

Relatório de Trabalho de formatura II PMT-596

“Estudo da granulação em camadas
cromadas para segmentos de anéis
de pistões de 3 peças”

Aluno: Fernando Pan
Orientador na Empresa: Marcos R. Piccilli
Orientador na Escola: Prof. S. Wolynech
Empresa: Mahle

Índice

1. Resumo.....	3
2. Objetivo.....	4
3. Introdução Teórica	4
3.1. O processo de eletrodeposição de cromo	4
3.1.1. O ponto de vista de Kasper.....	5
3.1.2. O ponto de vista de Rogers.....	5
3.1.3. O ponto de vista de Snaveley	6
3.1.4. O ponto de vista de Ryan	7
3.2. Influência da rugosidade da superfície sobre o depósito	8
3.3. Os anéis de pistão	9
3.3.1. Funções do anel de pistão.....	9
3.3.2. Tipos de anel de pistão	10
3.3.3. Fabricação do metal base.	11
3.3.4. Tipos de revestimentos dos anéis de pistão.....	11
3.4. Cromação de anéis de pistão	12
3.5. Características gerais dos tipos de recobrimento Mahle.....	14
4. Nódulos em segmentos de anéis de óleo de três peças.....	15
4.1. Histórico.....	15
4.2. O problema.....	16
5. Parte experimental.....	17
5.1. Dispositivo experimental.....	17
5.2. Ensaio de eletrodeposição.....	18
5.3. Método de avaliação.....	19
6. Apresentação dos resultados	21
6.1. Heef 25 C	21
6.2. Heef 236.....	23
6.3. Heef MP	26
6.4. Granulação	30
7. Discussão dos resultados	32
8. Projeto do dispositivo experimental	34
9. Conclusão.....	35
10. Bibliografia	35
11. Anexos	36
11.1. Anexo 1: Fotos da superfície dos mandris.....	36
11.2. Anexo 2: Fotos da superfície dos mandris em MEV	41
11.3. Anexo 3: Tabelas com os dados dos testes de mandril.....	46

1. Resumo

Este trabalho trata do problema do aumento da rugosidade e da formação de nódulos em camadas de cromo duro. Os segmentos de anéis de pistão de 3 peças cromados não têm sua camada de cromo usinada completamente ficando parte da camada depositada na sua forma bruta. Portanto a camada depositada deve ser tão lisa quanto possível.

Existem três fatores principais que influem na morfologia da camada, que são:

- Rugosidade do metal base,
- Composição do banho e
- Condições de deposição.

Apenas a influência dos dois últimos foram abordados neste trabalho.

Foram utilizados três tipos de catalisadores (Heef MP, Heef 236 e Heef 25 C) com diferentes concentrações. Foram utilizadas também diferentes concentrações de trióxido de cromo e ácido sulfúrico.

Dos três catalisadores, o que apresentou melhores resultados foi o Heef MP numa determinada faixa de composição.

Não foi possível estabelecer a melhor composição para os outros dois catalisadores, mas os testes foram úteis para mostrar relações entre variáveis medidas e a composição do banho.

2. Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é buscar meios de diminuir a rugosidade e a incidência de nódulos da superfície da camada eletrodepositada de cromo. O objetivo secundário é aprender mais sobre a eletrodeposição de cromo e melhorar também outros aspectos da deposição como rendimento, velocidade, consumo de energia, duração do banho e outros.

A aplicação desta camada de cromo será na superfície de trabalho de segmentos de anéis de pistão de três peças. Informações sobre os anéis de pistão são apresentadas nos itens 3.3.1, 3.3.2, 3.3.4 e 3.4, e o problema específico a ser abordado é apresentado no item 4.

Para estudar os efeitos dos parâmetros de deposição na camada de cromo foi usado o dispositivo experimental descrito no item 4 e os resultados dos experimentos são apresentados no item 5.

3. Introdução Teórica

Existem inúmeras informações, em livros, manuais, periódicos e anais de congressos e outros sobre a eletrodeposição de cromo, porém os mecanismos da sua deposição, a partir do cromo trivalente e principalmente do cromo hexavalente, não são bem compreendidos. Existem apenas teorias e as principais são apresentadas no item 3.1 deste trabalho.

A finalidade deste trabalho é encontrar meios para diminuir a rugosidade e a incidência de nódulos na camada de cromo. Como, na maioria dos casos, a camada cromada é usinada após a deposição, este aspecto não é estudado na maioria dos trabalhos e trabalhos específicos sobre este assunto não foram encontrados.

3.1. O processo de eletrodeposição de cromo

É possível realizar a eletrodeposição do cromo a partir do cromo trivalente ou a partir do cromo hexavalente. Atualmente só existem processos comerciais para a deposição de cromo duro a partir do cromo hexavalente, porém existem alguns estudos importantes sobre a deposição a partir do cromo trivalente.

Tanto o mecanismo de eletrodeposição de cromo trivalente quanto o do cromo hexavalente ainda não são claramente explicados por alguma teoria. Sully e Brandes³ reuniram as principais teorias sobre a eletrodeposição de cromo hexavalente.

A teoria da deposição de cromo não está em um estado plenamente satisfatório e diferenças de opinião ainda estão sendo expressas sobre os detalhes do processo pelo qual íons de cromo hexavalente são convertidos em cromo metálico na superfície do catodo. Os principais protagonistas nesta discussão são Kasper⁴, Rogers⁵, Snavely⁶ e Ryan⁷, porém muitos outros cientistas ofereceram opiniões no assunto muitas vezes sem evidência experimental.

3.1.1. O ponto de vista de Kasper

Kasper⁴ apresentou evidências que uma solução básica é formada no filme que envolve o catodo. Isto tende a inibir toda a deposição e o efeito do íon sulfato é minimizar o efeito inibidor deste filme pela diminuição da sua velocidade eletroforética através da absorção de íons sulfato. Na visão de Kasper, a deposição de cromo acontece diretamente à partir do estado hexavalente. Ele argumentou que a adição de metais como o ferro, níquel, zinco e cobre têm um grande efeito na deposição à partir do cromo trivalente e do cromo bivalente e têm pouco efeito na deposição à partir de cromo hexavalente. Ele fez medidas de absorção de espectro para provar que estes metais estavam de fato ionizados no banho de cromo hexavalente.

Kasper mostrou dois paradoxos aparentes no fenômeno observado. O primeiro era a liberação de um forte agente redutor, o hidrogênio, na presença de um poderoso agente oxidante, o cromo hexavalente. Ele explicou a estabilidade do depósito de cromo pela sua existência no estado passivado e afirmou que o hidrogênio era descarregado internamente no metal, então aquele hidrogênio que escapava era desativado e conseqüentemente não reoxidado. O segundo paradoxo aparente era a não deposição de cobre presente no banho, mesmo se o íon hidrogênio não era reduzido. Kasper sugeriu que isto acontecia devido ao fato que o cobre, diferentemente do hidrogênio, só poderia ser reduzido na superfície onde ele seria reoxidado pelo cromo hexavalente

3.1.2. O ponto de vista de Rogers

Rogers⁵ estudou a deposição de cromo à partir de banhos de ácido crômico contendo adições de dicromato de sódio e sulfato de sódio com várias composições e densidades de corrente. Ele concluiu que o filme de líquido diretamente em contato com o catodo era mais alcalino que o corpo principal do banho, e que este filme deveria ter um pH suficientemente alto antes do metal ser depositado. Porém o filme não deve ter um pH muito alto, pois um depósito sem aparência metálica ou nenhum depósito se formaria. O pH do filme dependia da alcalinidade do banho, da densidade de corrente no catodo, da viscosidade e da temperatura, o que determinava a concentração do íon hidroxila próximo ao catodo, a viscosidade e a temperatura.

Rogers considerou que a redução final na superfície do catodo era devido ao hidrogênio atômico e não devido à transferência direta de elétrons do catodo. Isto, ele afirmou, estava de acordo com o fato de que a tendência de depositar cromo metálico decrescia quando a densidade de corrente decrescia ou quando a temperatura subia, ou seja, quando a sobretensão do hidrogênio decrescia. Quando a densidade de corrente subia ou quando a temperatura descia, depósitos brilhantes eram obtidos, mas variando mais as condições nesta direção os depósitos se tornavam rugosos e descascados.

As condições se tornavam mais favoráveis para a deposição quando a sobretensão de hidrogênio, e portanto a concentração de hidrogênio atômico, era aumentada até um certo valor. Se a sobretensão de hidrogênio excede este

certo valor, o hidrogênio se torna tão ativo que começa a formar compostos com o cromo.

Os resultados experimentais de Rogers mostraram pouco sobre o primeiro estágio do processo de redução dos íons de cromo hexavalente, mas ele afirmou que o primeiro estágio reduzia o cromo ao estado bivalente. Íons bivalentes, em contato com o filme do catodo, formavam partículas coloidais de hidróxido de cromo que eram carregadas positivamente e se moviam na direção do catodo. E no catodo ocorria a redução do cromo por hidrogênio atômico. Se o pH do filme de catodo se tornava muito alto, o hidróxido de cromo alcançava o catodo em quantidades maiores que o que podia ser reduzido, e a alcalinidade crescia até que a deposição parasse.

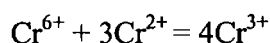
O efeito do sulfato era aumentar o pH do banho e aumentar a viscosidade da solução para facilitar a manutenção do pH do filme em um alto nível.

3.1.3. O ponto de vista de Snavely

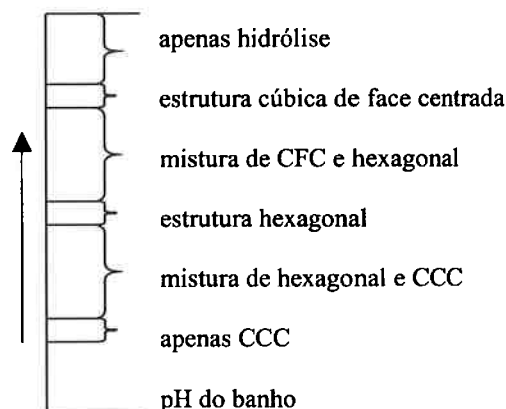
O ponto de vista de Snavely⁶ está de acordo com o de Rogers pois ele também considera que o hidrogênio atômico participa ativamente das reações na superfície do catodo. Ele mostrou experimentalmente que hidrogênio atômico podia reduzir Cr^{6+} a Cr^{3+} no banho de ácido crômico. O mecanismo proposto por Snavely para deposição de cromo começava como o de Rogers pela afirmação que descargas na superfície do catodo baixavam a concentração de hidrogênio iônico e, conseqüentemente, aumentavam a concentração de íons hidroxila próximo ao catodo. Isto aumentava o pH do filme do catodo acima do pH do banho.

Snavely concorda com Kasper na forma como o cromo trivalente existe no banho e no filme do catodo, isto é, ele depende da sua concentração e do pH do ambiente em que se encontra. No banho, o Cr^{3+} se encontra como íon crômico, mas no filme do catodo a concentração de cromo trivalente é tão alta que um íon complexo, contendo cromo trivalente e hexavalente, oxigênio e hidrogênio se forma. Kasper mostrou que o ponto isoelétrico de um íon similar preparado sinteticamente era aproximadamente 6. Abaixo de um pH de 6, portanto, as partículas se tornavam carregadas positivamente e se moviam em direção ao catodo. Devido ao seu ponto isoelétrico, a partícula não só aumentava o pH do catodo por impedir a difusão mas também controlava o pH, pois se o pH subisse acima do ponto isoelétrico, a partícula se afastava do catodo e permitia acesso livre dos íons de hidrogênio. O pH do filme do catodo era mantido próximo ao ponto isoelétrico do íon complexo.

Snavely concorda com a sugestão de Kasper de que a adição de sulfato resultava na absorção de íons sulfato pela partícula complexa o que baixava a velocidade eletroforética e o ponto isoelétrico. Ele considerou que a redução do ácido crômico, era por sua vez, um processo realizado por transferência de elétrons. O primeiro estágio era a redução de cromo hexavalente para cromo trivalente que poderia ocorrer de acordo com a reação:



O cromo trivalente era reduzido ao estado atômico pelo hidrogênio dentro do filme do catodo. Se algum Cr^{2+} escapa do filme do catodo ele reduz cromo hexavalente a cromo trivalente se oxidando a cromo trivalente. Snaveley

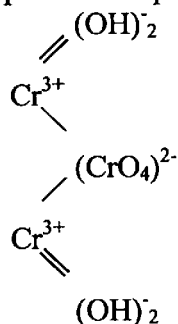


*Figura 1:
Relação entre
o pH do filme
do catodo e a
estrutura do
depósito³*

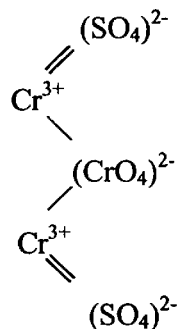
sugeriu que a redução para o cromo metálico ocorria através de um estágio intermediário de hidreto instável. Snaveley argumentou que tanto a estrutura cúbica de face centrada quanto a estrutura hexagonal encontradas nos depósitos eram hidretos e não alótropos do cromo. Ele mostrou que a redução do cromo para a estrutura cúbica de corpo centrado puramente metálica só poderia ocorrer em uma estreita faixa do pH, na extremidade inferior de uma faixa mais larga de pH na qual os depósitos são formados. Em valores de pH intermediários o hidreto hexagonal instável era formado e em valores de pH mais altos o hidreto de face centrada era formado. A figura 1 ilustra a relação proposta por Snaveley entre o pH do filme e a estrutura do depósito. Os valores reais de pH são desconhecidos mas Snaveley sugeriu que toda a faixa está entre 3 e 6.

3.1.4. O ponto de vista de Ryan

Os trabalhos sobre o mecanismo de deposição do cromo foram resumidos por Ryan⁷. Na visão de Ryan, a deposição de cromo ocorre no filme do catodo e não no eletrólito. No filme, complexos do tipo:



que podem substituir ânions pelos grupos hidroxila foram sugeridos. No banho sulfato este complexo seria:



Isto se encaixa com os experimentos de muitos outros cientistas nos quais outros metais só podem ser depositados com cromo se estão presentes como ânions que podem substituir o $(\text{CrO}_4)^{2-}$. Por isso Mn, Se e Re podem ser codepositados com o cromo se introduzidos no banho como $(\text{MnO}_4)^{2-}$, $(\text{SeO}_4)^{2-}$ ou $(\text{ReO}_4)^{2-}$.

Ryan chegou às seguintes conclusões:

- A deposição ocorre através de produtos formados no filme do catodo e não diretamente no eletrólito.
- Para a máxima eficiência de corrente o filme deve ter uma espessura crítica e uma certa concentração de cromo trivalente. Temperatura, densidade de corrente e a composição do eletrólito afetam o filme e, conseqüentemente, afetam a deposição.
- No filme, o cromo hexavalente é reduzido com a formação de íons complexos. Ânions adicionais estimulam a formação do filme e agem como íons de troca na criação de um cátion de cromo que facilita a transferência de elétrons, funcionando como uma ponte.
- A redução final envolve a redução de Cr^{3+} para Cr^{2+} e a redução de Cr^{2+} para Cr^0 de acordo com os potenciais observados.
- A formação de complexos explica como foi pensado anteriormente e incorretamente que o Cr^{6+} era reduzido diretamente a cromo metálico.

3.2. Influência da rugosidade da superfície sobre o depósito

Essa influência da rugosidade apresenta um caráter particular, devido ao fato de que o depósito de cromo tende a acentuar as irregularidades da superfície ao invés de atenuá-las e, em conseqüência, corre o risco do efeito de ponta formar nódulos sobre as arestas vivas, particularmente agudas.

Deste modo, é possível obter um depósito melhor sobre uma superfície mais rugosa que outra, se no polimento as arestas do perfil forem arredondadas. Consideremos por exemplo, duas superfícies A e B a cromar. A superfície B é menos rugosa que a superfície A e a olho nu ela apresenta um melhor polimento, mas seu perfil possui arestas vivas que não existem no perfil da superfície A. Após a cromação, a superfície B apresentará nódulos devido ao efeito de ponta enquanto que o perfil de depósito sobre a superfície A será mais regular e terá um polimento superior ao da superfície B.

Essa possibilidade de obter depósitos defeituosos sobre superfícies aparentemente de um polimento intenso foi colocada em evidência pela seguinte experiência⁹. Uma superfície muito finamente amolada apresenta lugares de arrancamentos devido aos grãos de pedra apresentando arestas vivas. Após a cromação, se for observada a superfície cromada à luz suficiente, verifica-se no conjunto que a superfície tem um belo aspecto de polimento, apresentando uma rugosidade muito regular e fraca, mas observa-se também a formação de bolhas. Esse fenômeno explica-se porque os grãos da amoladora, produzem bem na frente do lugar de arrancamento de metal um risco mais profundo, apresentando ângulos vivos onde se formam nódulos devido ao efeito de ponta.

3.3. Os anéis de pistão

O objetivo deste estudo é melhorar certas características de recobrimentos de cromo de anéis de pistão, e para isso é necessário entender as funções e as características de anéis de pistão.

3.3.1. Funções do anel de pistão

Na figura 2 está apresentado o esquema de um anel de pistão, bem como a nomenclatura dos seus elementos constituintes

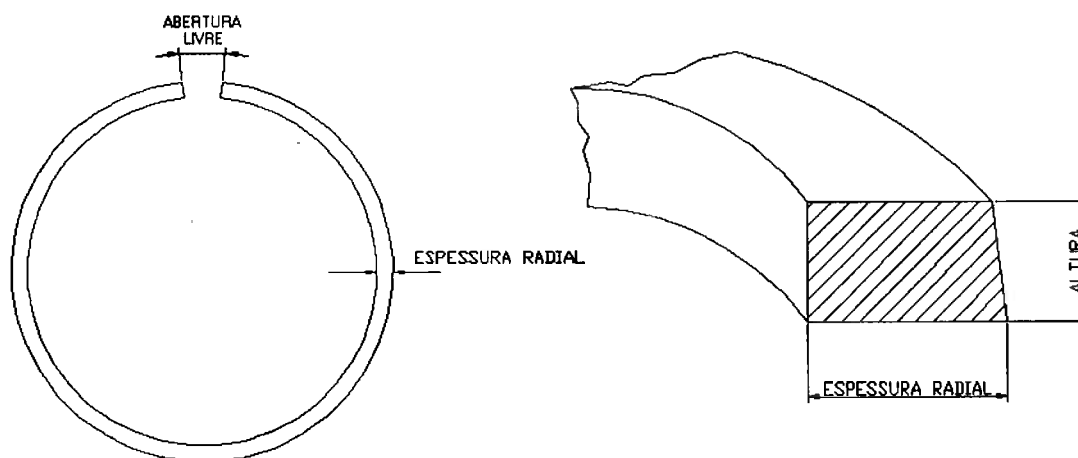


Figura 2: Nomenclatura do anel de pistão, Abertura livre : espaço entre as pontas do anel, Face de trabalho : dimensão do anel que efetivamente toma contato com o cilindro, Face lateral : dimensão do anel que toma contato com a canaleta do pistão

As principais funções de um anel de pistão são:

- **Vedação** : impedir que os gases da combustão passem da câmara de combustão para o cárter¹¹.
- **Transmissão de calor** : conduzir o calor do pistão para o cilindro do motor onde ocorre a refrigeração por água ou, no caso de motores a ar, por corrente de ar.

- **Controle de lubrificação** : permitir que exista uma camada de óleo na parede do cilindro sendo que esta camada deve ser bastante fina para evitar desperdício de óleo e não deve em momento nenhum deixar de existir para evitar o contato direto do pistão com o cilindro.

3.3.2. Tipos de anel de pistão

Quase todos os motores a combustão atuais de ciclo Otto e ciclo Diesel usam três anéis em cada pistão: um anel de compressão, um anel raspador e um anel de óleo¹¹. Os motores cujos cilindros têm maior diâmetro que largura, como os motores de motocicletas e os motores de competição não usam o anel raspador, usam apenas dois anéis

O anel de compressão (veja figura 3) é o que fica mais próximo à câmara de combustão e segura a maior parte da pressão de combustão. Por isso, é o anel que deve ter maior força de contato com o cilindro e também é o que mais sofre desgaste. Precisando de recobrimentos para aumentar a sua resistência a esse desgaste.

O anel raspador (veja figura 4) fica entre o anel de compressão e o de óleo e tem como função principal controlar a espessura do filme de

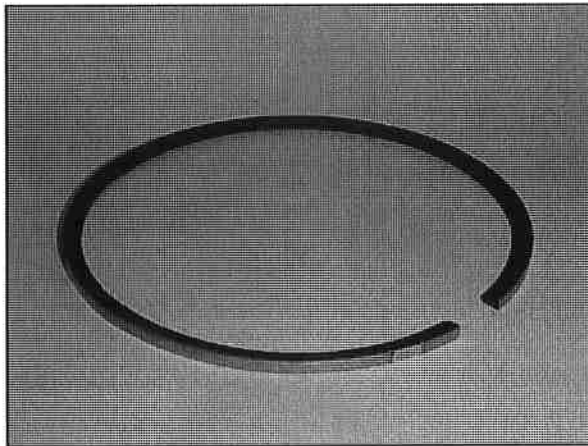


Figura 3: Anel de compressão

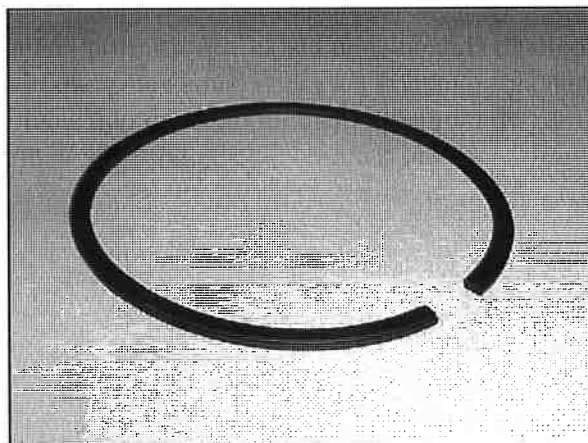


Figura 4: Anel raspador

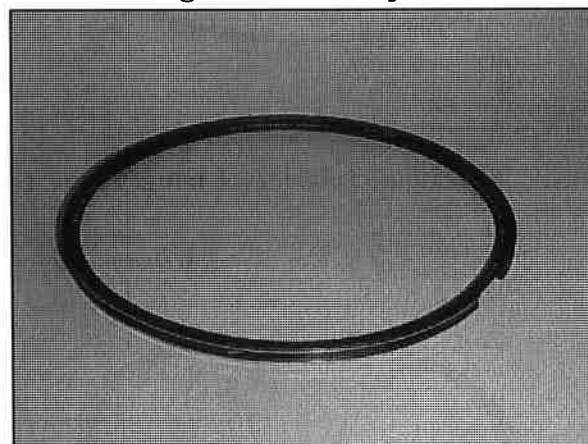


Figura 5: Anel de óleo de 2 peças

óleo entre os anéis e a parede do cilindro. O anel raspador não tem recobrimento superficial para melhorar a resistência ao desgaste, mas pode ter recobrimentos para evitar a oxidação e para melhorar a lubrificação.

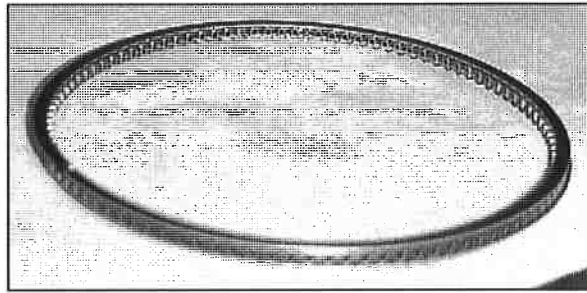


Figura 6: Anel de óleo de 3 peças

O anel de óleo tem como principal função impedir que a maior parte do óleo do cárter atinja a câmara de combustão, porém permite que parte do óleo passe para lubrificar os outros anéis. O anel de óleo pode ser constituído de duas (figura 5) ou três peças (figura 6). O anel de três peças consiste de dois segmentos e um espaçador feitos em aço, e o anel de duas peças é um anel de ferro fundido com um espaçador de aço no diâmetro interno. Os anéis de óleo podem ter recobrimento de cromo duro para melhorar a resistência ao desgaste. No caso do anel de 3 peças, pode haver também um recobrimento de cromo no diâmetro interno dos segmentos para resistir ao desgaste causado pelo contato dos segmentos com o espaçador.

3.3.3. Fabricação do metal base.

Os anéis podem ser feitos em ferro fundido ou em aço. Os anéis de ferro fundido são feitos por fundição em moldes de areia e são usinados para atingir as dimensões desejadas e para preparar o anel para o recobrimento. Os anéis de aço, segmentos, molas e espaçadores são feitos a partir da conformação a frio de uma fita de aço com um perfil parecido com o perfil desejado para o anel. Estes anéis passam por uma pré-usinagem e por um alívio de tensões em um forno antes de receberem o recobrimento¹².

No caso da cromação, sempre há um jateamento do metal base com água, alumina e cal para melhorar a aderência da camada e uma imersão em uma solução de ácido sulfúrico para ativar a superfície antes da cromação.

3.3.4. Tipos de revestimentos dos anéis de pistão

Os revestimentos têm por função aumentar a resistência ao desgaste do anel e proteger contra corrosão, aumentando assim a vida útil do anel e do cilindro¹¹. Os principais processos de aplicação desses revestimentos são:

- **Enchimento de Ferrox:** Faz-se um canal na face de trabalho do anel, onde é depositada uma mistura de óxido de ferro e silicato de sódio. Esta camada porosa facilita a lubrificação. Não é mais utilizada em projetos atuais, mas apenas no mercado de reposição.
- **Cromação:** Deposição eletroquímica de cromo. Será vista com mais detalhe neste texto.

- **Metalização:** Deposição de metal por aspersão térmica (principalmente Mo). O revestimento obtido possui uma boa resistência contra a escoriação, e uma boa resistência a altas temperaturas. O metal é alimentado em arame, que passa por uma chama de acetileno, que funde o metal.
- **Plasma:** O metal é alimentado em pó, sendo que o material passa por um feixe de gás ativado (argônio superaquecido) que faz a fusão do metal e provoca a sua adesão com a superfície.
- **HVOF (High Velocity Oxygen Fueled):** O material é alimentado em pó e a força da combustão do combustível utilizado imprime velocidade no metal fundido que entra em contato com a superfície do anel
- **Nitretação:** É aplicado principalmente em anéis de aço. Consiste em se inserir os anéis em fornos com uma atmosfera rica em nitrogênio (amônia), sendo que a difusão deste ocasiona a formação de nitretos na superfície do anel.

São feitos também tratamentos superficiais que tem como função a proteção contra a oxidação do anel e/ou melhora da lubrificação nas primeiras horas de uso do motor. São eles:

- **Ferroxidação:** oxidação controlada, consiste em se colocar os anéis em um forno com vapor de água.
- **Pretejamento:** oxidação controlada, feita por um banho químico de NaOH e NaMnO₄.
- **Fosfatização:** deposição de fosfato de manganês.
- **Estanhagem:** também tem função de cobertura. É uma eletrodeposição de estanho.

3.4. Cromação de anéis de pistão

A figura 7 mostra um esquema com os elementos básicos de um tanque de cromação¹⁰:

- **Barramento:** conectam o cátodo e o ânodo ao retificador
- **Ânodo:** É feito de cilindros de chumbo unidos por um “frame” em PVC.
- **Cátodo:** É o corpo a ser cromado, a árvore de anéis.

Existem dois tipos principais de cátions reagindo com o cátodo em um tanque de cromação, o cromo hexavalente (Cr⁺⁶) que forma um complexo que reage formando cromo metálico e cromo trivalente (Cr⁺³) e o hidrogênio (H⁺) que reage formando

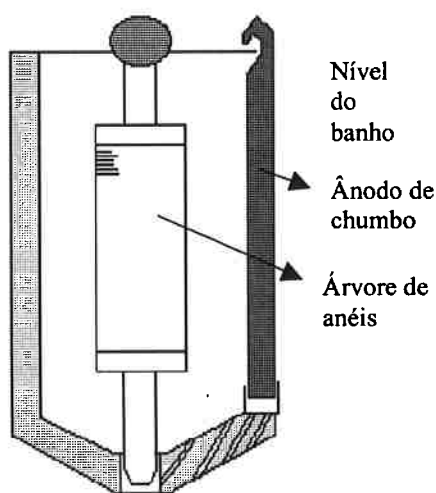
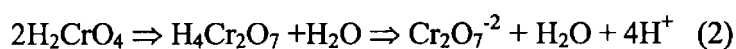
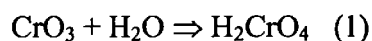


Figura 7: Esquema do tanque de cromação

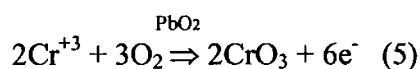
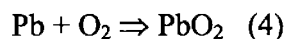
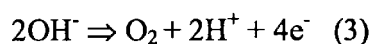
hidrogênio gasoso (H₂). De 10% a 25%¹⁰ dos elétrons são consumidos na formação de cromo metálico, de 75% a 90% dos elétrons são consumidos na formação de hidrogênio gasoso e menos de 1% dos elétrons são consumidos na formação de cromo trivalente. A formação de hidrogênio tem consequências positivas para a estrutura do recobrimento de anéis.

➤ Reações Químicas

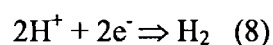
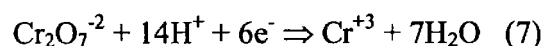
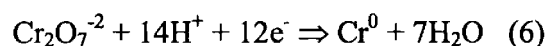
Banho: Podemos notar pelas equações abaixo que o trióxido reage com a água formando ácido crômico (1) e ácido dicrômico (2)¹⁰.



Ânodo: O ânodo é feito de chumbo metálico que se oxida formando óxido de chumbo (3) e (4), este óxido de chumbo é essencial para a transformação do cromo trivalente em cromo hexavalente (5), pois o cromo trivalente não é desejável neste processo.



Cátodo: O cátodo é o corpo a ser cromado, na superfície do cátodo ocorrem as reações descritas abaixo, a da deposição do cromo metálico (6), a da formação de cromo trivalente (7) e a da formação de hidrogênio gasoso (8).



➤ Catalisadores

Para que ocorra a eletrodeposição, é necessário que além do ácido crômico, haja catalisador ou catalisadores. No caso (anéis de pistão), temos três tipos principais de banhos¹³:

- Banho sulfato
- Banho fluoreto
- Banho Heef

No banho sulfato, usamos apenas ácido sulfúrico, no caso do banho fluoreto, ácido sulfúrico e sílico-fluoreto de magnésio hexahidratado (MgSiF₆.6H₂O), e no caso do

banho Heef, usamos ácido sulfúrico, sílico-fluoreto de magnésio e o catalisador Heef que consiste em uma solução de ácido metanosulfônico. O banho sulfato tem maior poder de penetração e, portanto, pode ser usado para cromar superfícies complexas, porém o banho fluoreto apresenta maior aderência e maior rendimento, mas não pode ser usado para superfícies complexas. O banho Heef é uma alternativa ao banho sulfato pois também apresenta ótimo poder de penetração e o melhor rendimento de todos.

Para manter as concentrações nominais de ácido crômico, ácido sulfúrico e dos catalisadores, estas substâncias são monitoradas e adicionadas regularmente. Em certas situações, a quantidade de ácido sulfúrico tende a aumentar, neste caso, é adicionado carbonato de bário, que forma sulfato de bário, que é insolúvel e se precipita, e ácido carbônico, que é instável e se decompõe.

Além da presença de catalisadores, também é necessária a agitação do banho para diminuir as concentrações dos produtos nas superfícies do cátodo e do ânodo e para favorecer a difusão dos íons através do banho. Também vale a pena ressaltar que para uma eletrodeposição mais uniforme os ânodos de chumbo são múltiplos e ficam agrupados em volta do catodo, isto é, anéis de pistão.

Para que se obtenha a camada planejada é necessário controlar a corrente fornecida pelo retificador. A variação máxima de corrente recomendada é de 6%; esta variação é chamada de ripple.

3.5. Características gerais dos tipos de recobrimento Mahle

Os anéis usados nos primeiros motores, no começo do século XX, eram feitos em ferro fundido e não tinham qualquer tipo de recobrimento, mas com o passar do tempo, os motores foram ganhando potência, confiabilidade e durabilidade devido ao estudo e redesenho de todas as suas peças¹².

Para que os anéis acompanhassem a evolução das outras peças do motor era necessário que eles pudessem resistir a um desgaste maior. Para isso surgiram os recobrimentos superficiais que aumentam a dureza e diminuem o desgaste. Um dos recobrimentos superficiais mais tradicionais é o recobrimento de cromo. Novas tecnologias foram criadas para melhorar o cromo tradicional e atualmente a Mahle produz cinco tipos de recobrimentos de cromo:

1. Cromo Regular – MC 24
2. Cromo Channel 900 – MC 110
3. Cromo Liso para segmentos – MC 24
4. Cromo Multilayer – MC 224
5. Cromo Cerâmico – MC 236

MC – 24: É o tipo de recobrimento de cromo mais antigo. Após a fundição, os anéis são pré-usinados, então é feito o recobrimento e depois os anéis são usinados até as dimensões finais. As fissuras apresentadas pelo revestimento são consequência natural do processo devido à formação de hidrogênio gasoso. Estas fissuras têm um papel muito importante no funcionamento do anel. Além de permitir que a camada de cromo se acomode na dilatação térmica, o óleo do motor é absorvido pelas fissuras da

camada, melhorando a lubrificação no contato camisa/anel e aumentando a vida útil do motor.

MC – 110: Para melhorar ainda mais a lubrificação, foi criado o Cromo Channel, Após a usinagem posterior ao recobrimento, o anel passa pelo processo de reversão, num banho em que o cátodo troca de lugar com o ânodo. E, então, ao invés de haver deposição de material no cátodo, há retirada de material, e esta retirada aumenta o tamanho e a profundidade das fissuras que foram feitas na deposição.

MC – 24 (liso) : A diferença entre o processo de fabricação do cromo regular e do cromo liso está na composição do banho. O cromo é depositado na forma de pequenos nódulos. O objetivo da modificação do banho é o de reduzir o tamanho dos nódulos e, conseqüentemente, reduzir a possibilidade de haver um nódulo suficientemente grande para danificar a parede do cilindro durante o funcionamento do motor.

MC – 224: A idéia principal do cromo multilayer é melhorar ainda mais as fissuras da camada cromada. No MC – 110 a reversão é feita apenas no acabamento final. Já no MC – 224 são feitas reversões breves durante o processo de deposição da camada para formar as fissuras também no interior da camada.

MC – 236: A principal diferença do MC – 236 para o MC – 224 está no banho. O banho do MC – 236 contém alumina. Quando são feitas as reversões, parte da alumina é retida nas fissuras. Resulta assim, um recobrimento de material compósito, parte metálico e parte cerâmico.

A deposição do cromo ocorre juntamente com a formação de grandes quantidades de hidrogênio gasoso. Parte deste hidrogênio é depositado, juntamente com o cromo, na forma de hidreto, que é instável e se decompõe em hidrogênio gasoso e cromo metálico. O hidrogênio se desprende para a atmosfera e o cromo fica na camada. Mas como o cromo tem uma densidade maior que o hidreto, ocorre uma diminuição de volume, maior que 15%. Esta diminuição de volume provoca a formação de fissuras na camada de cromo. Este fenômeno se repete durante toda a cromação e o número de fissuras é maior nas partes mais internas do depósito e o tamanho das fissuras é maior nas camadas mais externas do depósito.

Estas fissuras aparecem em todos os tipos de recobrimento e a morfologia das fissuras é o principal fator de diferenciação entre as camadas.

4. Nódulos em segmentos de anéis de óleo de três peças

4.1. Histórico

Como já foi dito neste trabalho, a rugosidade do material base tem grande influência na rugosidade da camada de cromo. Por isso, foi solicitado ao fornecedor da matéria-prima, que fornecesse o produto com o melhor acabamento disponível.

Porém isto não foi suficiente, razão porque procuramos melhorar o processo de deposição, através da alteração da composição do banho. O fornecedor dos banhos de cromação não tem disponível, em sua linha de produtos, um banho específico para este problema.

Por isso, tentamos obter um banho que solucionasse este problema a partir dos banhos disponíveis, que são:

- Heef MP
- Heef 236
- Heef 25 C

4.2. O problema

Todos os anéis cromados, com exceção dos segmentos de anéis de óleo, passam por um processo de usinagem em toda a sua face de contato. Portanto, eventual rugosidade indesejada e nódulos protuberantes são retirados na usinagem. Porém, no caso dos segmentos, a usinagem é apenas parcial (ver figura 8), e se houver alguma protuberância na parte não usinada pode haver riscamento do cilindro do motor durante o funcionamento.

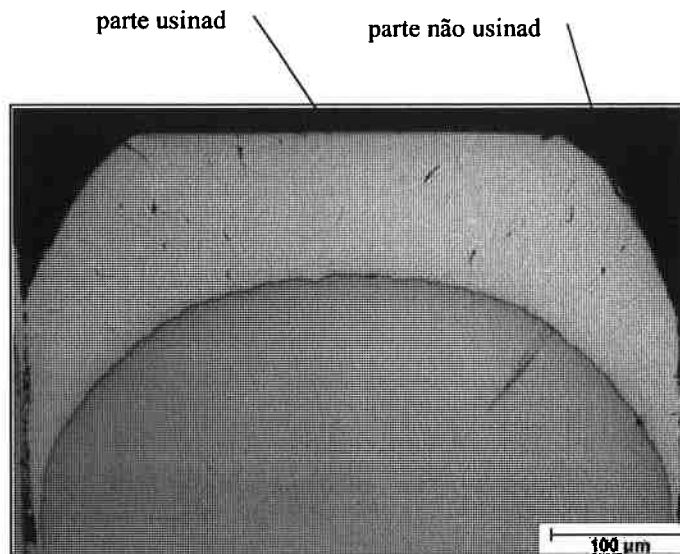


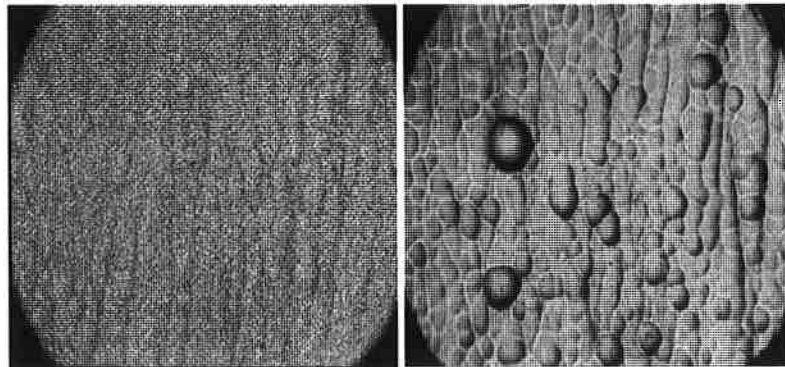
Figura 8: Secção transversal de um segmento; microscópio óptico. Aumento: 200x

Nas figuras 9 e 10 é feita uma comparação entre uma camada de cromo considerada lisa (figura 9) e uma outra com nódulos (figura 10).

Entender o mecanismo de deposição é essencial para determinar quais fatores influenciam na formação ou não de nódulos na camada depositada. Deve existir uma combinação ótima de composição, temperatura e densidade de corrente para o qual há a formação de uma camada de cromo bastante lisa.

Existem duas possibilidades principais para obter uma camada cromada lisa, ou seja, com poucos nódulos protuberantes. A primeira é a obtenção de uma camada com muitos nódulos, porém extremamente finos, de forma que não haja nenhum nódulo protuberante. Para conseguir isso, é necessário usar parâmetros que causem uma grande formação de núcleos de cromo durante a cromação de forma que eles se sobreponham e nenhum cresça até um tamanho indesejado. Nesse caso, o aspecto da camada de cromo é cinza claro fosco.

A segunda maneira é usar parâmetros que causem uma camada bastante lisa, com



Figuras 9 e 10: À esquerda camada de cromo bastante lisa e à direita camada de cromo com nódulos

poucos nódulos e com um aspecto final parecido com uma camada de cromo decorativo.

5. Parte experimental

5.1. Dispositivo experimental

A célula de cromação, cujo esquema é mostrado na figura 11, consiste de um béquer de 600 mL que serve de tanque de cromação, um béquer de 2 L onde o béquer de 600 mL fica imerso em água para controle da temperatura, um anodo tubular de chumbo, um mandril em aço prata retificado, um termômetro, um retificador, um tudo flexível para colocar e retirar água do béquer de 2 L, uma placa aquecida eletricamente que serve de apoio para o béquer de 2 L e fornece calor ao sistema e uma tampa de PVC para o béquer de 600 mL com orifícios para o termômetro, o anodo e o mandril.

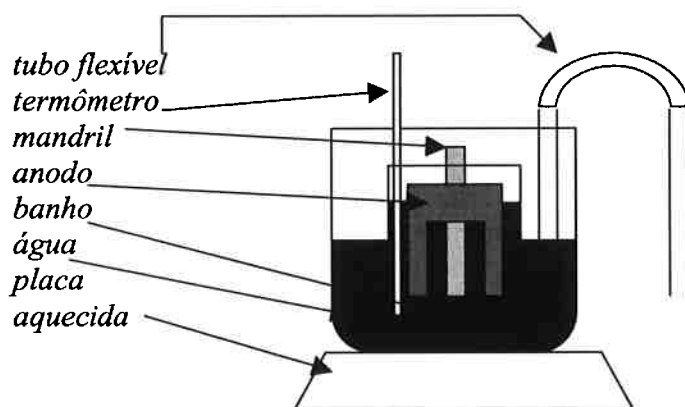


Figura 11: Esquema da célula experimental de cromação

O mandril é um cilindro de aço retificado de 9,5 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento, é utilizado um corpo cilíndrico como corpo de prova porque os anéis são cromados montados em árvores de anéis, que são vários anéis empilhados com o comprimento total de 490 mm, formando um corpo cilíndrico. O mandril é desengraxado com acetona depois é lixado manualmente, então é desengaxado com acetona novamente, em seguida a parte do mandril (metade dos 100 mm) que não deve entrar em contato com o banho é coberta com fita adesiva, depois o mandril mergulhado em uma solução de ácido sulfúrico de concentração de 7% em volume, e por fim ele é lavado com água deionizada, e então está pronto para receber a camada de cromo. Quando é feita a reversão eletrolítica antes da deposição, não é feita a imersão em solução de ácido sulfúrico.

Os componentes do banho são:

- água deionizada,
- trióxido de cromo sólido,
- ácido sulfúrico 100%,
- Sílico-fluoreto de magnésio hexahidratado sólido,
- Catalizador Heef, que é uma solução que vem preparada do fornecedor.

Os banhos são preparados com o volume de 1 litro com a seguinte sequência:

- Metade da massa de trióxido de cromo é dissolvida em 0,7 litros de água deionizada.
- A massa de ácido sulfúrico é dissolvida nesta mistura,
- A outra metade de trióxido de cromo é adicionada e dissolvida,
- O volume de Heef é adicionado e dissolvido e,
- A massa de sílico-fluoreto de magnésio é adicionada e dissolvida,
- Então a solução é transferida para um balão volumétrico de 1 litro e o volume é completado com água deionizada.

Esta célula apresenta alguns problemas em sua utilização, quanto à saúde do operador, a emissão de gases e quanto à confiabilidade dos resultados por isso, um dos pontos do meu trabalho é desenhar uma nova célula de cromação que resolva os principais problemas do método atual, que são:

- grande ocorrência de contato do operador com a solução,
- exposição do operador aos vapores que saem da solução durante a cromação,
- dificuldade de troca do mandril e da solução,
- o controle manual da temperatura exige a presença de um operador dedicado a este trabalho,
- falta de confiabilidade dos resultados pois as posições do mandril e do anodo podem variar durante o processo.

Foram feitas modificações provisórias para melhorar a confiabilidade dos resultados e a segurança da operação antes da célula de cromação comentada neste trabalho de formatura. São elas:

- Adaptar o exaustor da capela do laboratório para diminuir a presença dos vapores da cromação no ambiente de trabalho.
- Usar mandris maiores e cobrir a ponta do mandril para que não haja deposição na parte inferior do mandril mudando assim os dados de densidade de corrente.
- Substituir a placa aquecida por um bico de bunsen para facilitar o controle da temperatura.
- Testar diferentes métodos de preparação da superfície, reversão eletrolítica X lixamento.

5.2. Ensaios de eletrodeposição

Foram feitos 33 mandris com diferentes condições de deposição com o dispositivo experimental descrito no item 5.1, os parâmetros que foram variados entre as experiências são:

- o Concentração de trióxido de cromo,
- o Concentração de ácido sulfúrico,
- o Concentração de sílico-fluoreto de magnésio hexahidratado,
- o Concentração de catalisador baseado em ácido orgânico “Heef”,
- o Densidade de corrente,
- o Temperatura do banho,
- o Tempo de cromação e

- o Preparação do metal base antes da deposição.

5.3. Método de avaliação

Após a cromação foram feitas várias medidas que são:

- o Massa depositada,
- o Espessura da camada, medida em microscópio na secção transversal embutida da amostra,
- o Microdureza Vickers; feita na secção transversal em microdurômetro Shimadzu série HMV, com carga de 0,1 kg e
- o Foram feitos também exames no microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Com estas medidas e exames podemos avaliar:

- o Eficiência de corrente que é calculada de acordo com a equação:

$$\frac{m * F * z}{i * t * A * M}$$

- o Energia consumida por massa depositada que é calculada de acordo com a equação:

$$\frac{i * t * A * E}{1000 \text{ m}}$$

m=massa depositada em gamas,
F=constante de faraday
z=número de oxidação
i=densidade de corrente em ampère por centímetro quadrado
t=tempo em segundos
A=área da amostra em centímetros quadrados
M=massa molar em gramas por mol.
E=diferença de potencial aplicada em volts

- o Taxa de deposição; dividindo a espessura pelo tempo em horas,
- o Densidade de fissuras,
- o Aspecto visual e granulação.

Para medir a densidade de fissuras, a superfície da amostra é lixada com lixa # 600, retirando aproximadamente metade da camada, então é feito um ataque eletrolítico no próprio banho utilizado na deposição com 6 V durante 1 min. Então é feita uma imagem em microscópio da região lixada e atacada com 200 x de aumento.

Existe uma máscara no microscópio utilizado que imprime duas linhas cruzadas na imagem, cada uma com 0,5 mm, então são contados quantas fissuras cruzam as linhas impressas pela máscara. Um exemplo desta imagem é mostrado na figura 12.

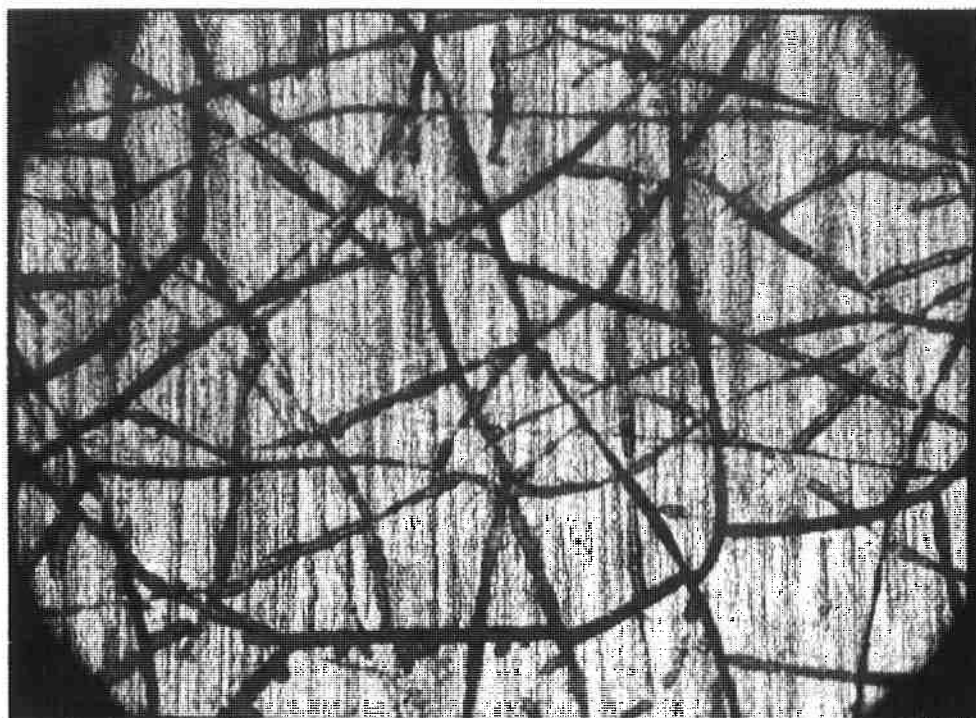

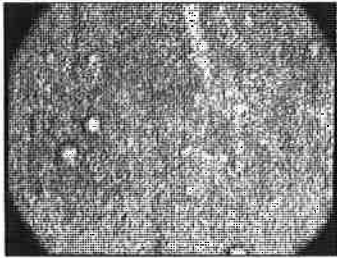
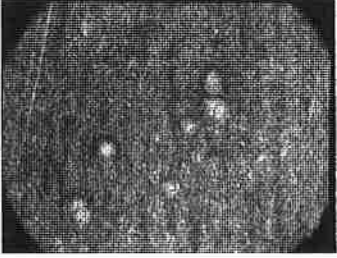
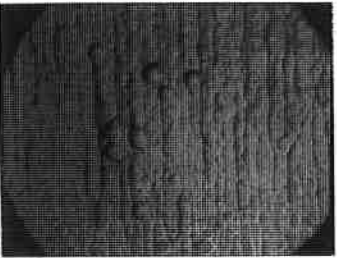
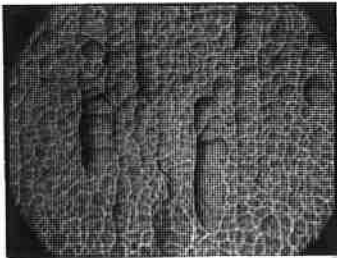
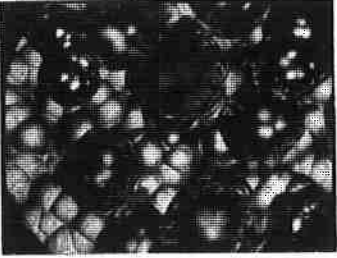


Figura 12: Contagem da densidade de fissuras

O aspecto visual e a granulação são classificados qualitativamente de acordo com a tabela 1:

Tabela 1: Classificação da granulação

		
F 1 – Granulação fina, praticamente não há nódulos	F 2 – Granulação média-fina, poucos nódulos	F3 – Granulação pouco-grossa, presença de nódulos
		
F 4 – Granulação média-grossa, presença de nódulos	F 5 – Granulação grossa, muitos nódulos	F 6 – Granulação muito grossa, nódulos grandes e abundantes

6. Apresentação dos resultados

Os dados de todas as experiências de mandril estão em tabelas anexas (ver anexo 3). Estão em anexo também imagens da superfície de todos os mandris (ver anexos 1 e 2). Nas tabelas, as concentrações dos banhos utilizados são valores de referência apresentados em porcentagem para proteger segredos da empresa. E as composições dos catalisadores compostos de ácidos orgânicos apresentados como Heef MP, Heef 236 e Heef 25 C não podem ter sua composição revelada.

De um modo geral podemos observar pelos resultados que o teor de catalisador “Heef” influi positivamente na eficiência elétrica, na densidade de fissuras e na dureza da camada e que os testes feitos com o Heef 236 apresentaram melhor desempenho nestes três aspectos.

6.1. Heef 25 C

A tabela 2 apresenta os testes feitos com o catalisador Heef 25 C, e o gráfico 1 mostra os valores de eficiência de corrente em função do teor de Heef. Podemos ver claramente a influência positiva do aumento do teor de Heef na eficiência de corrente.

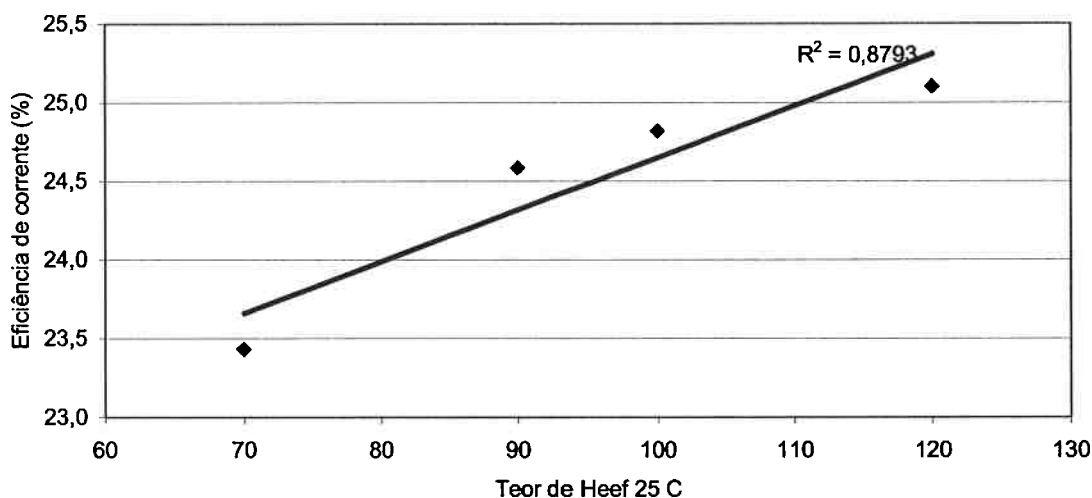


Figura 13: Eficiência de corrente em função do teor do catalisador Heef 25 C.

Tabela 2: Ensaios realizados com o catalisador Heef 25 C

Composição do banho	unidade	t 29	t 30	t 31	t 32	t 33
CrO ₃	%	95	95	95	95	105
H ₂ SO ₄	%	100	110	100	110	110
MgSiF ₆ .6H ₂ O	%	90	110	90	110	110
Heef 25 C	%	70	90	100	120	120
Deposição						
Densidade de corrente	A/cm ²	0,8	0,8	0,8	0,65	0,65
Temperatura	°C	69	69	69	69	69
Tempo	h	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Resultados						
Massa depositada	g	1,8093	1,8979	1,9162	1,5744	1,5311
Eficiência de corrente	%	23,4	24,6	24,8	25,1	24,4
Energia por grama	kWh/g	0,100	0,095	0,094	0,076	0,078
Espessura	mm	0,147	0,165	0,17	0,139	0,129
Taxa de deposição	mm/h	0,074	0,083	0,085	0,070	0,065
Granulação		sim	sim	sim	sim	sim
Se existente		F4	F4	F4	F4	F4
tipo		muitos	muitos	muitos	muitos	muitos
defeitos		nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos

6.2. Heef 236

Na tabela 3 estão resumidos os resultados dos ensaios realizados com o catalisador Heef 236.

Tabela 3: Ensaios realizados com o catalisador Heef 236

Composição do banho	unidade	t 9	t 10	t 11	t 13	t 25	t 26
CrO ₃	%	148	148	148	148	148	148
H ₂ SO ₄	%	100	100	100	75	75	75
MgSiF ₆ .6H ₂ O	%	100	100	100	100	100	100
Heef 236	%	140	140	140	60	60	60
Deposição							
Densidade de corrente	A/cm ²	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Temperatura	°C	70	60	50	70	50	60
Tempo	h	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Resultados							
Massa depositada	g	1,3941	1,4852	1,3648	1,2252	1,4227	1,3268
Eficiência de corrente	%	24,1	25,7	23,6	21,2	24,6	22,9
Energia por grama	kWh/g	0,097	0,091	0,099	0,111	0,095	0,102
Espessura	mm	0,110	0,125	0,122	0,099	0,113	0,108
Taxa de deposição	mm/h	0,073	0,083	0,081	0,066	0,075	0,072
fissuras / mm	-	67	88	70	34	112	79
Dureza HV 0,1 Kg	-	1018	1132	1211	1108	1003	1038
Granulação		Sim	Sim	sim	Sim	sim	sim
Se existente		F4	F5	F6	F2	F4	F4
tipo		alguns	Junção	muitos	poucos	muitos	muitos

Comparando os testes 9, 10 e 11, que têm teor de Heef 236 de 140% e teor de ácido sulfúrico de 100%, podemos notar que a diminuição da temperatura de cromação aumenta a dureza significativamente (ver figura 14), porém para estes parâmetros a granulação também aumenta gradativamente de forma que a camada da experiência t₁₁ é imprestável para o uso em anéis de pistão. Porém, comparando os testes t₁₃, 25 e 26, que têm teor de Heef 236 de 60% e teor de ácido sulfúrico de 75%, vemos um comportamento completamente diferente (veja a figura 14). Comparando a eficiência de corrente para os dois casos também é possível notar comportamentos bem diferentes, como é apresentado na figura 15.

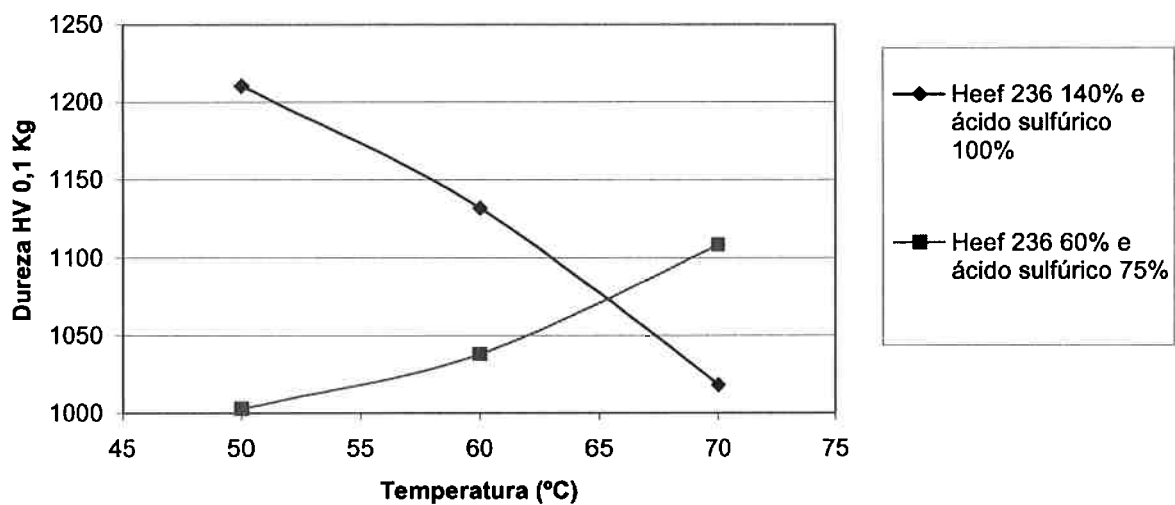


Figura 14: Variação da dureza da camada com a temperatura de deposição em banhos contendo o catalisador Heef 236

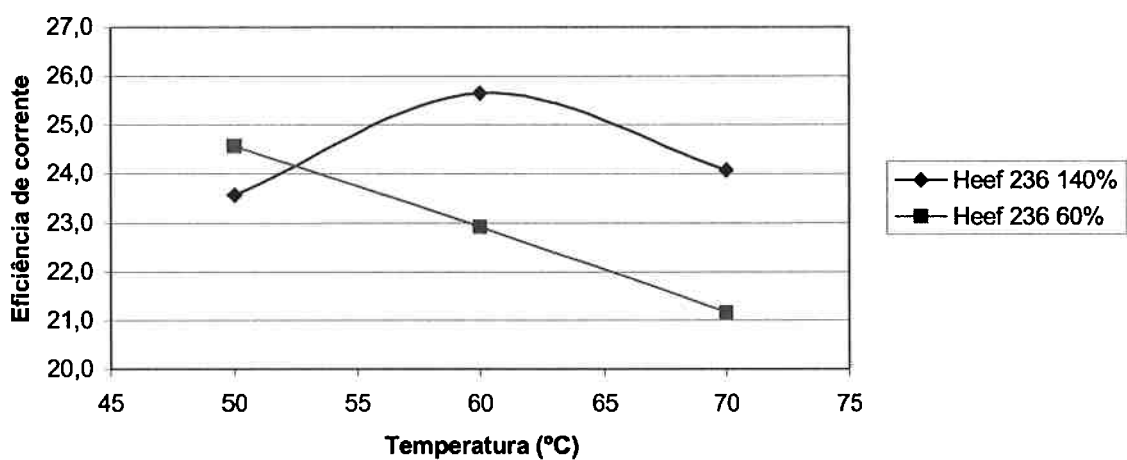


Figura 15: Variação da eficiência de corrente com a temperatura de deposição em banhos contendo o catalisador Heef 236

A figura 16 apresenta a eficiência de corrente em função do teor de Heef 236. Podemos notar que não há uma correlação muito boa, porém, em todos os testes a eficiência de corrente é bastante alta

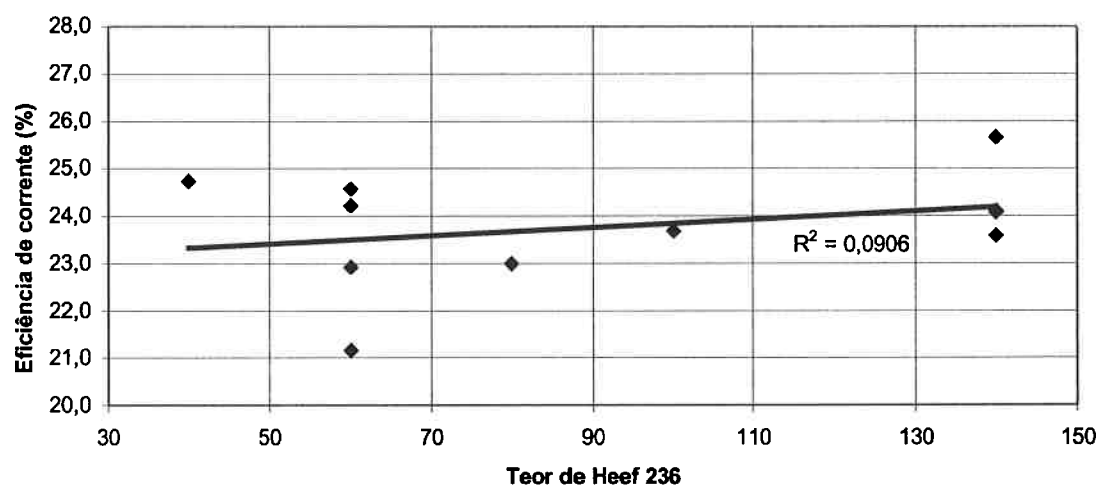


Figura 16: Variação da eficiência de corrente com o teor do catalisador Heef 236

6.3. Heef MP

Os resultados dos ensaios nos quais se utilizou o catalisador Heef MP estão reunidos na tabela 4.

Tabela 4: Testes realizados com Heef MP

Composição do banho	unidade	t 1	t 4	t 15	t 24	t 7	t 3	t2
CrO ₃	%	100	100	100	100	100	100	100
H ₂ SO ₄	%	100	120	135	150	90	100	120
MgSiF ₆ .6H ₂ O	%	100	100	100	100	100	100	100
Heef MP	%	100	100	100	100	150	150	150
Deposição								
Densidade de corrente	ASD	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,6
Temperatura	°C	70	70	70	70	70	70	70
Tempo	h	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Resultados								
Massa depositada	g	0,7251	1,1453	1,1394	1,1160	1,331	1,1637	0,7601
Eficiência de corrente	%	16,7	19,8	19,7	19,3	23,0	20,1	17,5
Energia por grama	kWh/g	0,105	0,118	0,119	0,122	0,102	0,117	0,100
Espessura	mm	0,066	0,096	0,087	0,088	0,106	0,101	0,06
Taxa de deposição	mm/h	0,044	0,064	0,058	0,059	0,070	0,067	0,040
fissuras / mm	-	33	24	23	29	55	53	46
Dureza HV 0,1 Kg	-	924	952	968	950	946	962	924
Granulação		Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Se existente		F2	F1	F1	F1,5	F5	F3	F2
tipo		poucos	sem	sem	poucos	Nódulos	alguns	poucos
defeitos		nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	médios	nódulos	nódulos
Composição do banho	unidade	t 21	t 18	t 23	t 19	t 20	t 22	
CrO ₃	%	100	100	100	100	100	100	
H ₂ SO ₄	%	120	135	150	120	135	150	
MgSiF ₆ .6H ₂ O	%	100	100	100	100	100	100	
Heef MP	%	125	125	125	70	70	70	
Deposição								
Densidade de corrente	ASD	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	
Temperatura	°C	70	70	70	70	70	70	
Tempo	h	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
Resultados								
Massa depositada	g	1,1681	1,2000	1,1588	1,0768	1,0760	1,0566	
Eficiência de corrente	%	20,2	20,7	20,0	18,6	18,6	18,2	
Energia por grama	kWh/g	0,116	0,113	0,117	0,126	0,126	0,128	
Espessura	mm	0,091	0,094	0,090	0,081	0,083	0,084	
Taxa de deposição	mm/h	0,061	0,063	0,060	0,054	0,055	0,056	
fissuras / mm	-	24	26	34	14	17	14	
Dureza HV 0,1 Kg	-	946	950	964	946	924	937	
Granulação		Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	
Se existente		F2	F1,5	F2	F1,5	F2	F2	
tipo		poucos	poucos	poucos	poucos	poucos	poucos	
defeitos		nódulos	nódulos	nód. / Pit	nódulos	nódulos	nódulos	

A figura 17 apresenta o efeito do teor de Heef MP na eficiência de corrente. Assim como no caso do Heef 25 C, a eficiência de corrente tende a aumentar com o teor de Heef. A figura 20 apresenta a influência do teor de Heef MP sobre a a densidade de fissuras. Verifica-se que a densidade de fissuras aumenta de forma quase linear com o teor de Heef MP.

A dispersão que se observa nas figuras 17 e 18 é esperada já que a composição dos banhos, em termos de seus demais componentes, não é a mesma. Além disso, para alguns ensaios a densidade de corrente não é a mesma.

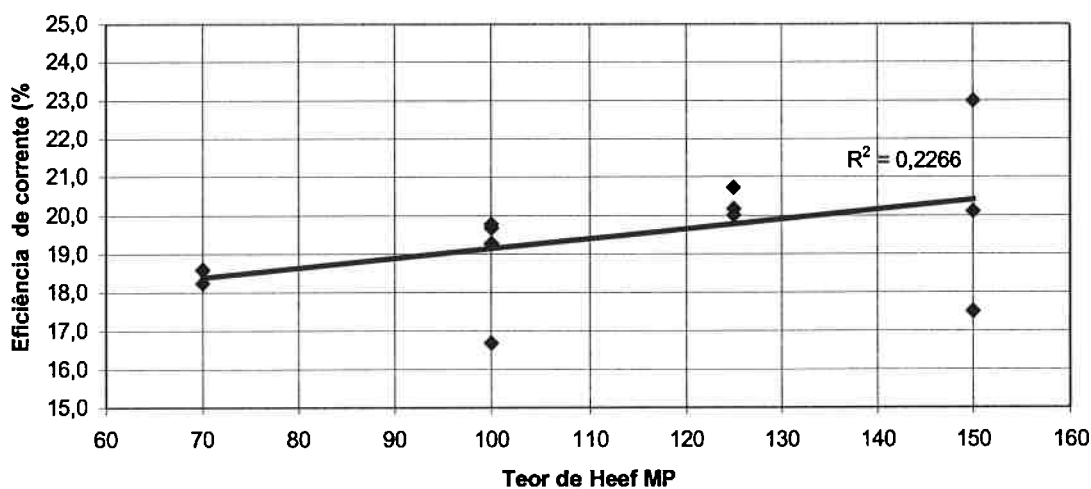


Figura 17: Variação da eficiência de corrente com o teor do catalisador Heef MP

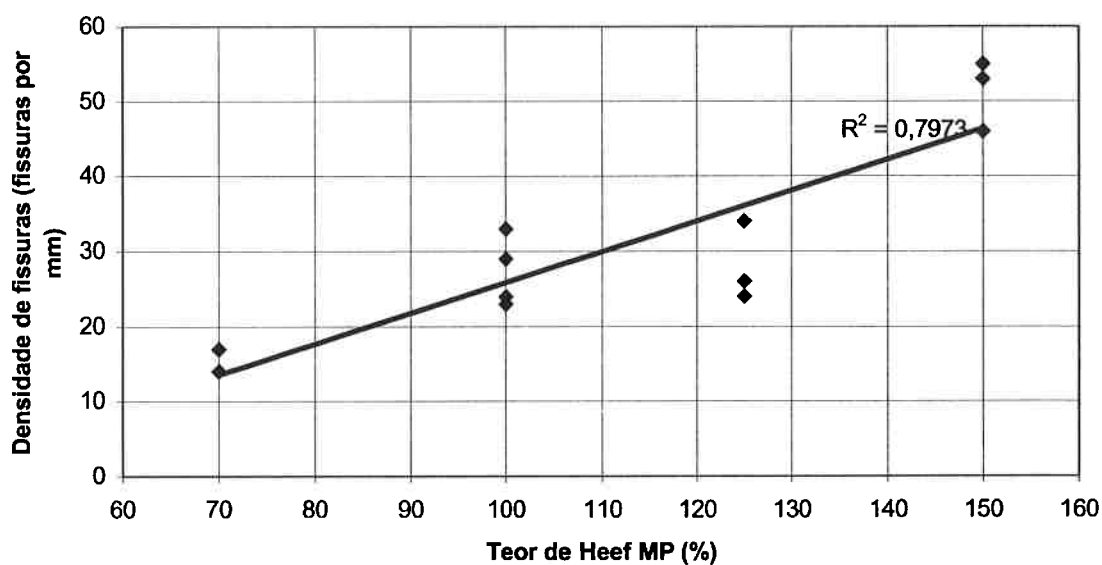


Figura 18: Variação da densidade de fissuras com o teor do catalisador Heef MP.

Foram feitos testes com diferentes teores de Heef MP e de ácido sulfúrico. Assim foi possível avaliar a influência conjunta desses constituintes do banho sobre a granulação (fig. 19), densidade de fissuras (fig. 20) e dureza (fig. 21).

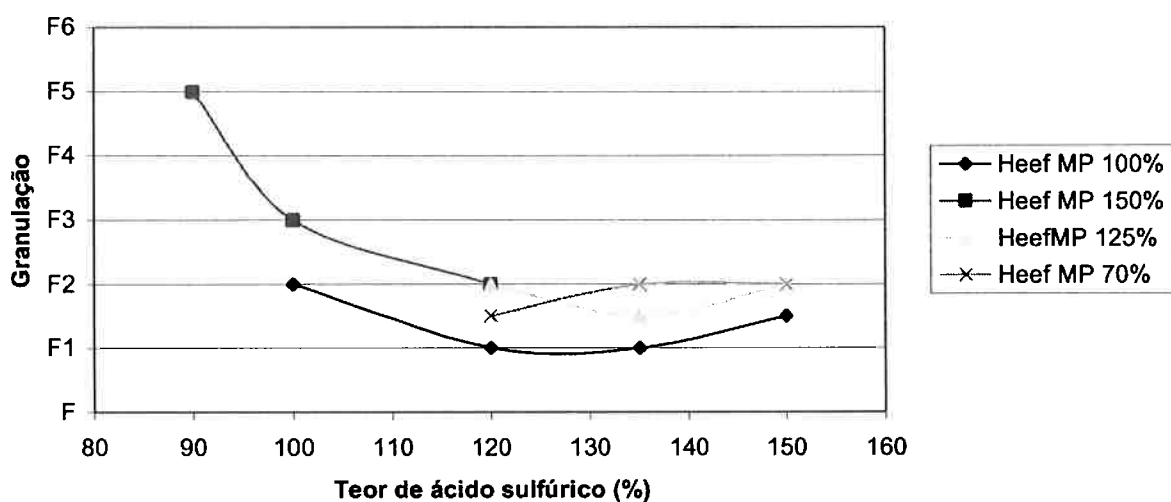


Figura 19: Influência do teor de ácido sulfúrico sobre a granulação em banhos com diferentes teores do catalisador Heef MP

A figura 19 mostra que, para todos os teores de Heef MP, o ponto ótimo de ácido sulfúrico para obter a melhor granulação está entre 120 e 135 %.

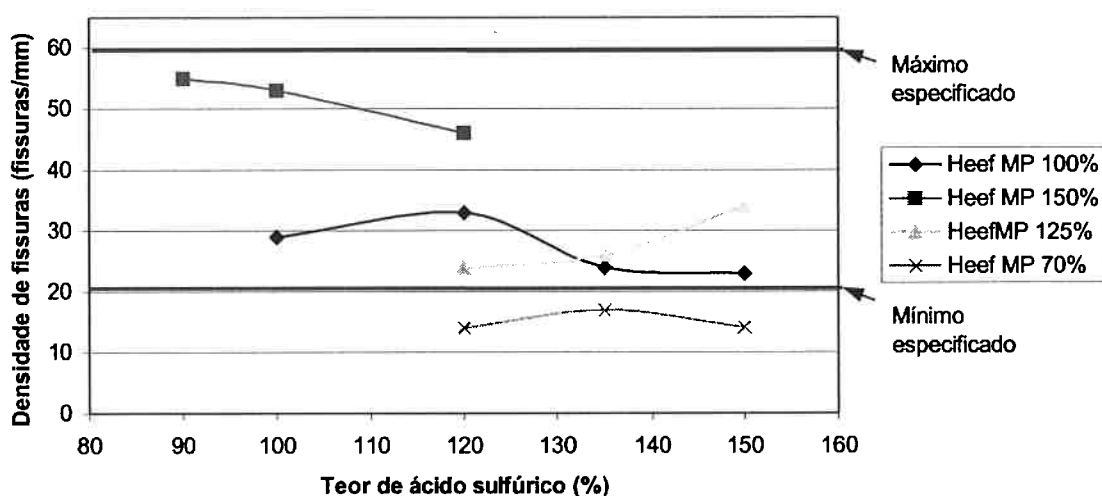


Figura 20: Influência do teor de ácido sulfúrico sobre a densidade de fissuras em banhos com diferentes teores do catalisador Heef MP

A figura 20 mostra que, para teores de Heef MP muito baixos, a densidade de fissuras fica abaixo do valor da especificação.

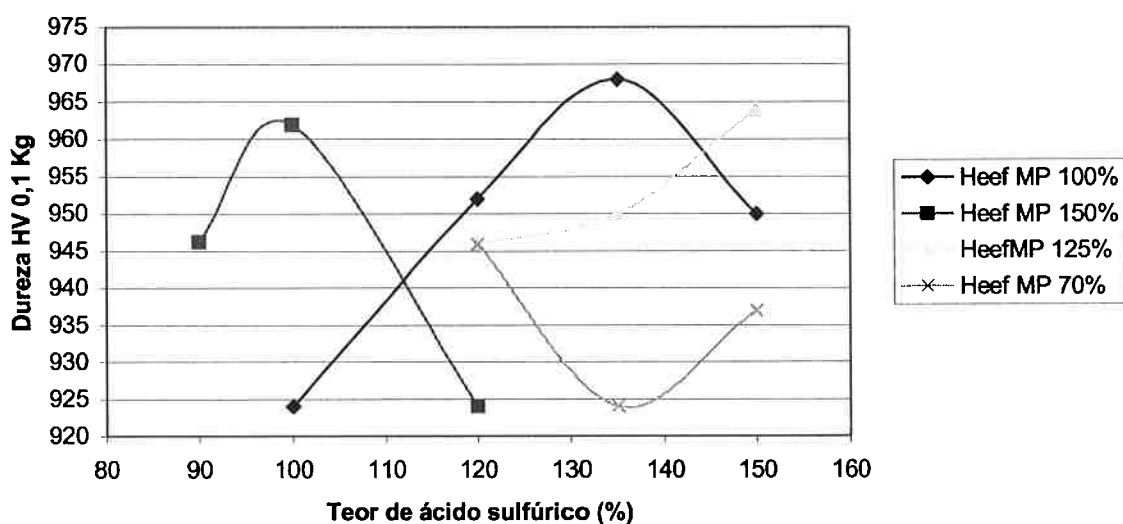


Figura 21: Influência do teor de ácido sulfúrico sobre a dureza em banhos com diferentes teores do catalisador Heef MP

A figura 21 mostra que, no ponto ótimo de granulação (entre 120 e 135% de ácido sulfúrico), os teores de 100 e 125% de Heef MP apresentam bons resultados de dureza.

6.4. Granulação

A granulação apresenta correlação com praticamente todas as variáveis apresentadas neste trabalho, contudo algumas variáveis têm influência claramente mais acentuada. Nas figuras 22 e 23 são apresentadas as correlações da eficiência de corrente e da dureza com a granulação, respectivamente. A correlação é pobre porque os dados plotados são de experiências com diferentes condições. Verifica-se, contudo que revestimentos de baixa granulação tendem a ser menos duros e o correspondente processo de eletrodeposição apresenta menor eficiência de corrente. Para estes dois gráficos, dados de todas as experiências foram utilizados.

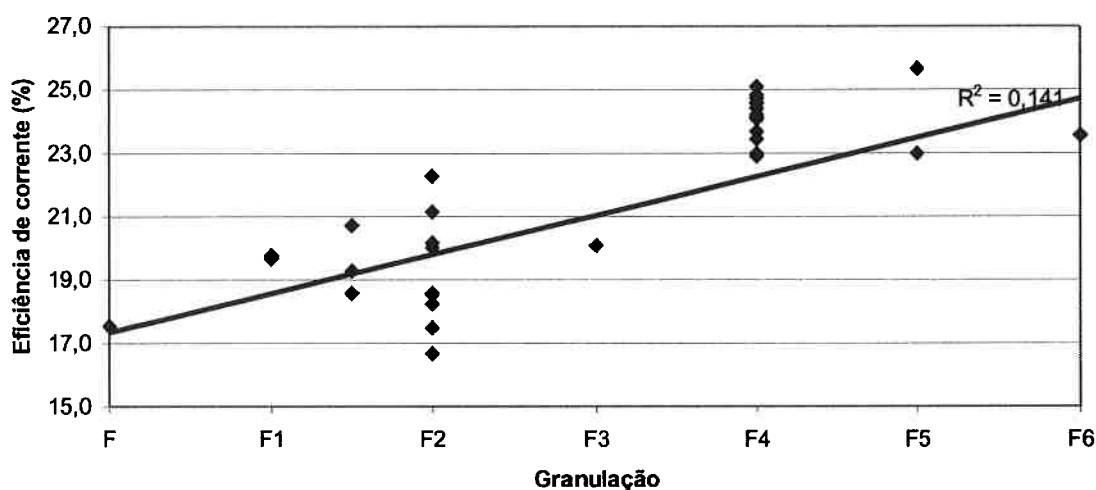


Figura 22: Relação entre a eficiência de corrente e a granulação para os ensaios realizados.

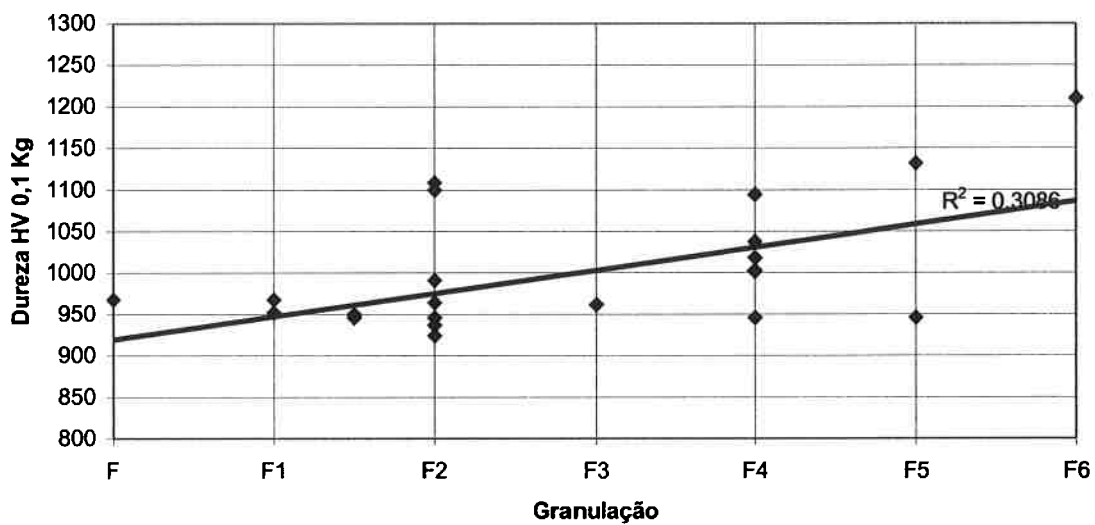


Figura 23: Relação entre a dureza da camada cromada e a granulação, para os 33 ensaios realizados

Ao olhar estes gráficos de granulação devemos lembrar que a granulação é uma classificação qualitativa através de uma escala, porém é possível observar que existe uma tendência.

7. Discussão dos resultados

Dos testes realizados com Heef 25 C, podemos concluir que um aumento no teor de Heef melhora a eficiência de corrente, provavelmente porque o aumento no teor de Heef aumenta a densidade de corrente de troca da reação de formação do complexo de cromo hexavalente (reação 6). Contudo, nas condições testadas, os banhos baseados em Heef 25 C não apresentaram boa qualidade de granulação.

Foram feitos alguns testes com teor de Heef 236 de 100% ou mais. Estas experiências comprovaram que este teor de Heef 236 não apresenta bons resultados do ponto de vista da granulação. Testes feitos com concentrações mais baixas de Heef 236 mostraram resultados mais positivos neste aspecto. O aspecto da superfície da amostra do teste 13 (figura 13), é bem parecido com o aspecto do teste 15 (figura 25), um dos melhores em granulação (F1). Isto mostra que ambos tiveram mecanismos de deposição semelhantes, ou seja, grande quantidade de núcleos de deposição sem crescimento acentuado de



Figura 24: Aspecto da superfície da camada de cromo obtida no ensaio t 13; MEV, imagem de elétrons secundários. Aumento: 500 X.

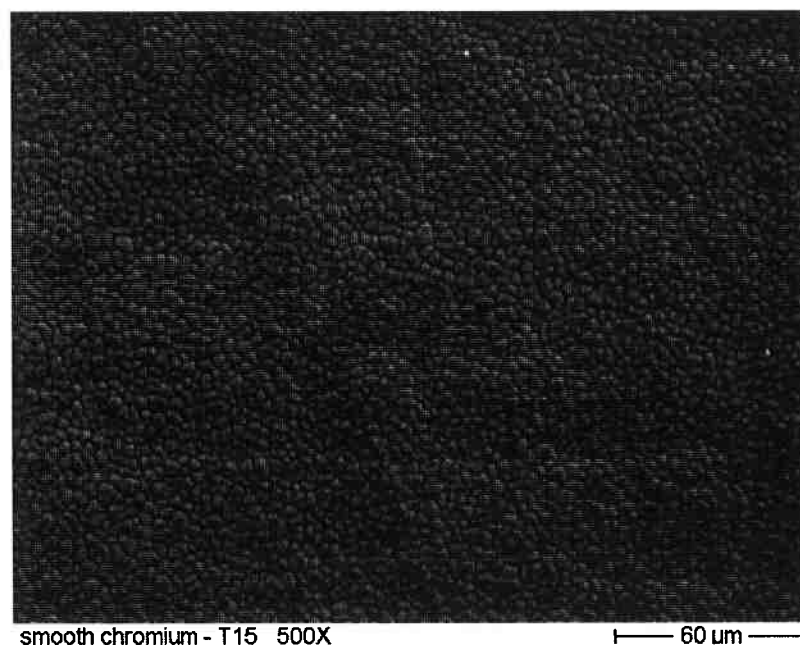


Figura 25: Aspecto da superfície da camada de cromo obtida no ensaio t 15; MEV, imagem de elétrons secundários. Aumento: 500 X.

muitos núcleos.

Os dados apresentados nas figuras 14 e 15 comprovam que o mecanismo de deposição dos testes com baixo teor de Heef 236 é bem diferente do mecanismo de deposição dos testes com alto teor de Heef 236.

Os testes feitos com o Heef 236 mostraram que devemos fazer mais testes em condições vizinhas ao ensaio t 13 para obter a condição ótima.

Os testes realizados com o Heef MP apresentaram melhores resultados do ponto de vista da granulação porque partimos de um banho que já apresentava bons resultados de granulação (teste 1). Analisando os gráficos 10, 11 e 12 podemos notar que a faixa que apresenta melhores características de densidade de fissuras, dureza e granulação é 100% de Heef com H_2SO_4 entre 120 e 135%. O SO_4^{-2} aumenta o número de núcleos e promove uma deposição uniforme evitando que alguns núcleos cresçam demais, porém conforme o teor de SO_4^{-2} aumenta, começam a aparecer áreas salientes mais achatadas (teste 24, figura 26) que os nódulos que aparecem em baixas concentrações de H_2SO_4 como no teste 7 (figura 27). Estas áreas salientes são tão prejudiciais para o desempenho do produto quanto os nódulos.

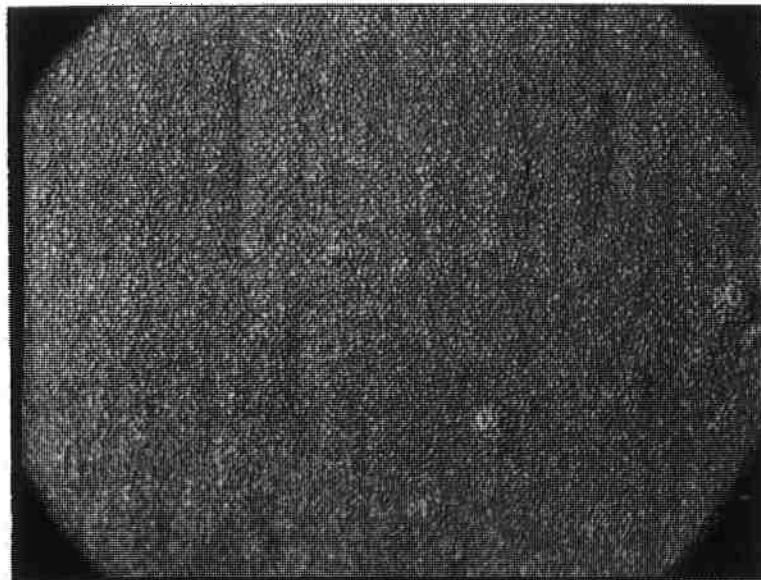


Figura 26: Aspecto da superfície da camada de cromo obtida no ensaio t 24; microscópio óptico. Aumento: 200 X.

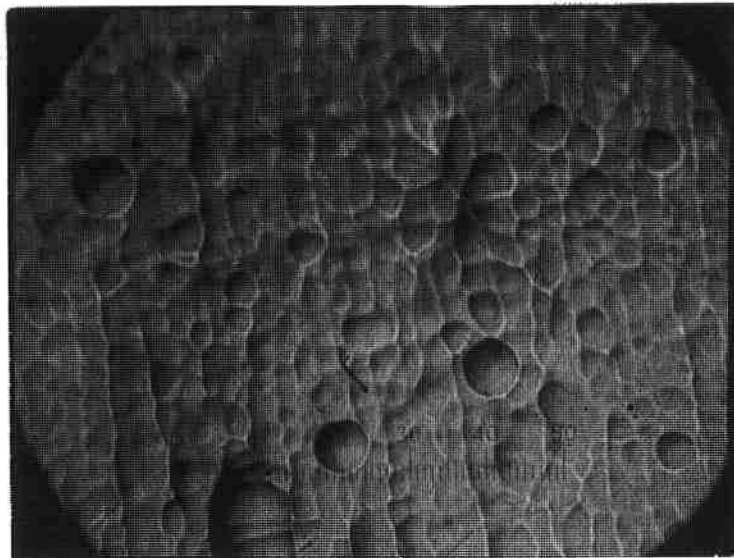


Figura 27: Aspecto da superfície da camada de cromo obtida no ensaio t 7; microscópio óptico. Aumento: 200 X.

Os resultados das experiências feitas com teor de Heef MP baixo (70%) não foram satisfatórios porque a densidade de fissuras fica abaixo da especificação do produto (20 fissuras por mm). As fissuras ocorrem porque, durante a deposição, há a formação de hidretos de cromo⁸, que são instáveis e se transformam em cromo metálico e hidrogênio. Durante esta transformação, ocorre uma contração porque o cromo é mais denso que o hidreto de cromo e esta contração causa o aparecimento das fissuras e um aumento da dureza por tensões residuais, como podemos observar nas figuras 20 e 21.

Portanto, podemos concluir que o Heef MP favorece a formação de hidretos de cromo.

No caso do Heef 236, não há uma boa correlação entre o teor de Heef, com a dureza e a densidade de fissuras porque, quando a densidade de fissuras é muito alta, é difícil fazer uma contagem de fissuras precisa visto que o ataque eletrolítico “alarga” as fissuras e elas se juntam e se confundem como podemos ver na figura 28.

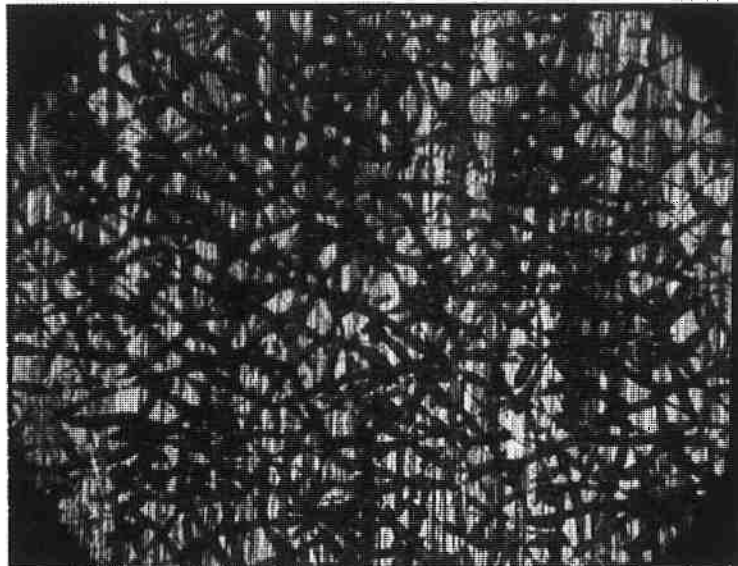


Figura 28: Aspecto da camada cromada preparada para contagem de fissuras. Alta densidade de fissuras (85 fissuras por mm); microscópio óptico. Aumento: 200 X.

8. Projeto do dispositivo experimental

Foi projetado um novo equipamento experimental para melhorar os aspectos apresentados no item 4. Infelizmente não foi possível construir o equipamento antes da data de entrega deste trabalho.

O equipamento consiste em:

- o Um anodo de chumbo,
- o Um mandril de aço,
- o Um recipiente para água, que também apóia o equipamento,
- o Um recipiente para o banho, que consiste em um fundo plástico e uma parede de vidro,
- o Uma tampa para os dois recipientes,
- o Um apoio para o mandril, para que este possa ser encaixado e retirado rapidamente,
- o Válvulas eletrônicas pneumáticas,
- o Tubos e conexões,
- o Um recipiente com água fervendo e
- o Um recipiente com água na temperatura ambiente.

Esta configuração foi escolhida para que a temperatura e a taxa de resfriamento do banho pudessem ser modificadas rapidamente, pois a temperatura do banho deve ser bem controlada e quando o retificador é ligado, é necessário que a taxa de resfriamento seja modificada.

9. Conclusão

À partir dos dados obtidos nas experiências, a principal melhoria que foi possível obter em relação ao banho anteriormente utilizado é que um pequeno incremento na concentração de ácido sulfúrico em relação ao banho padrão do Heef MP resulta em uma diminuição sensível na incidência de nódulos apesar de haver uma pequena perda na eficiência elétrica.

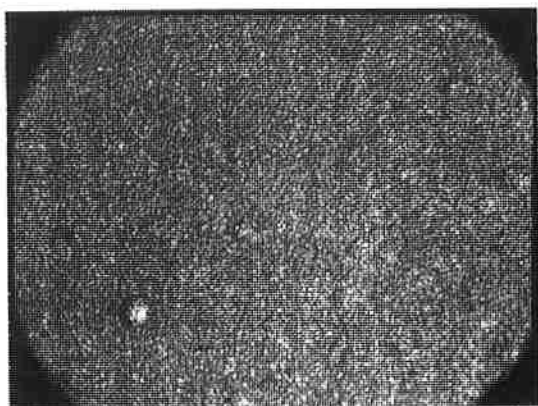
Com a experiência obtida na realização destes experimentos e o projeto de um novo equipamento experimental será possível realizar novos experimentos visando melhorar o aspecto abordado neste trabalho e outros aspectos.

10. Bibliografia

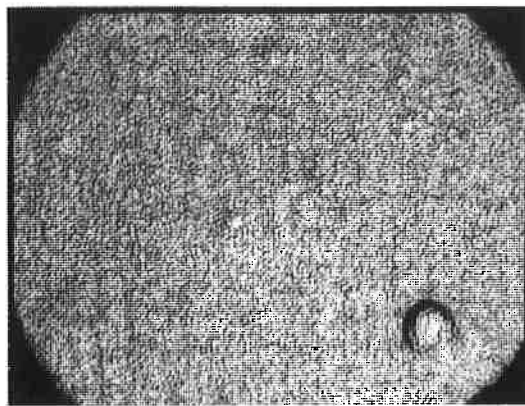
- 1) ALTMAYER, F., **Energy conservation in hard chromium plating**, In: IIIrd International Colloquium *Hard & Decorative Chromium Plating The Challenge of the XXIst century*, Session I, **Anais**, Ecole National Supérieure de Mines Espace Fauriel, Saint-Etienne, France, Abril 2001.
- 2) GABE, R., **Past, Present and Future of Hard Chromium Electrodeposition**, In: IIIrd International Colloquium *Hard & Decorative Chromium Plating The Challenge of the XXIst century*, Session I, **Anais**, Ecole National Supérieure de Mines Espace Fauriel, Saint-Etienne, France, Abril 2001.
- 3) SULLY, A. H.; BRANDES E. A., **Metallurgy of the rarer metals – I Chromium**, Ed. Butterworth & Co, p. 227-252, London, 1967.
- 4) KASPER, C. F., *Apud*. SULLY, A. H.; BRANDES E. A., **Metallurgy of the rarer metals – I Chromium**, Ed. Butterworth & Co, p. 227-252, London, 1967.
- 5) ROGERS, R. R. , *Apud*. SULLY, A. H.; BRANDES E. A., **Metallurgy of the rarer metals – I Chromium**, Ed. Butterworth & Co, p. 227-252, London, 1967.
- 6) SNAVELEY, C. A. , *Apud*. SULLY, A. H.; BRANDES E. A., **Metallurgy of the rarer metals – I Chromium**, Ed. Butterworth & Co, p. 227-252, London, 1967.
- 7) RYAN, N. E. , *Apud*. SULLY, A. H.; BRANDES E. A., **Metallurgy of the rarer metals – I Chromium**, Ed. Butterworth & Co, p. 227-252, London, 1967.
- 8) WEINER, R; WALMSLEY, A., **Chromium Plating**, Fin. Pubs., Teddington, 1980.
- 9) GILLET, E., **Manual de los usuarios del cromo duro**, Bilbao, Espanha: Ediciones Urmo, 1965
- 10) NEWBY, K., **Functional Chromium Plating**, Metal Finishing, p. 227-238, Jan, 1999.
- 11) TOMANIK, E., **Módulo 1: Conhecimento do Produto**, Março 2001, São Paulo, Brasil: Mahle Cofap Anéis. (Apostila)
- 12) GRUPO DE TRAINEES MAHLE 2000, **Anéis de Pistão**, Dezembro 2000, São Paulo, Brasil: Mahle Cofap Anéis. (Apostila)
- 13) RAIMUNDO, J., **Galvanoplastia**, Outubro 1992, Mauá, Brasil: Cofap Anéis. (Apostila)

11. Anexos

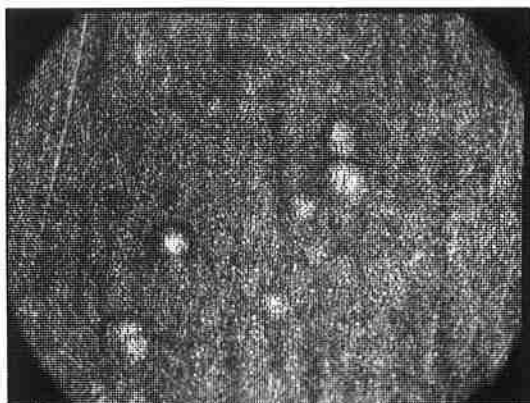
11.1. Anexo 1: Fotos da superfície dos mandris



Mandril 1



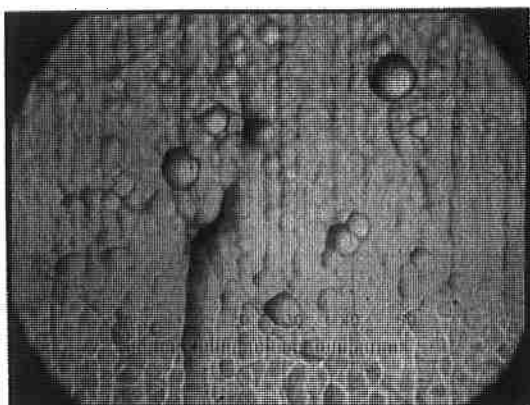
Mandril 2



Mandril 3



Mandril 4

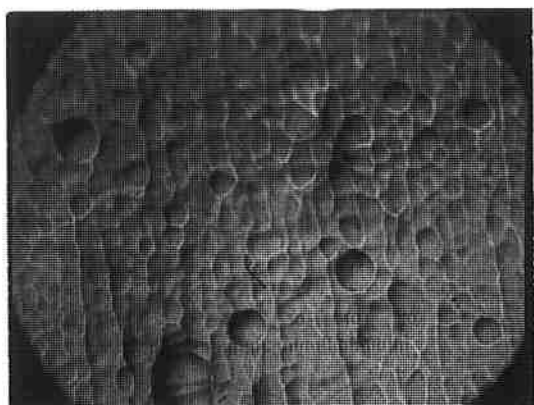


Mandril 5

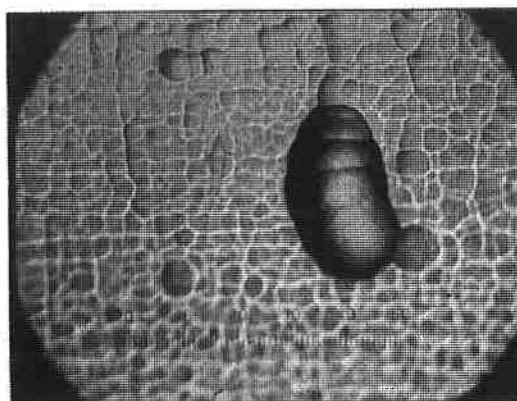


Mandril 6

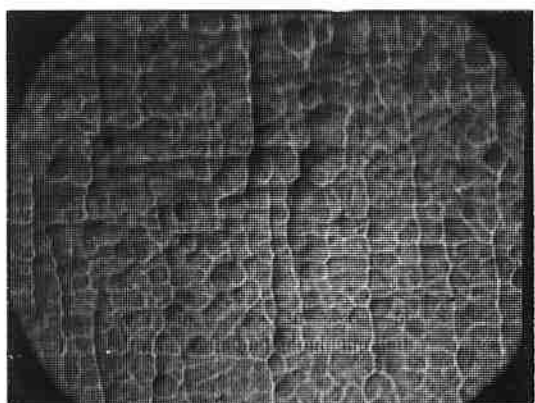
*Todas as figuras são imagens de microscópio óptico com 200x de aumento.



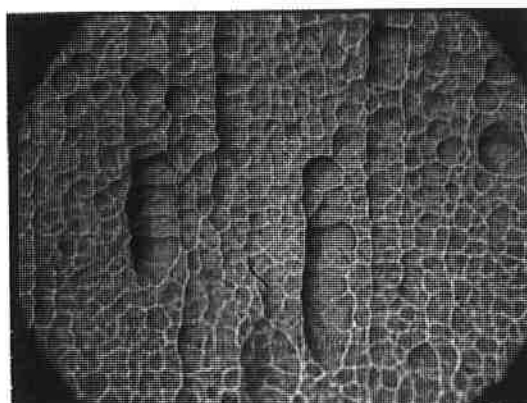
Mandril 7



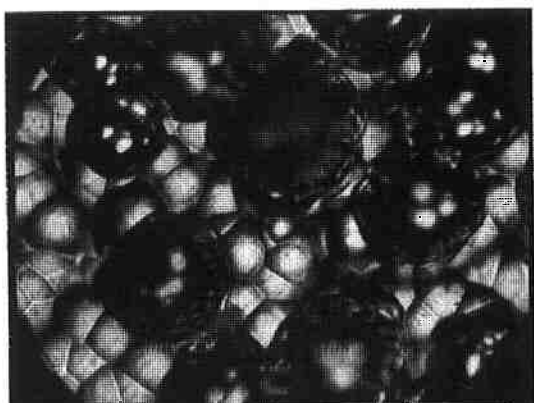
Mandril 8



Mandril 9

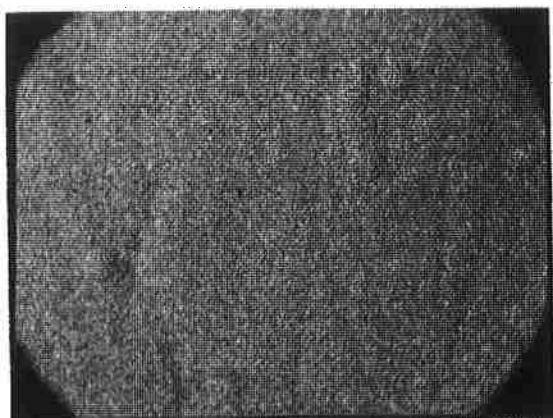


Mandril 10



Mandril 11

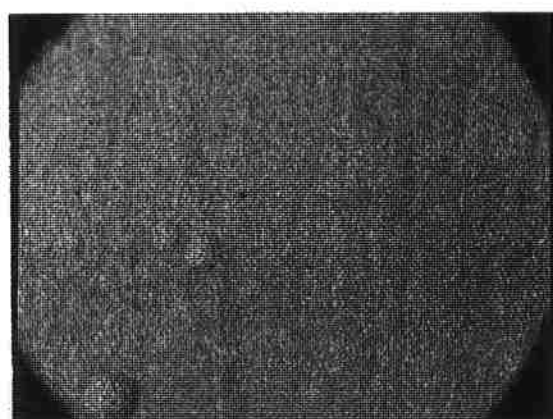
*Todas as figuras são imagens de microscópio óptico com 200x de aumento.



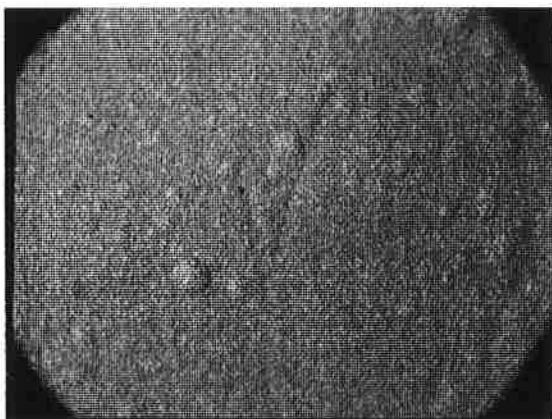
Mandril 19



Mandril 20



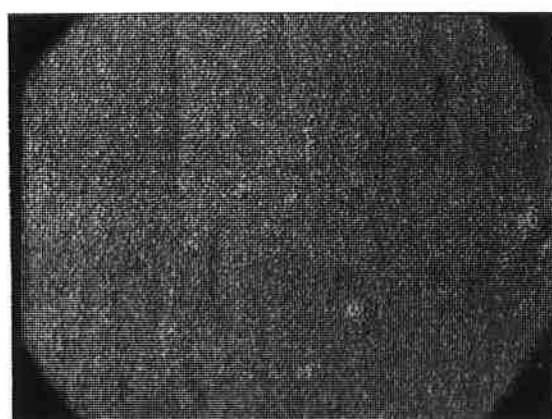
Mandril 21



Mandril 22

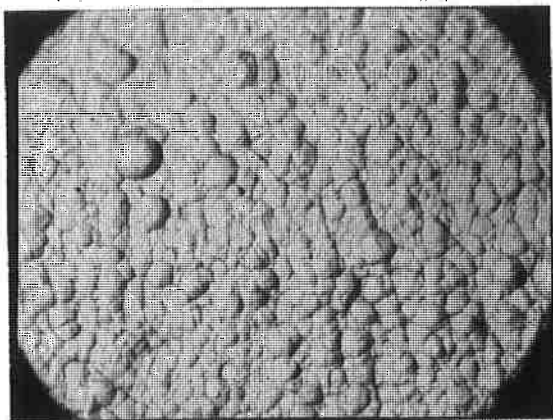


Mandril 23

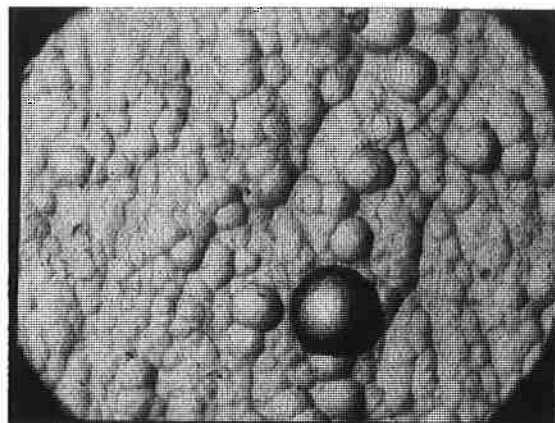


Mandril 24

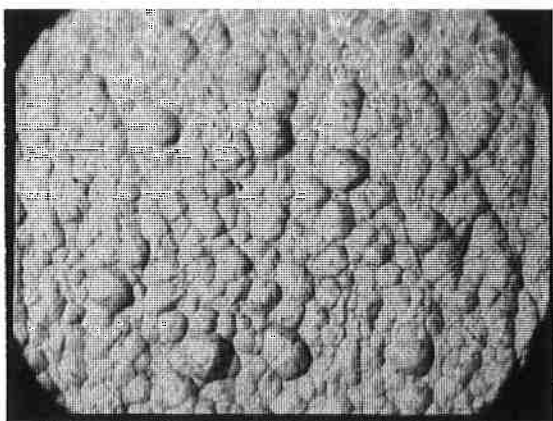
*Todas as figuras são imagens de microscópio óptico com 200x de aumento.



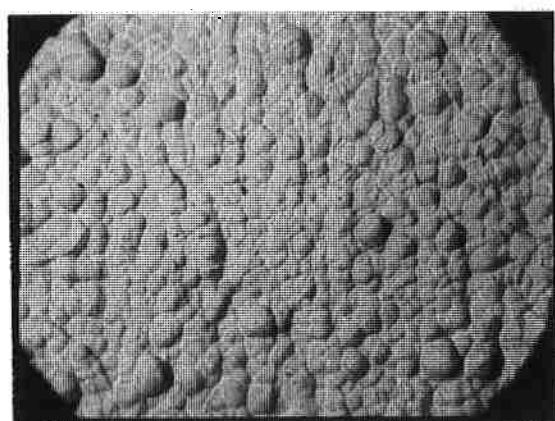
Mandril 25



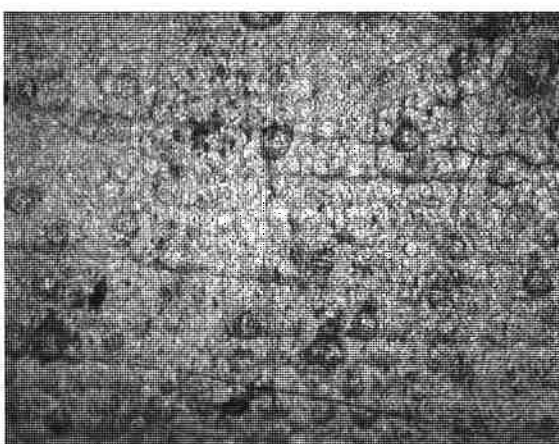
Mandril 26



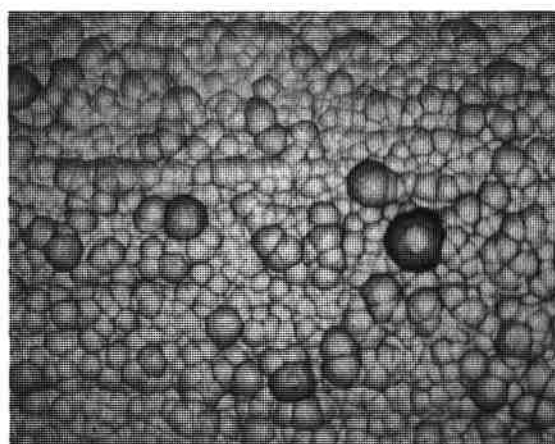
Mandril 27



Mandril 28

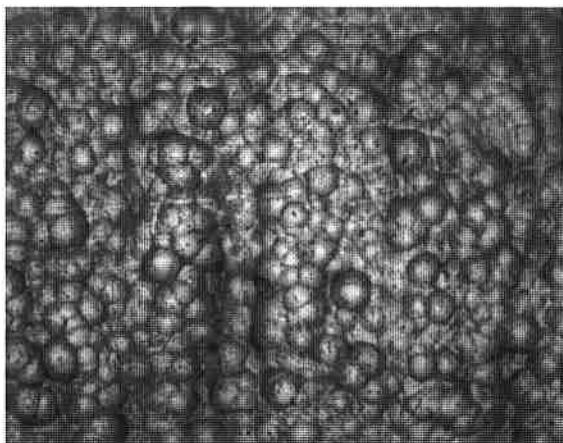


Mandril 29

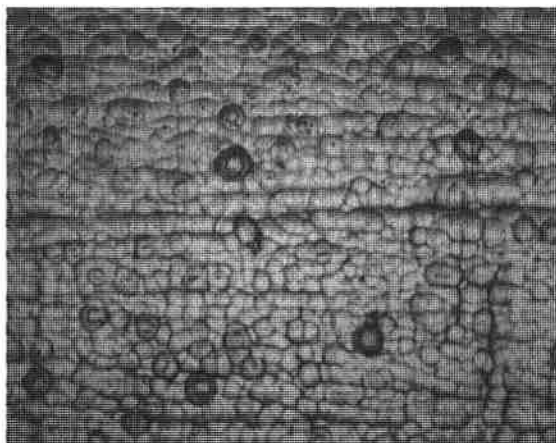


Mandril 30

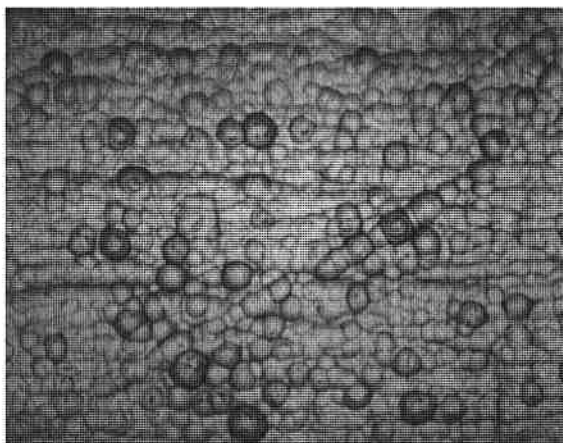
*Todas as figuras são imagens de microscópio óptico com 200x de aumento.



Mandril 31



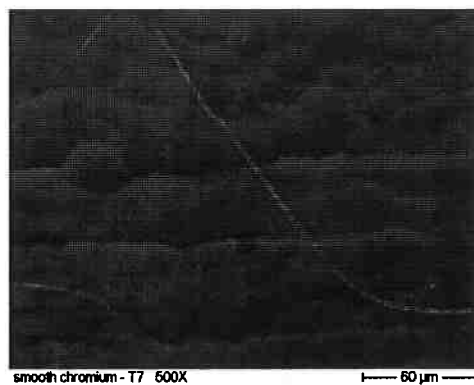
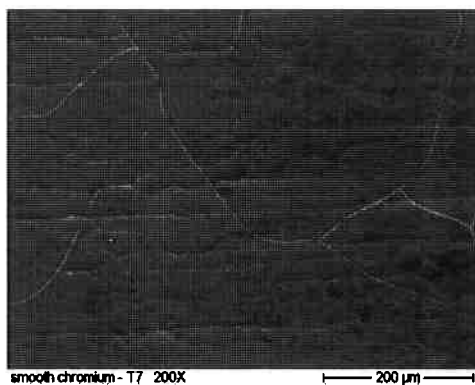
Mandril 32



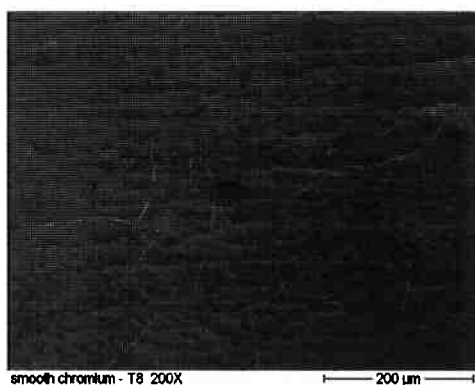
Mandril 33

11.2. Anexo 2: Fotos da superfície dos mandris em MEV

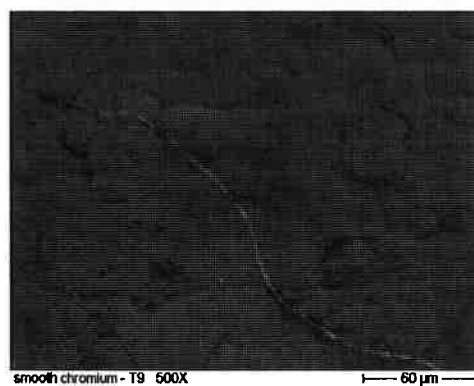
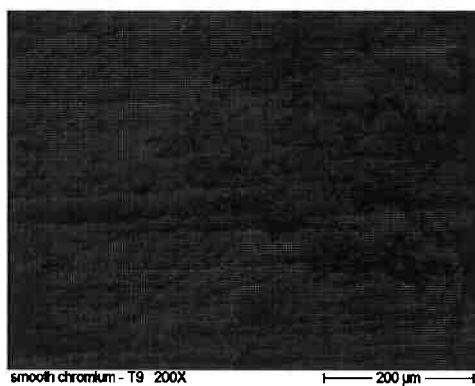
E.7



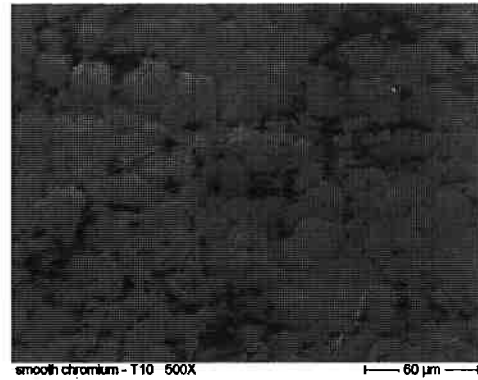
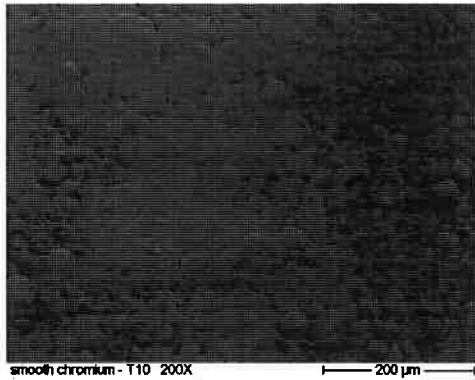
E.8



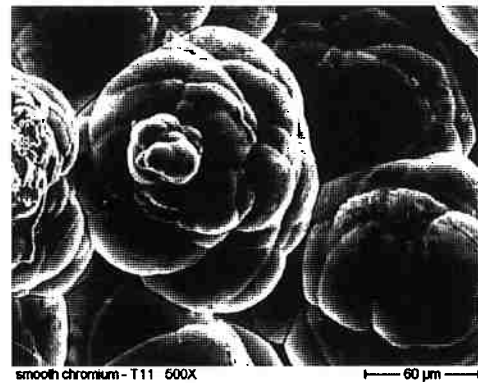
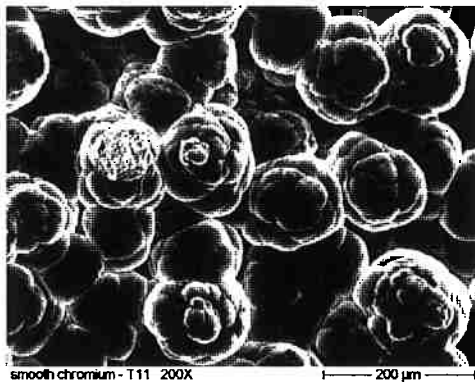
E.9



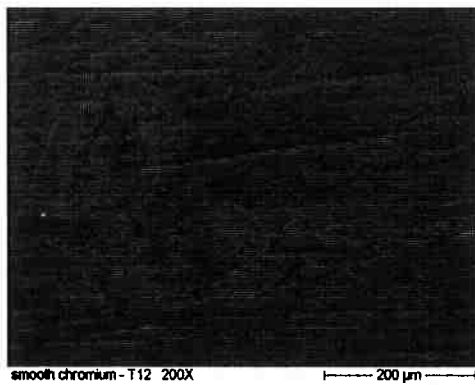
E.10



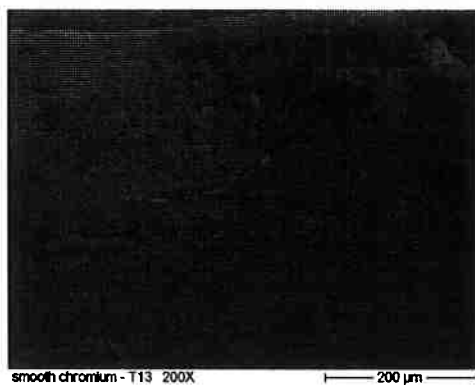
E.11



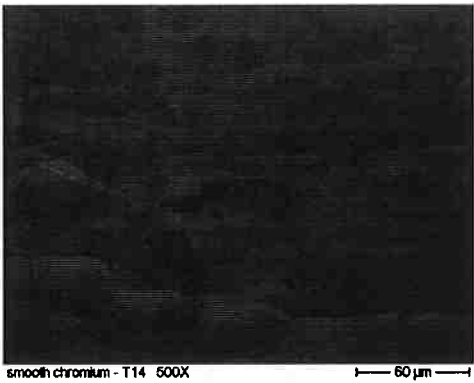
E.12



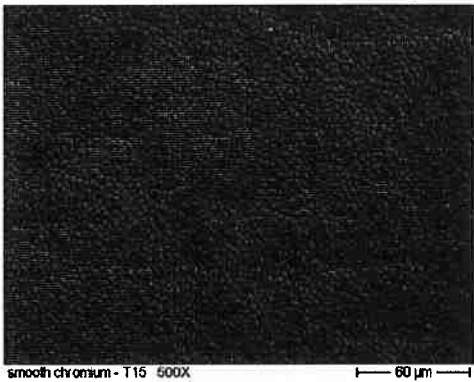
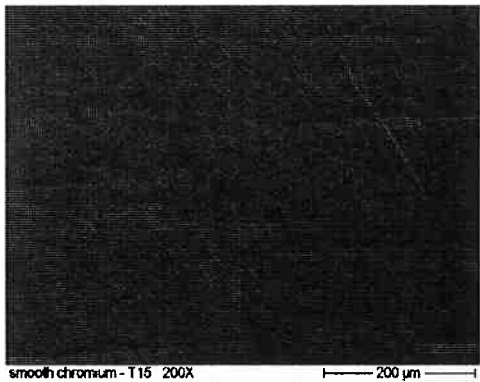
E.13



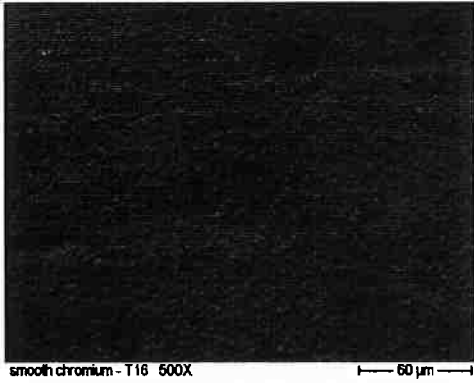
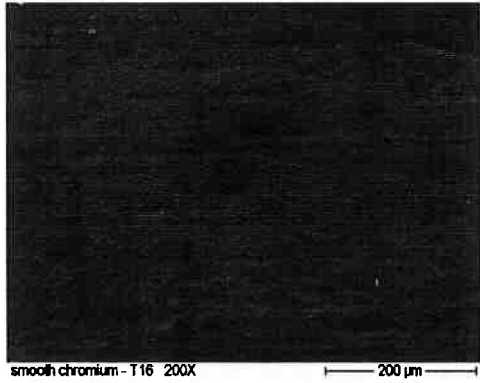
E.14



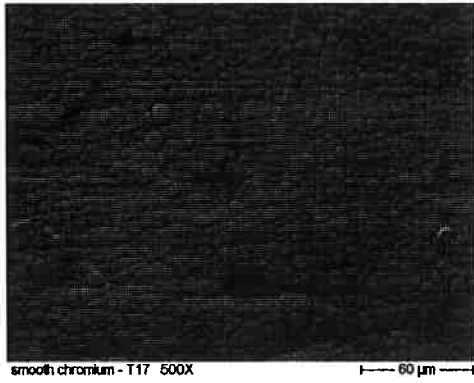
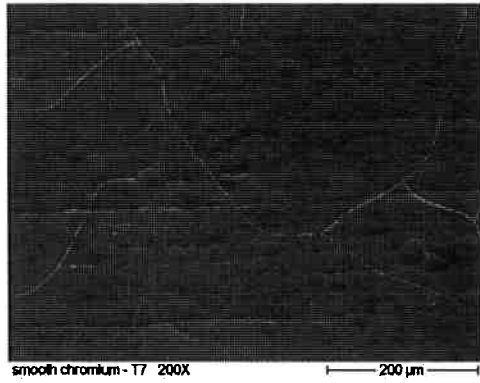
E.15



E.16



E.17



11.3. Anexo 3: Tabelas com os dados dos testes de mandril

Composição do banho	unidade	t 1	t 2	t 3	t 4	t 5	t 6	t 7	t 8	t 9	t 10	t 11
CrO ₃	%	100	100	100	100	148	148	100	148	148	148	148
H ₂ SO ₄	%	100	120	100	120	120	120	90	120	100	100	100
MgSiF ₆ .6H ₂ O	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Heef MP	%	100	150	150	100	0	0	150	0	0	0	0
Heef 236	%	0	0	0	0	100	120	0	140	140	140	140
Deposição												
Densidade de corrente	ASD	60	60	80	80	80	60	80	80	80	80	80
Temperatura	°C	70	70	70	70	70	70	70	70	70	60	50
Tempo	h	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Resultados												
Massa depositada	g	0,7251	0,7601	1,1637	1,1453	1,3712	-	1,331	1,3958	1,3941	1,4852	1,3648
Eficiência elétrica %	%	16,7	17,5	20,1	19,8	23,7	-	23,0	24,1	24,1	25,7	23,6
Energia por grama (kWh/g)	kWh/g	0,140	0,134	0,117	0,118	0,099	-	0,102	0,097	0,097	0,091	0,099
Espessura (mm)	mm	0,066	0,06	0,101	0,096	0,116	0,081	0,106	0,114	0,110	0,125	0,122
Taxa de deposição (mm/h)	mm/h	0,044	0,040	0,067	0,064	0,077	0,054	0,070	0,076	0,073	0,083	0,081
fissuras / mm	-	26	46	50	24	83	80	55	71	67	88	70
Dureza HV 0,1 g	-	924	924	962	952	-	-	946	1003	1018	1132	1211
Granulação Se existente tipo defeitos		Sim F2	Sim F2	Sim F3	Sim F1	sim F4	sim F4	Sim F5	Sim F4	Sim F4	Sim F5	sim F6
		poucos nódulos	poucos nódulos	alguns nódulos	sem nódulos	alguns nódulos	alguns nódulos	Nódulos médios	nódulos grandes	alguns nódulos	Junção Nódulos	multos nódulos
	Fina	F1										
	media-fina	F2										
	pouco grossa	F3										
	média grossa	F4										
	grossa	F5										
	muito grossa	F6										

☐ [*] Todos mandris - Lixados na Lixa # 600 , Sem ativação ácida
 e com reversão de 42 ASD / 2 segundos

Composição do banho	unidade	t 12	t 13	t 14	t 15	t 16	t 17	t 18	t 19	t 20	t 21	t 22
CrO ₃	%	148	148	148	100	148	148	100	100	100	100	100
H2SO ₄	%	75	75	75	135	75	75	135	120	135	120	150
MgSiF6.6H2O	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Heef MP	%	0	0	0	100	0	0	125	70	70	125	70
Heef 236	%	60	60	80	0	80	60	0	0	0	0	0
Deposição												
Densidade de corrente	ASD	30	80	80	80	30	15	80	80	80	80	80
Temperatura	°C	50	70	70	70	70	50	70	70	70	70	70
Tempo	h	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	3,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Resultados												
Massa depositada	g	0,4838	1,2252	1,3317	1,1394	0,3811	0,4027	1,2000	1,0768	1,0760	1,1681	1,0566
Eficiência elétrica %	%	22,3	21,2	23,0	19,7	17,6	18,5	20,7	18,6	18,6	20,2	18,2
Energia por grama (kWh/g)	kWh/g	0,105	0,111	0,102	0,119	0,134	0,126	0,113	0,126	0,126	0,116	0,128
Espessura (mm)	mm	0,039	0,099	0,104	0,087	0,031	0,030	0,094	0,081	0,083	0,091	0,084
Taxa de deposição (mm/h)	mm/h	0,026	0,066	0,069	0,058	0,020	0,010	0,063	0,054	0,055	0,061	0,056
fissuras / mm	-	71	34	46	23	25	63	26	14	17	24	14
Dureza HV 0,1 g	-	1100	1108	1095	968	968	991	950	946	924	946	937
Granulação												
Se existente												
tipo												
defeitos												
Fina		F1	Sim	sim	Sim	Não	pouca	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
media-fina		F2	F2	F4	F1	amorfa	F2	F1 - F2	F1 - F2	F2	F2	F2
pouco grossa			poucos	alguns	sem	poucos	pequen.	poucos	poucos	poucos	poucos	poucos
média grossa			nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos
grossa												
muito grossa												

[*] Todos mandris - Lixados na Lixa # 600 , Sem ativação ácida e com reversão de 42 ASD / 2 segundos

Composição do banho	unidade	t 23	t 24	t 25	t 26	t 27	t 28	t 29	t 30	t 31	t 32	t 33
CrO ₃	%	100	100	148	148	148	148	95	95	95	95	105
H ₂ SO ₄	%	150	150	75	75	75	50	100	110	100	110	110
MgSiF ₆ .6H ₂ O	%	100	100	100	100	100	100	90	110	90	110	110
Heef MP	%	125	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Heef 236	%	0	0	60	60	40	60	0	0	0	0	0
Heef 25 C	%	0	0	0	0	0	0	70	90	100	120	120
Deposição												
Densidade de corrente	ASD	80	80	80	80	80	80	80	80	80	65	65
Temperatura	°C	70	70	50	60	50	50	69	69	69	69	69
Tempo	h	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Resultados												
Massa depositada	g	1,1588	1,1160	1,4227	1,3268	1,4315	1,4016	1,8093	1,8979	1,9162	1,5744	1,5311
Eficiência elétrica %	%	20,0	19,3	24,6	22,9	24,7	24,2	23,4	24,6	24,8	25,1	24,4
Energia por grama (kWh/g)	kWh/g	0,117	0,122	0,095	0,102	0,095	0,097	0,100	0,095	0,094	0,093	0,096
Espessura (mm)	mm	0,090	0,088	0,113	0,108	0,119	0,118	0,147	0,165	0,170	0,139	0,129
Taxa de deposição (mm/h)	mm/h	0,060	0,059	0,075	0,072	0,079	0,079	0,074	0,083	0,085	0,070	0,065
fissuras / mm	-	34	29	112	79	95	104					
Dureza HV 0,1 g	-	964	950	1003	1038	946	1002					
Granulação		Sim	Sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Se existente		F2	F1 - F2	F4	F4	F4	F4	F4	F4	F4	F4	F4
tipo		poucos	poucos	multos	multos	multos	multos	multos	multos	multos	multos	multos
defeitos		nód. / Pit	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos	nódulos
Fina		F1										
media-fina		F2										
pouco grossa		F3										
média grossa		F4										
grossa		F5										
muito grossa		F6										

[*]

Todos mandris - Lixados com Lixa # 600

Mandris de 23 a 28 sem ativação ácida e com reversão de 42 ASD / 2 segundos

Mandris de 29 a 33 com ativação ácida e sem reversão