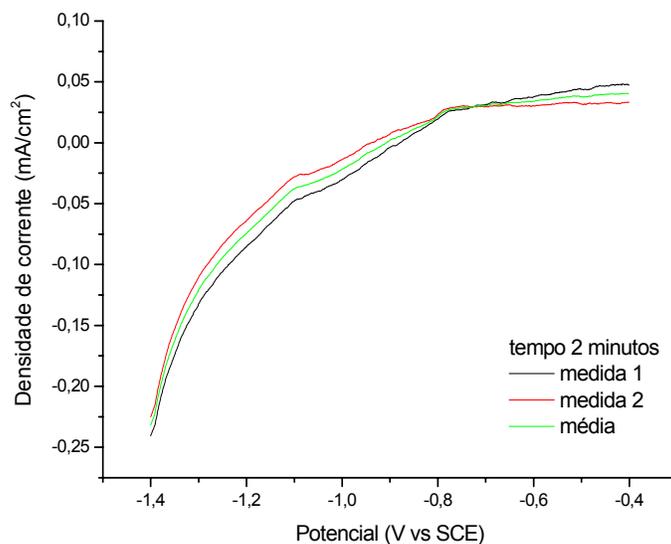


FIGURA 92 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.

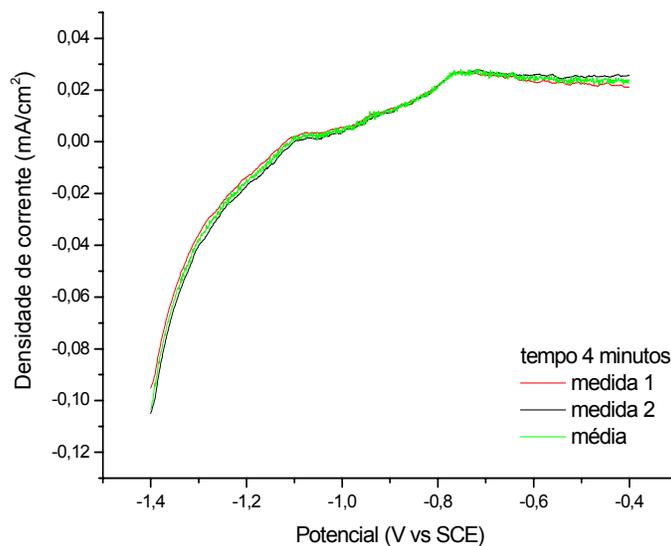


FIGURA 93 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.

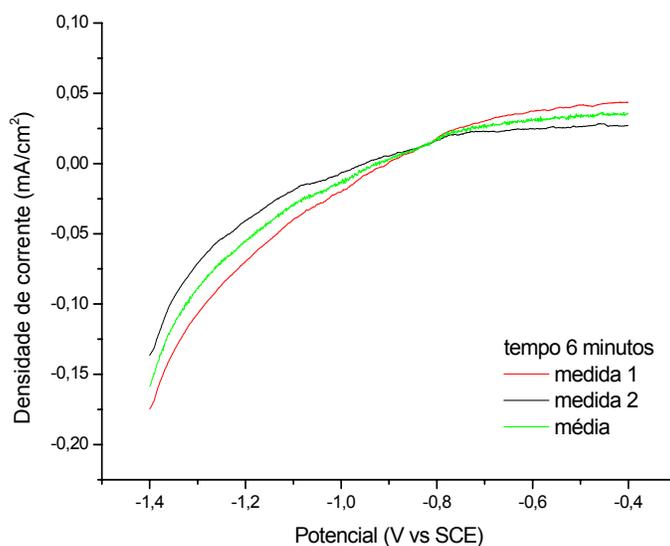


FIGURA 94 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.

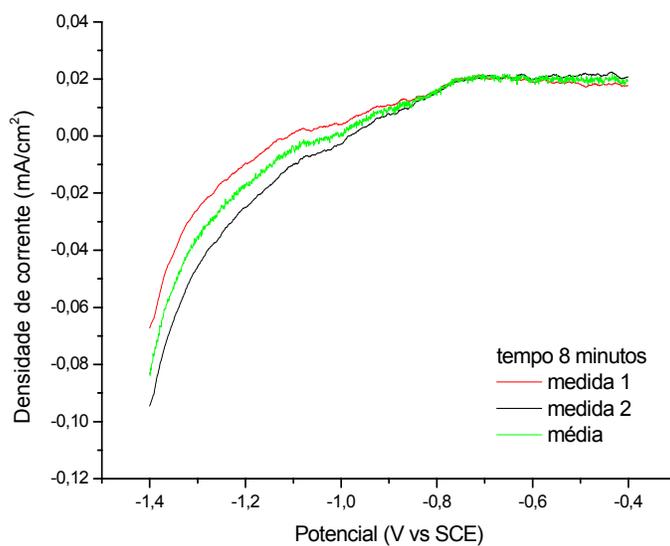


FIGURA 95 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.

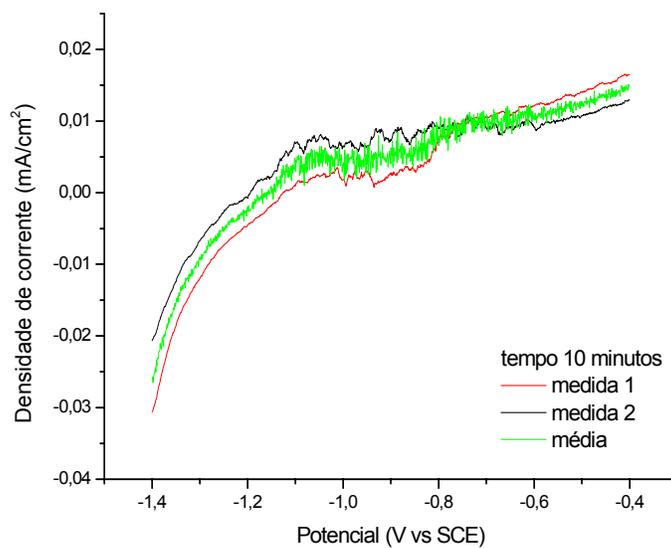


FIGURA 96 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.

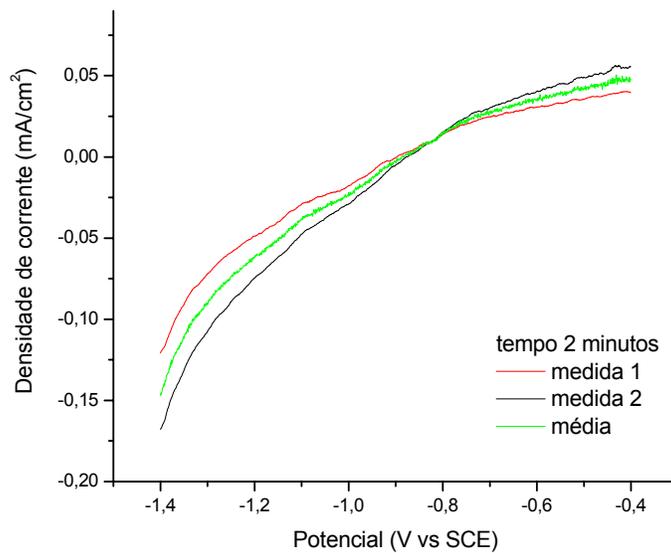


FIGURA 97 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.

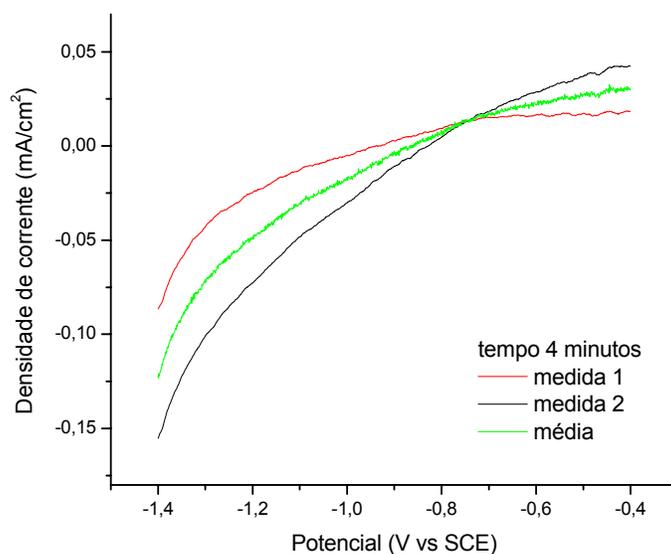


FIGURA 98 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.

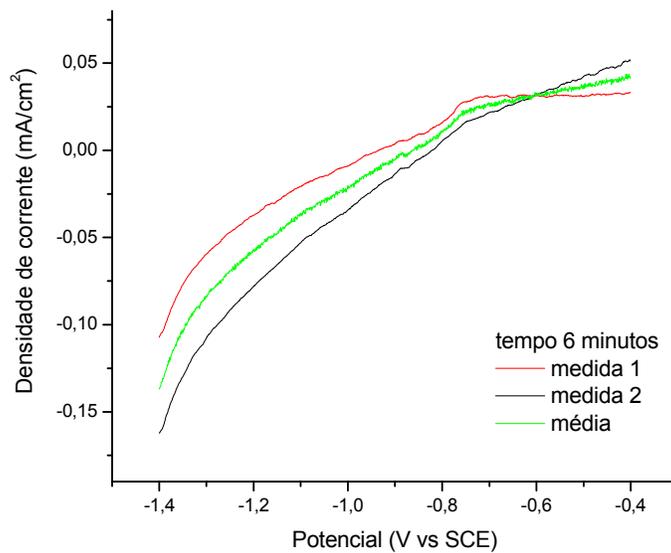


FIGURA 99 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.

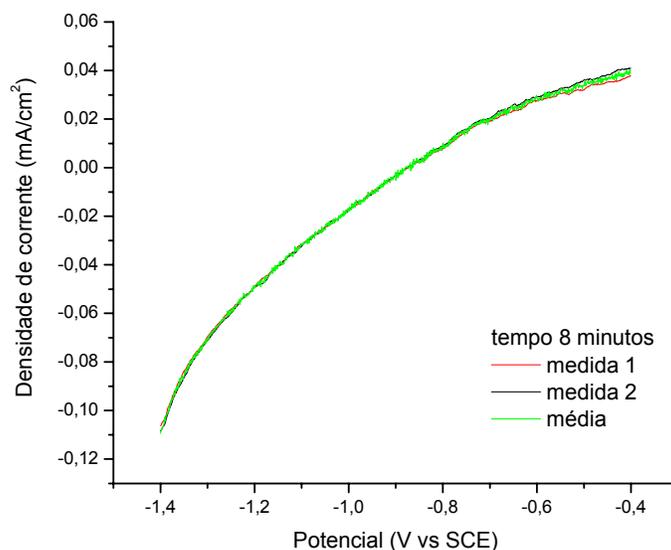


FIGURA 100 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.

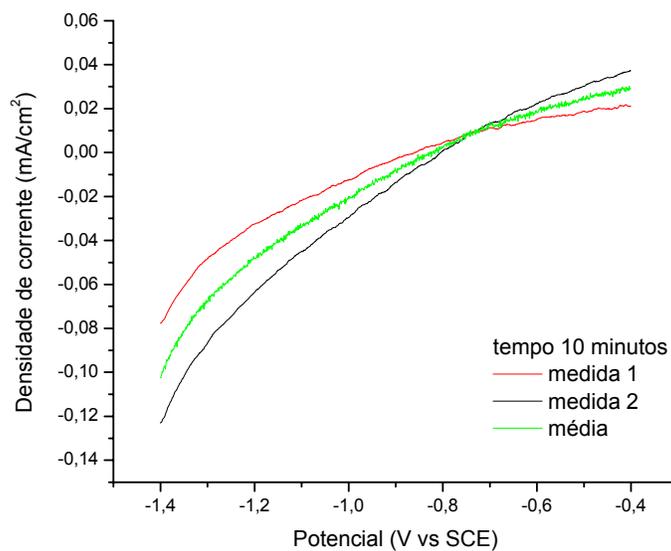


FIGURA 101 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $7,75E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.

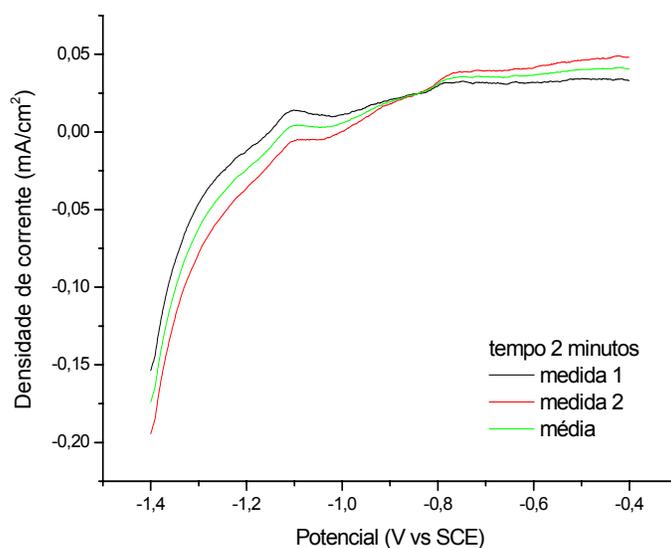


FIGURA 102 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.

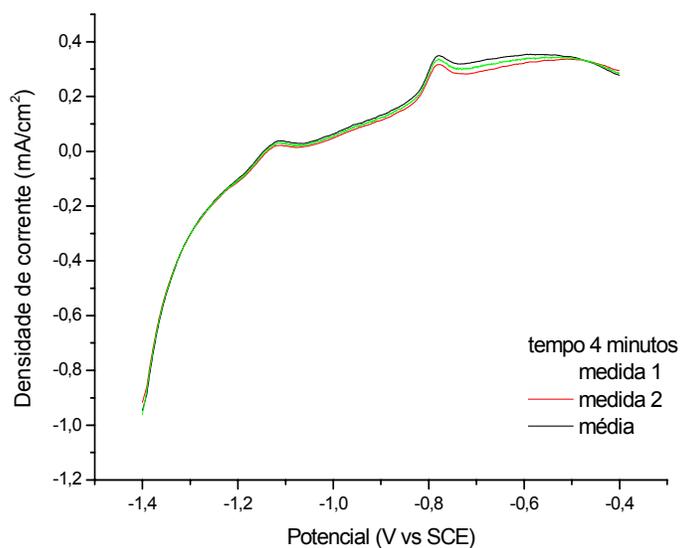


FIGURA 103 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.

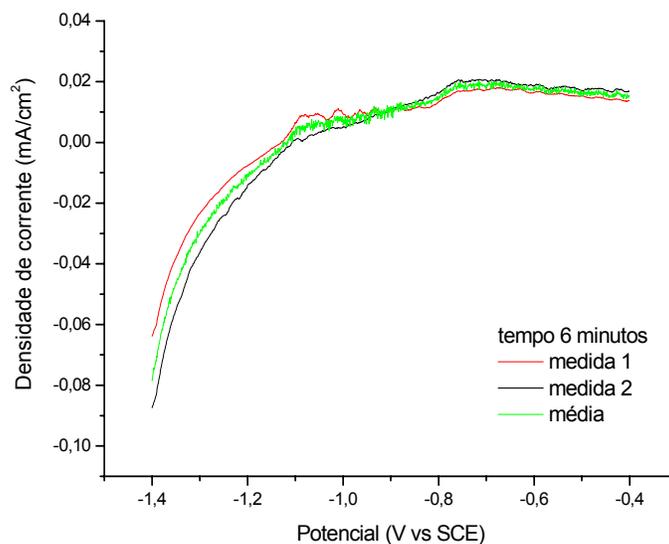


FIGURA 104 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.

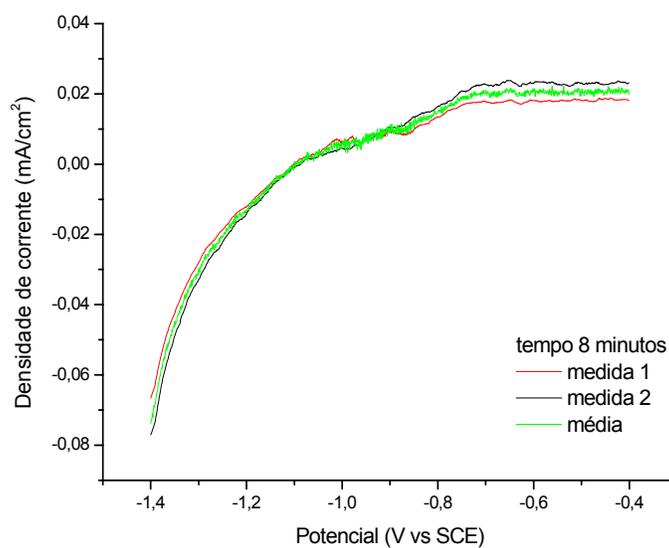


FIGURA 105 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02$ A/cm², T= 55 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.

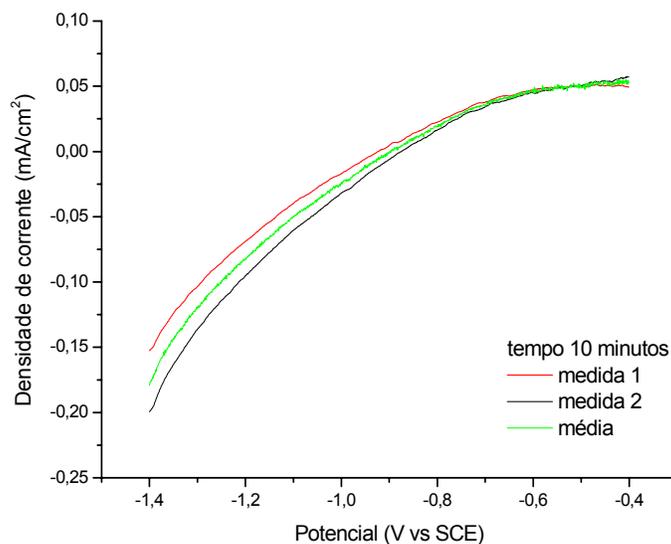


FIGURA 106 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 55 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.

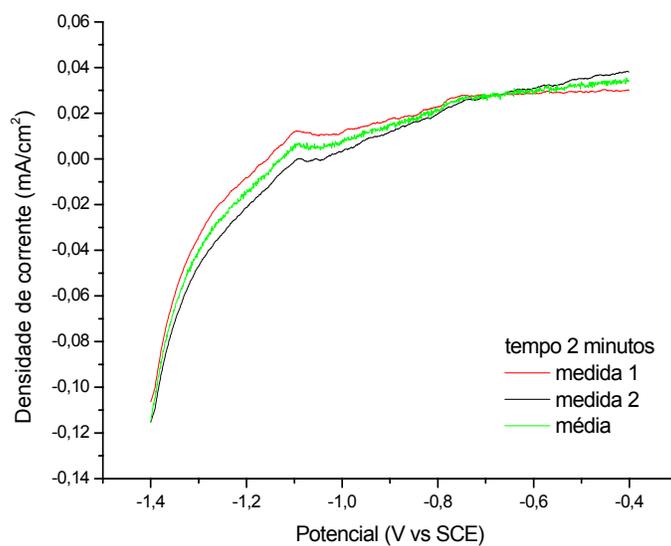


FIGURA 107 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, $T= 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 2 min.

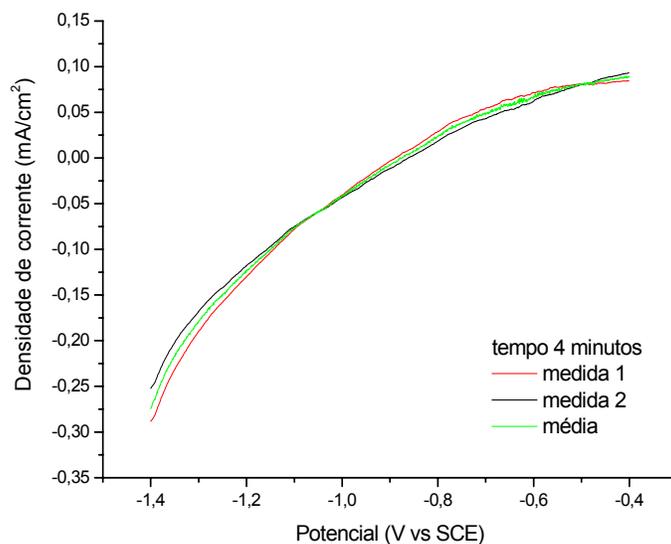


FIGURA 108 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 4 min.

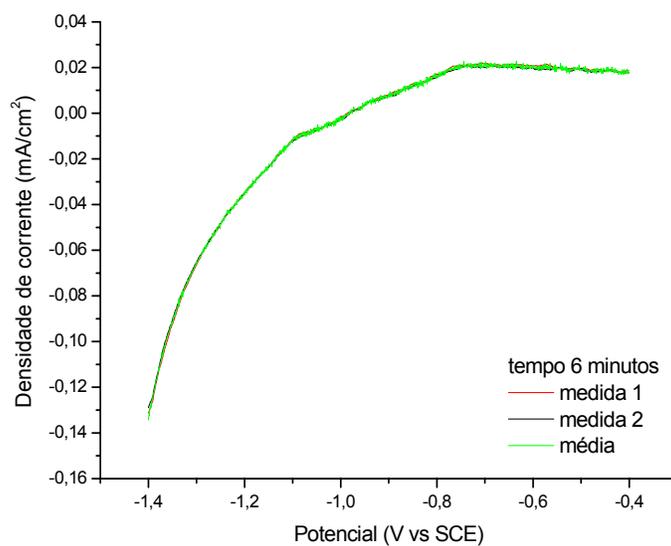


FIGURA 109 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02$ A/cm², T= 45 °C E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 6 min.

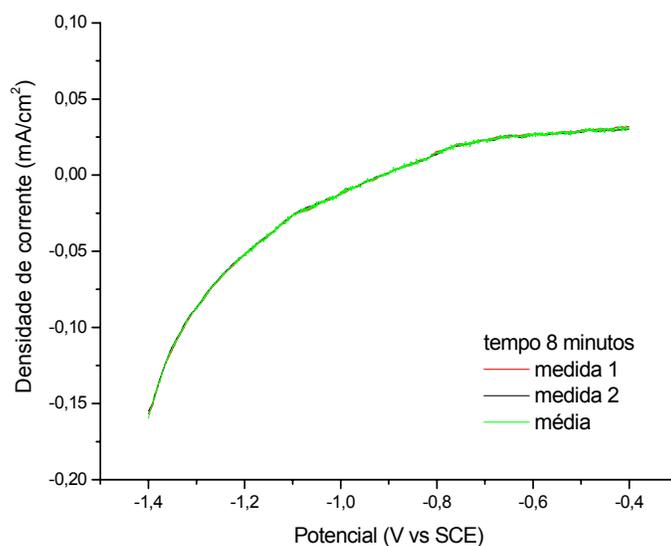


FIGURA 110 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 8 min.

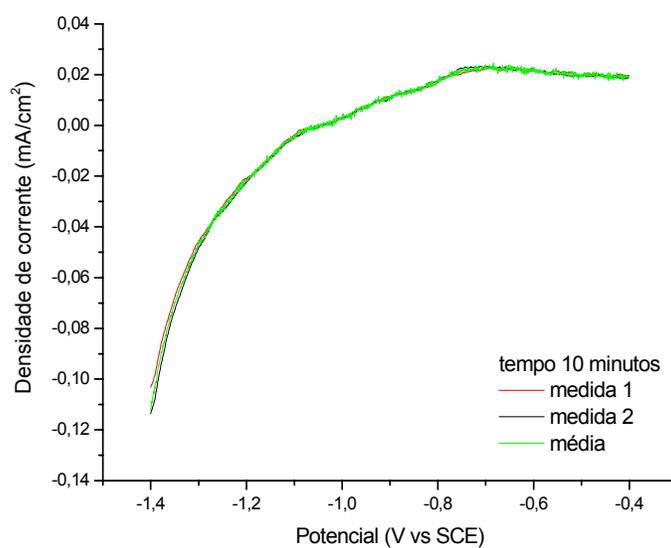


FIGURA 111 – CURVA DE PASSIVAÇÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CROMO NA DENSIDADE DE CORRENTE DE $9,30E-02 \text{ A/cm}^2$, $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ E TEMPO DE DEPOSIÇÃO 10 min.