

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor (es).

Avaliação da incidência de trincas e sua influência na resistência a corrosão de aços revestidos com diferentes espessuras de cromo.

D. L. M. F. Pinto^a, I. S. de Figueiredo^b, A. H. S. Bueno^c

Abstract

Hard chromium coatings are frequently used for application where corrosion resistance and wear degradation are necessary. Then, the goal of this study was to evaluate the corrosion resistance of different thickness of chromium coatings on C45K iron. In that case, six types of samples were prepared, one without chromium coating, and the others with different types of chromium coating thickness and layers. The coatings were characterized and studied by Optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), Vickers micro-hardness, and electrochemical tests to evaluate the corrosion resistance. In other words, the chromium coatings were compared through electrochemical polarization and potential vs. time, both in a 3,5% NaCl solution. The surface characterizations, by OM and SEM experiments were evaluated before and after the corrosion tests in order to evaluate if the surface irregularity affects the corrosion resistance. The results showed that as it increases the chromium layer obtains a higher resistance to corrosion on the sample surface. The incidences of micro-cracking, probably, have been the determining factor for penetration of the chloride ions into the discontinuities causing the localized corrosion on the bulk.

Keywords: Hard chromium coatings, Scanning electron microscopy; Optical microscopy, micro-cracking, localized corrosion on the bulk.

Resumo

Revestimentos de cromo são frequentemente utilizados para a aplicação onde a corrosão e desgaste estão combinados. Neste caso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência à corrosão e incidência de micro-trincas em cinco diferentes espessuras de revestimento de cromo aplicadas sobre o aço C45K. Estes revestimentos de cromo foram aplicados através do processo de imersão em tanques. Os revestimentos foram caracterizados através de microestrutura eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (OM) e microdureza. A resistência à corrosão foi avaliada através de ensaios eletroquímicos de curva de polarização e potencial vs. tempo em uma solução de 3,5% de NaCl. Antes e depois dos testes eletroquímicos foi realizada a caracterização microestrutural com microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura a fim de avaliar a degradação do filme. Os resultados mostraram que à medida que se aumenta a camada de cromo obtém-se uma maior resistência à corrosão na superfície das amostras. A incidência de micro-trincas pode ter sido o fator determinante para que os íons cloreto provocassem a quebra do filme passivo, causando a corrosão localizada do substrato.

^a Graduando em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de São João Del Rei

^b Engenheira Mecânica – Universidade Federal de São João Del Rei

^c Doutor, Engenheiro Mecânico – Universidade Federal de São João Del Rei.

Palavras-chave: Revestimento de Cromo, MEV: microscopia eletrônica de varredura, OM: microscopia ótica, corrosão localizada no substrato, micro trincas.

Introdução

O cromo duro é utilizado há muitos anos em aplicações que requerem resistência ao desgaste por deslizamento. O cromo duro possui várias propriedades intrínsecas importantes, tais como: dureza relativamente alta, boa resistência à corrosão e um efeito de auto nivelamento. A combinação dessas propriedades possibilita o uso do cromo duro em aplicações onde as condições requerem elevada dureza, baixa fricção, baixo desgaste e alta resistência à corrosão. Hastes de pistão de amortecedores, anéis de pistão e cilindro, forros, eixos de aparelhos hidráulicos, rolos para laminação de metais, moldes metálicos, e outros, são situações as quais se fazem necessário revestimentos de cromo duro (1,2,3).

O cromo é utilizado como revestimento quando se deseja associar resistência à corrosão e diminuir as taxas de desgaste (7). Porém, devido à ocorrência de microtrincas originadas durante o processo de aplicação do revestimento de cromo, as peças revestidas apresentam alta incidência de corrosão localizada do substrato e degradação do filme.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a incidência de microtrincas e a resistência à corrosão do aço C45K revestido com diferentes camadas de cromo, imersos em solução de 3,5% de NaCl.

Metodologia

A Tabela 1 apresenta as características das amostras aço-carbono C45K revestidas com diferentes camadas de cromo.

Tabela 1 – Especificação das espessuras de revestimento de cromo e suas durezas

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
Espessura da camada de cromo (µm)	Sem cromo	11 a 12	13 a 16	19 a 20	20 a 22	29 a 34
Microdureza Vickers	240 HV	833 HV	736 HV	659 HV	755 HV	790 HV

A caracterização microestrutural do revestimento foi realizada por microscopia ótica e eletrônica de varredura. Neste caso, foram realizadas exames no sentido longitudinal, antes e depois dos ensaios eletroquímicos, objetivando a avaliação do processo de corrosão localizada do substrato após os ensaios. Também foram realizadas exames no sentido transversal para avaliar a incidência de microtrincas no revestimento.

Para a visualização da ocorrência de corrosão localizada do substrato, após os ensaios eletroquímicos no aço C45K revestido com cromo, as superfícies das amostras não foram lixadas, foram somente limpas com algodão para manter a camada de cromo presente na superfície das amostras.

No ensaio para medição do potencial ao longo do tempo, os eletrodos de aço-carbono C45K foram imersos em solução de 3.5 % de NaCl. Os potenciais de corrosão foram monitorados duas vezes ao dia durante os seis primeiros dias até ocorrer à estabilização.

Foram levantadas as curvas potencioestáticas para cada amostra na solução de 3.5% de NaCl naturalmente aerada. As amostras para os ensaios de polarização anódica tinham área exposta de $0,25\text{cm}^2$. Os ensaios foram conduzidos em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, velocidade de varredura de $0,001\text{ V/s}$. Foram utilizados como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e contraeletrodo de platina. Os eletrodos de trabalho foram às amostras do aço C45K com e sem revestimento de cromo.

Para o ensaio na câmara de névoa salina, as amostras foram expostas à névoa de uma solução de 5 % de NaCl, com pH entre 6,5 e 7,2, a uma temperatura de $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, mantidas entre 12° a 20° em relação ao eixo vertical, conforme ISO 9227: 2006-10. As amostras permaneceram por 96 h na câmara. A avaliação foi feita por meio do exame visual da superfície ensaiada.

Resultados e discussão

Por meio dos exames microscópicos da seção transversal das amostras na condição “conforme recebida”, pode-se observar uma grande incidência de microtrincas e defeitos no revestimento de cromo. Estes defeitos e microtrincas estão ilustrados pelas setas pretas nas Figuras 2 a 6. Nota-se que existem trincas que se iniciam no aço C45K e acabam na superfície do revestimento, ou seja, percorrem toda a extensão do revestimento. Assim sendo, os íons cloreto, provavelmente, terão espaço suficiente para ingressar dentro das trincas do revestimento, atacar o aço, provocar corrosão localizada do substrato e o desprendimento do revestimento de cromo.

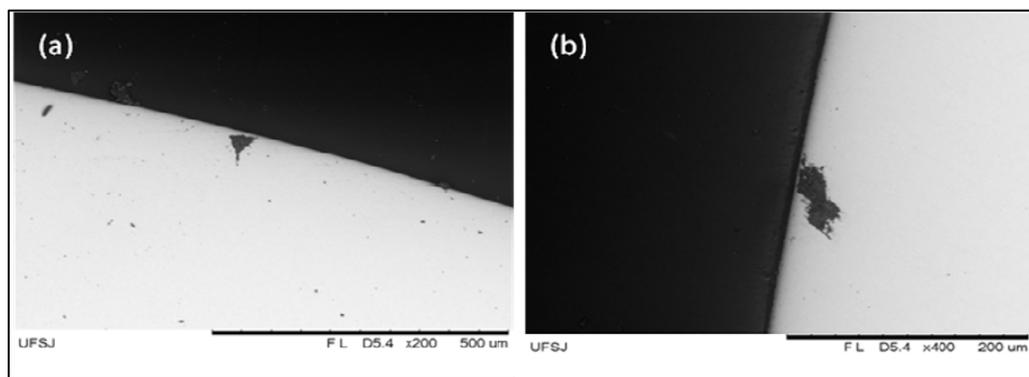


Figura 1 – Amostra sem filme de cromo (a) aumento 200x, (b) aumento de 400x.

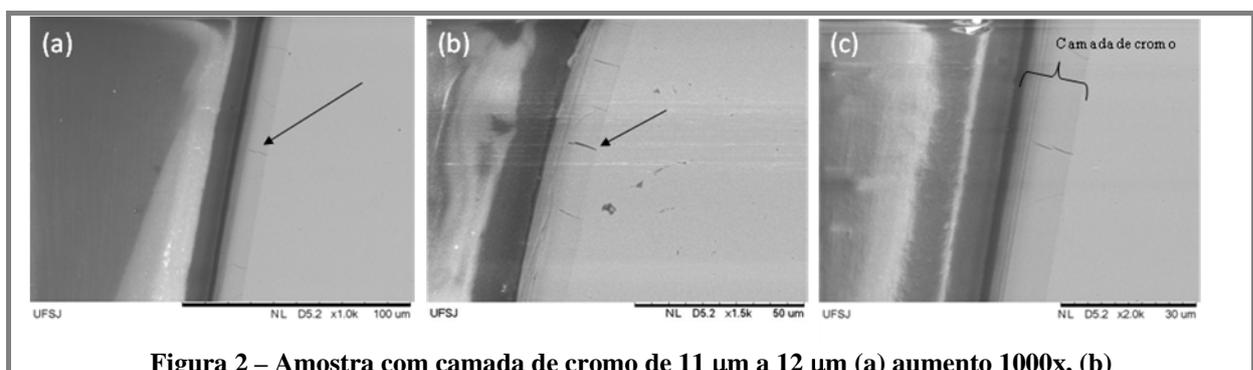


Figura 2 – Amostra com camada de cromo de $11\text{ }\mu\text{m}$ a $12\text{ }\mu\text{m}$ (a) aumento 1000x, (b)

aumento de 1500x e (c) aumento de 2000 x.

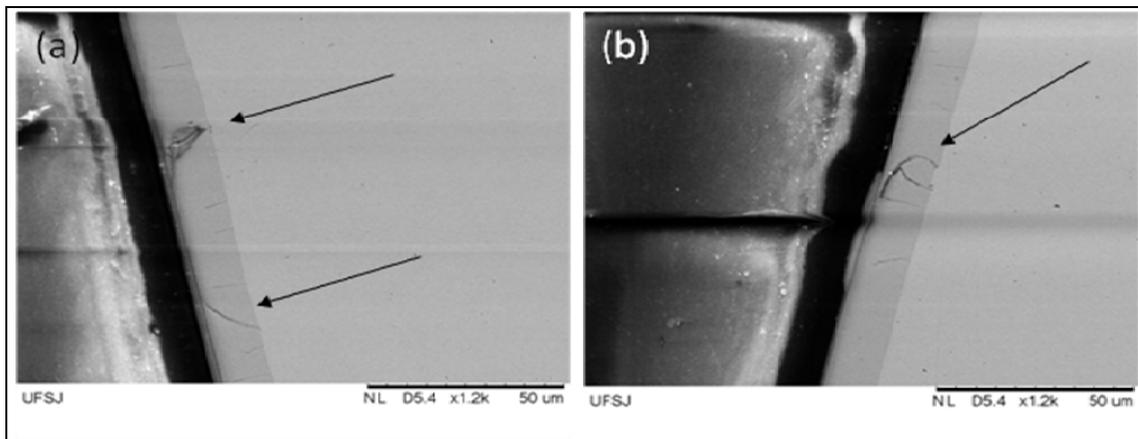


Figura 3 – Corpo de prova com camada de cromo de 13 μm a 16 μm (a) e (b) aumento 1200x.

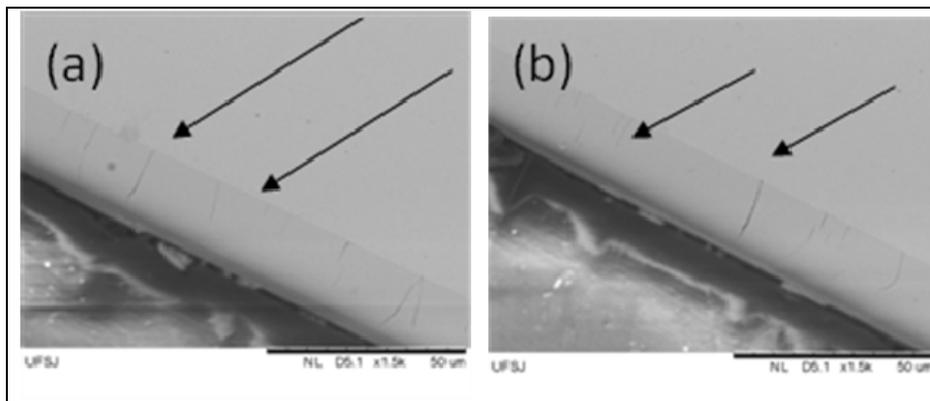


Figura 4 – Corpo de prova com camada de cromo de 19 μm a 20 μm (a), (b) e (c) aumento 1500x.

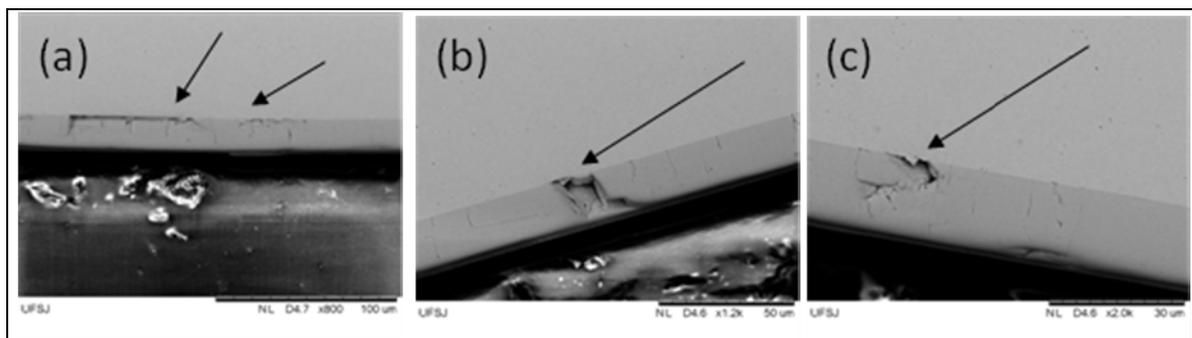


Figura 5 – Corpo de prova com camada de cromo de 20 μm a 22 μm (a), aumento 800x, (b) aumento 1200 x e (c) aumento 2000x.

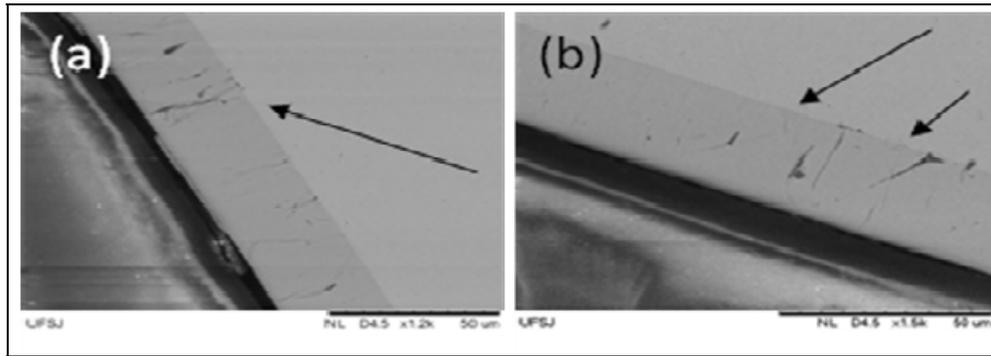


Figura 6 – Corpo de prova com camada de cromo de 29 μm a 34 μm (a), aumento 1200 x e (b) aumento 1500x.

Por meio dos ensaios em câmara de névoa salina, foi possível verificar que estas microtrincas, provavelmente, favoreceram o ingresso dos íons cloretos. Neste ensaio, pode-se observar que a liga de cromo em presença de íons cloretos apresentou pontos ou áreas de corrosão localizada, demonstrando que os íons penetraram pelas descontinuidades do revestimento de cromo. No entanto, à medida que se aumenta a camada de cromo, obtém-se uma maior resistência à corrosão na superfície das amostras, conforme mostra o gráfico na Figura 7.

Os ensaios em câmara de névoa salina tiveram duração de 96 horas. O melhor desempenho apresentado foi para o revestimento de maior espessura, equivalente a 29 μm a 34 μm . Foi observado que quanto maior a espessura do revestimento maior foi sua durabilidade. Neste caso, podemos inferir que uma maior espessura favorece o bloqueio dos íons cloreto. Contudo após 120 h todos os revestimentos apresentaram corrosão localizada do substrato. Estes resultados estão em conformidade com os resultados apresentados por Norouzi, Saghi e Khameneh (9), onde o elevado número de microfissuras presentes na superfície do cromo duro favoreu o processo de corrosão do substrato.

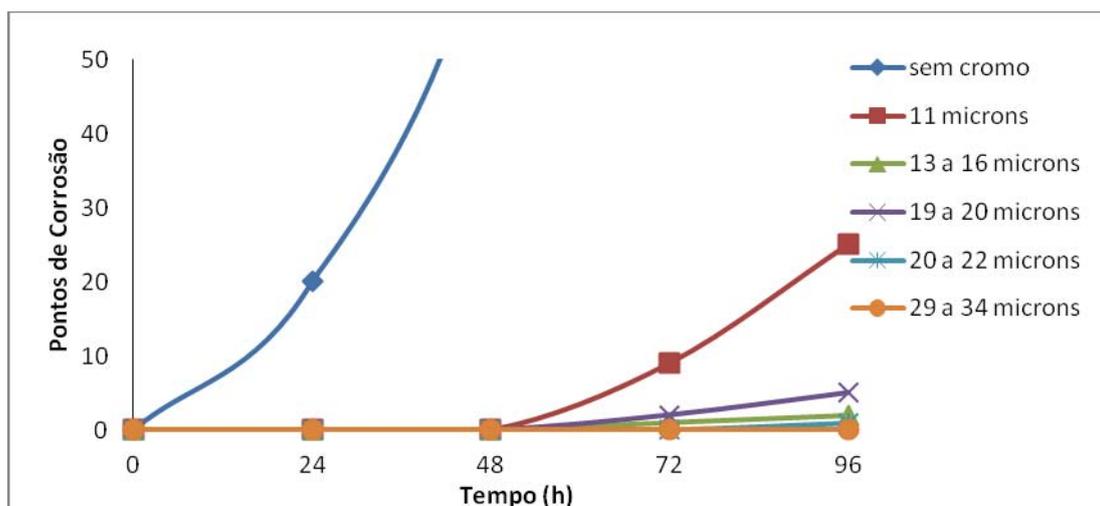


Figura 7 – Curvas de aparecimento de pontos de corrosão com o tempo de exposição em câmara de névoa salina para amostras de aço C45K com e sem revestimento de cromo duro.

A Figura 8 apresenta as curvas de polarização anódicas obtidas para cada amostra e a Tabela 2 apresenta os principais parâmetros eletroquímicos.

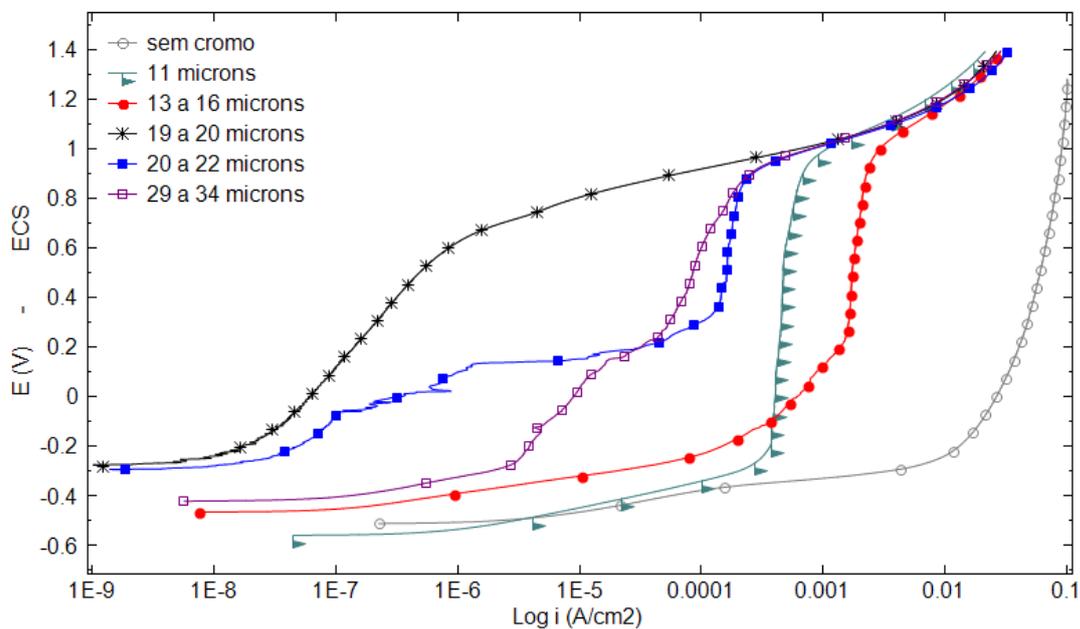


Figura 8 - Curvas de polarização anódicas para o aço C45K com e sem revestimento de cromo duro em solução de 3,5 % NaCl, naturalmente aerada.

Pela análise da curva, o aço sem revestimento apresentou dissolução ativa. Nota-se que todas as amostras, com revestimento, sofreram corrosão localizada no substrato, porém à medida que se aumenta a camada de cromo os corpos de prova apresentam uma maior resistência à corrosão. As amostras com espessuras maiores apresentaram um potencial de corrosão mais positivo e uma menor densidade de corrente anódica (Tabela 2). Isto, provavelmente, ocorreu porque a maior espessura do filme dificulta o ingresso dos íons cloretos através das microtrincas e defeitos do revestimento.

A Tabela 2 apresenta as densidades de corrente anódicas medidas a 50 mV e 100 mV acima do potencial de corrosão. Neste caso, estes valores de densidades de corrente podem ser comparados entre si, uma vez que se obteve estes resultados para uma mesma sobre-tensão.

Tabela 2 – Parâmetros para as amostras usadas no ensaio de polarização.

ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO						
Pot. acima do Ec (mV, Ag/AgCl)	Sem cromo			11µm		
	Pot. (mV, Ag/AgCl)	i (A)	pH	Pot. (mV, Ag/AgCl)	i (A)	pH
50	-454	1,149E-05	7,67	-505	2,184E-06	7,49
100	-406	4,093E-05	7,67	-454	7,611E-06	7,49
Pot. acima do Ec (mV, Ag/AgCl)	13µm a 16µm			19µm a 20µm		
	Pot. (mV, Ag/AgCl)	i (A)	pH	Pot. (mV, Ag/AgCl)	i (A)	pH

50	-409	4,572E-07	7,90	-225	1,154E-08	7,99
100	-360	2,246E-06	7,90	-174	2,148E-08	7,99
Pot. acima do Ec (mV, Ag/AgCl)	20µm a 22µm			29µm a 34µm		
	Pot. (mV, Ag/AgCl)	i (A)	pH	Pot. (mV, Ag/AgCl)	i (A)	pH
50	-241	2,795E-08	7,48	-367	3,044E-07	7,90
100	-189	5,035E-08	7,48	-316	1,066E-07	7,90

Todas as amostras, mesmo as que apresentavam camada de cromo mais espessas sofreram corrosão localizada. A corrosão ocorreu, provavelmente, porque o cloreto penetrou através das micro-trincas e atacou a superfície do metal C45K. O que comprovam os resultados obtidos por (9), onde a corrosão no revestimento, quando mais grave, é devido à corrosão acelerada do substrato. Essa corrosão é associada à infiltração da solução entre a camada e revestimento e a interface do substrato através das micro-trincas e defeitos.

Para Pardo e colaboradores (8), a resistência do revestimento são determinadas pelas condições ambientais a que os aços revestidos com cromo são expostos, bem como pela composição da liga. Sob a ação de íons agressivos, como ânion cloreto, ocorre o ingresso nas discontinuidades, micro-trincas e porosidades do revestimento, causando a corrosão do substrato.

Após os ensaios de polarização foi realizada uma análise longitudinal dos cps, com microscopia ótica, para avaliar o estado do revestimento de cromo (Figuras 9 a 14). Nestas figuras, também são apresentadas as imagens antes dos ensaios de polarização, onde é possível observar que o revestimento não apresenta incidência de trincas superficiais. As imagens mostram que o revestimento, após ensaio, apresenta grande incidência de trincas, provavelmente, causadas pelo processo acelerado de polarização anódica e corrosão localizada no substrato. Nota-se que em baixas espessuras ocorreu o deslocamento do revestimento. Em altas espessuras não ocorreu o desprendimento do revestimento, mas foi observada a incidência de trincas.

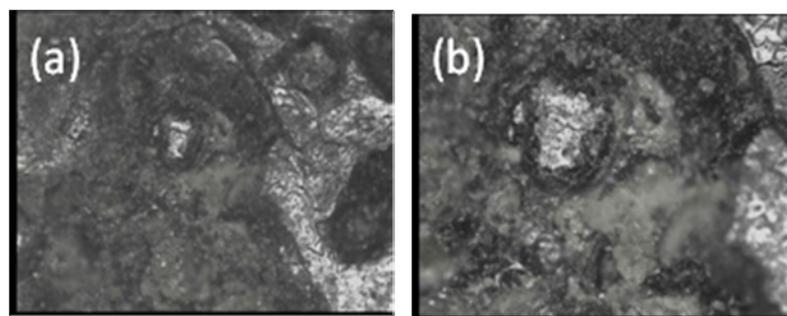


Figura 9 – Microscopia ótica após ensaio de polarização - Amostra sem filme de cromo, (a) aumento 50x e (b) aumento 100 x.

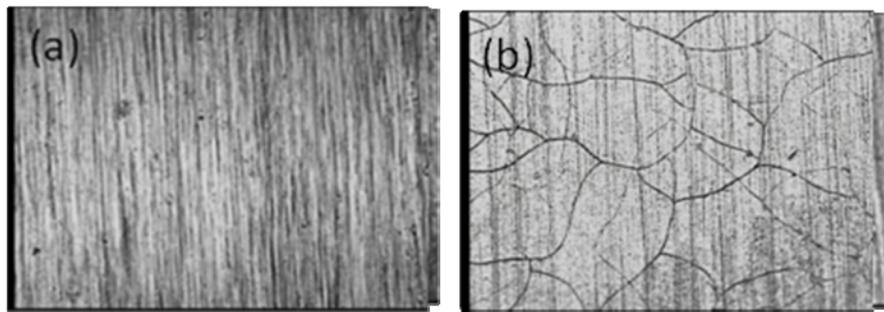


Figura 10 – Microscopia ótica antes e após ensaio de polarização - Corpo de prova com camada de cromo de 11 μm a 12 μm , (a) antes do ensaio e (b) após ensaio, aumento 100 x.

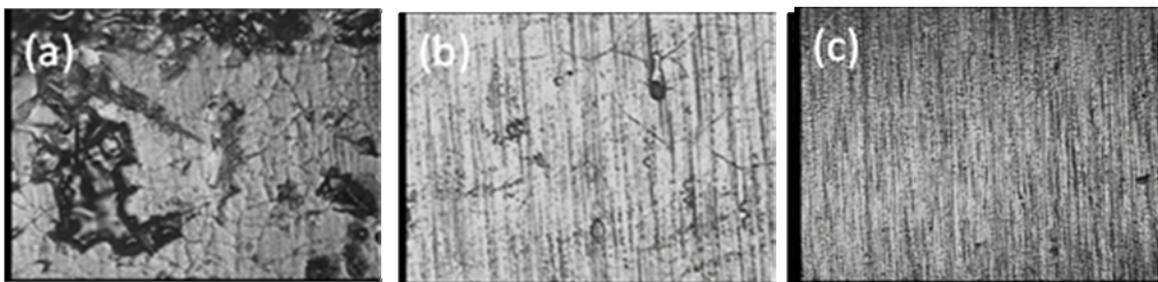


Figura 11 – Microscopia ótica antes e após ensaio de polarização - Corpo de prova com camada de cromo de 13 μm a 16 μm , (a) e (b) após ensaio e (c) antes ensaio, aumento 100x.

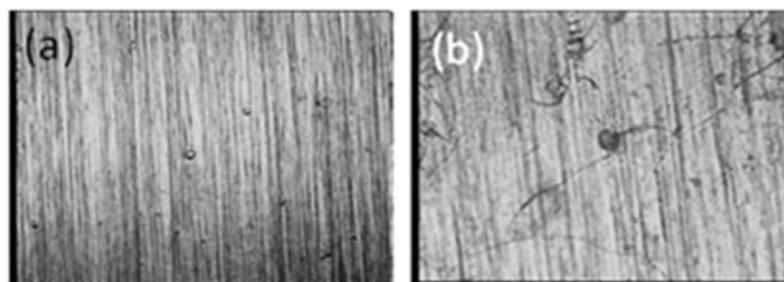


Figura 12 – Microscopia ótica antes e após ensaio de polarização - Corpo de prova com camada de cromo de 19 μm a 20 μm , (a) antes ensaio, e (b) após ensaio, aumento 100x.

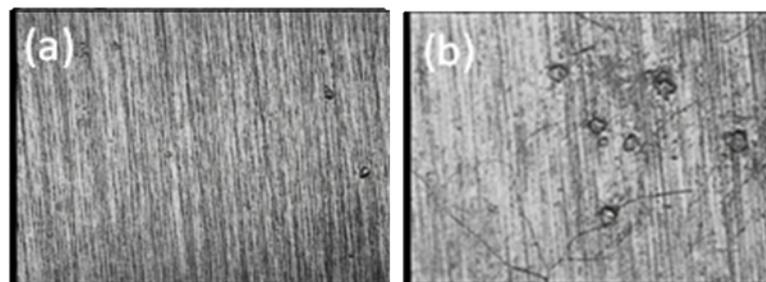


Figura 13 – Microscopia ótica antes e após ensaio de polarização -

Corpo de prova com camada de cromo de 20 μm a 22 μm , (a) antes ensaio e (b) após ensaio, aumento 100 x.

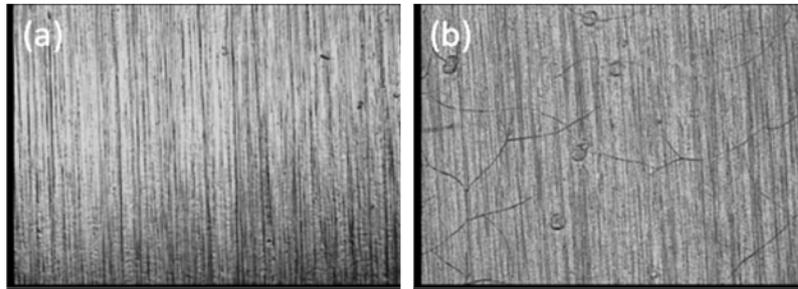


Figura 14 – Microscopia ótica antes e após ensaio de polarização - Corpo de prova com camada de cromo de 29 μm a 34 μm , (a) antes ensaio e (b) após ensaio, aumento 100 x.

A caracterização metalográfica evidencia e confirma os resultados encontrados acima. E em síntese é capaz de mostrar que realmente as amostras com maior camada de cromo resistiram mais aos ataques e intempéries do processo. Estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados por Fredizzi *et al.* (4). As microscopias estão de acordo com os resultados microscópicos de (3, 4, 10, 11, 12, 13).

As curvas obtidas nos ensaios “Potencial VS Tempo” (Figura 15), assim como o ensaio em câmara de névoa salina, também confirmam que as amostras com maior espessura de cromo apresentam melhor resistência à corrosão que as amostras com camada de cromo menor. Ou seja, à medida que ocorreu o dano no revestimento o potencial natural do cromo que foi em torno de -150 mV (ECS) variou para em torno de -700 mV (ECS) que é o potencial natural do aço-carbono, mostrando que está ocorrendo o processo de corrosão no aço que foi revestido.

Para El-Amoush e colaboradores (3), a resistência à corrosão é influenciada não só pela espessura da camada de cromo, mas também pela largura e profundidade do canal de fissuras.

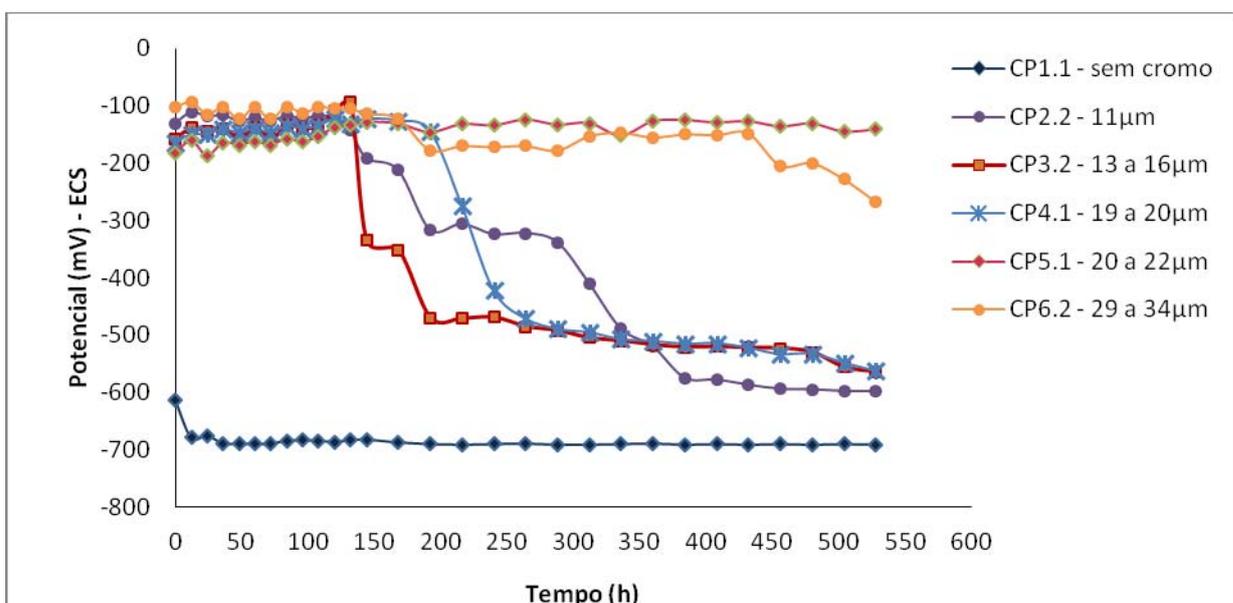


Figura 15 – Curvas de potencial em função do tempo para as amostras de aço C45K com e sem revestimento cromo em solução de 3,5% NaCl.

Conclusões

- As micro-trincas e defeito presentes nos revestimentos de cromo duro favoreceram o ingresso dos íons cloretos causando a corrosão localizada do substrato. Contudo, à medida que se aumenta a camada do revestimento de cromo obtém-se uma maior resistência à penetração dos íons cloreto, conseqüentemente, aumenta-se a resistência à corrosão do substrato.
- A incidência de microtrincas pode ter sido o fator determinante para que os íons cloreto provocassem a quebra do filme passivo, causando a “corrosão localizada do substrato.”.
- As amostras com espessuras maiores de cromo apresentaram um potencial de corrosão mais positivo e uma menor densidade de corrente anódica. A corrosão foi menor, provavelmente, porque o cloreto teve mais dificuldade de penetrar através das micro-trincas e atacar a superfície do metal do substrato C45K. Desta forma, como a corrosão localizada do substrato ocorre na área anódica que está localizada nos pontos em que houve destruição da passividade e como estas áreas são muito pequenas em relação à área catódica, haverá corrosão acelerada nesses pontos.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada pela FAPEMIG, CNPq, CAPES e COFAP.

Referências bibliográficas

- (1) K. WATANABE, Surface Finishing Soc. of Japan, vol. 50, 1999, pp. 149-154
- (2) S. HOSHINO, T. MIDORIKAWA, in: Proc. The 2nd Int. Colloquium on Hard and Decorative Chromium Plating, ECOLE des Mines Saint-Etienne, 1998, 186-195.
- (3) EL-AMOUSHA A. S., ABU-ROB A., EDWAN H., ATRASH K., IGAB M., “Tribological properties of hard chromium coated 1010 mild steel under different sliding distances”. Solid State Sciences 13 (2011) 529-533.
- (4) FEDRIZZI L., ROSSI S., BELLEI F., DEFLORIAN F., “Wear–corrosion mechanism of hard chromium coatings”. Wear 253 (2002) 1173-1181.
- (5) GENTIL, V., “Corrosão”. 5ª ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007.
- (6) GONZALES, J. A.; FELIÚ, S.; RODRIGUEZ, P.; RAMIREZ, E.; ALONSO, C.; ANDRADE, C. “Some questions of corrosion of steel in concrete – Part I: When, how

and how much steel corrodes.” **Material and Structures**. Vol 29 January – February, 1996a, p.40-46.

- (7) PANOSSIAN, Z. Revestimentos múltiplos. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, n. 84, p. 34-55, 1997.
- (8) PARDO A., MERINO M.C., COY A.E., VIEJO F., ARRABAL R., MATYKINA E., “Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions”. *Corrosion Science* 50 (2008) 1796–1806.
- (9) S. NOROUZI, M.R. SAGHI BEYRAGH, Sh. KHAMENEH ASL, “A comparative research on corrosion behavior of a standard, crack-free and duplex hard chromium coatings”. *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 2605–2610
- (10) ZUMELZU E., GOYOS I., CABEZAS C., OPITZ O., PARADA A., “Wear and corrosion behaviour of high-chromium (14–30% Cr) cast iron alloys”. *Journal of Materials Processing Technology* 128 (2002) 250–255.
- (11) HUI-CHENG YU, BAI-ZHEN CHEN, XICHANG SHI, XILIAN SUN, BIN LI., “Investigation of the trivalent-chrome coating on 6063 aluminum alloy”. *Materials Letters* 62 (2008) 2828–2831.
- (12) LIN NAIMING, XIE FAQIN, ZHOU JUN, WU XIANGGING, TIAN WEI, “Corrosion Behaviors of P110 Steel and Chromium Coating in CO₂-saturated Simulated Oilfield Brine.” Vol.26 No.2 LIN Naiming et al: *Corrosion Behaviors of P110 Steel*.
- (13) ZHIXIANG ZENQ, AIMIN LIANG, JUNYAN ZHANG, “Electrochemical corrosion behavior of chromium–phosphorus coatings electrodeposited from trivalent chromium baths”. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7344–7349