

RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM DIFERENTES TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE SOBRE LIGAS DE ZINCO UTILIZADOS EM METAIS SANITÁRIOS

RESISTANCE TO CORROSION IN DIFFERENT SURFACE TREATMENTS ON ZINC ALLOYS USED IN SANITARY METALS

Suzan Arnold suzan.arnold@gmail.com

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil)

Sandra Raquel Kunst tessaro.sandra@gmail.com

Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre/Brasil)

Luciane Taís Fuhr luciane.fuhr@gmail.com

Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais pela Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil). Professora na Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil)

Cláudia Trindade Oliveira ctofeevale@gmail.com

Doutora em Tecnologia em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre/Brasil). Professora na Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil)

RT&T | a. 10 | n. 2 | p. 185-209 | jul./dez. 2019

Recebido em: 20 de outubro de 2017 | Aprovado em: 20 de março de 2018

Sistema de Avaliação: Double Blind Review | DOI: <https://doi.org/10.25112/rtt.v10i2.1899>

RESUMO

Entre as ligas não ferrosas, as ligas de zamac são as mais utilizadas para a fundição e vêm sendo aplicadas na substituição de peças de latão, utilizadas industrialmente em metais sanitários. O zamac apresenta propriedades mecânicas semelhantes às do latão, porém com custo inferior. Entretanto, a alta porosidade destas ligas impede que tratamentos superficiais garantam bom acabamento e resistência à corrosão. Visando melhorar o desempenho, frente à corrosão de peças de zamac, o objetivo do presente trabalho é avaliar o processo de diferentes tratamentos de superfície dos metais sanitários produzidos em zamac. As amostras foram injetadas sobre pressão e submetidas a diferentes tratamentos superficiais (tratamento mecânico, tratamento químico, cobre alcalino, cobre ácido, níquel, cromo). Os corpos de prova foram expostos a um meio agressivo, por meio de nevoa salina a fim de analisar a resistência à corrosão das peças, além de análises de polarização, metalografia e microdureza. Observou-se que a maior incidência de corrosão ocorreu nas partes de injeção e solda da peça, as amostras tratadas com níquel e cromo demonstraram o melhor desempenho frente a resistência à corrosão.

Palavras-chave: Zamac. Metais sanitários. Corrosão.

ABSTRACT

Among the non ferrous alloys, zamak are the most used for casting and have been applied to substitute brass parts, industrially utilized in sanitary metals. The zamak presents mechanical properties similar to brass, however with lower cost. Meanwhile, the high porosity of these alloys hinders the superficial treatments ensure good finishing and corrosion resistance. Aiming to improve the performance against corrosion of zamak parts, this work evaluates the process of different superficial treatments of sanitary metals produced with zamak. The samples were injected under pressure and submitted to different superficial treatments (mechanical, chemical, alkaline copper, acid copper, nickel and chromium). The specimens were exposed to an aggressive medium through salt spray test to evaluate the corrosion resistance, and the following analysis: polarization, metallography and microhardness. It was observed that the higher corrosion incidence occurred on the injection and weld regions. The samples treated with nickel and chromium demonstrated better performance of corrosion resistance.

Keywords: Zamak. Sanitary materials. Corrosion.

1 INTRODUÇÃO

Zamac são ligas de zinco, alumínio, magnésio e cobre e entre as ligas não ferrosas, são as mais utilizadas para a fundição, devido às suas propriedades físicas e mecânicas, associadas à capacidade de serem facilmente revestidas por eletrodeposição ou por tintas e vernizes. O zamac apresenta propriedades mecânicas semelhantes às do latão, porém com custo inferior e apresenta a vantagem de obter peças com a mesma dimensão que as peças obtidas em latão, porém mais leve, pois o processo de fabricação por injeção permite a obtenção de peças com espessura mais fina (MARCOLIN, 2017; NEXA'S, 2018).

Da mesma forma como o latão, os metais sanitários produzidos em zamac, passam por tratamentos superficiais, os quais produzem um revestimento na superfície da peça, com aspecto metálico, geralmente comparado ao "prateado brilhante". O processo de tratamento de superfície, para a obtenção de peças com aspecto metálico, inclui várias etapas, que vão desde a preparação inicial da peça até o acabamento final. É necessário, em todas essas etapas, um controle rigoroso das variáveis dos processos, tais como: tempo, temperatura, composição e concentração do banho, densidade de correntes e potenciais aplicados. Os metais sanitários, o maior problema encontrado está relacionado com o acabamento das mesmas, pois o material mantém certa porosidade, o que faz com que o tratamento superficial não seja suficiente para garantir um bom acabamento, conseqüentemente, boa resistência à corrosão (FÜHR, 2014).

Para ser comercializada como metal sanitário, a peça deve ter boa resistência à corrosão quando exposta ao ambiente agressivo por 144 horas. No entanto foi verificado, por meio de testes de névoa salina, que o desempenho das peças a base de zamac foi inferior às peças de latão (RICK, 2006).

Os principais problemas apresentados nos metais sanitários produzidos em zamac são: poros, trincas e rugosidade, oriundos do processo de fabricação. Operações mecânicas como lixamento e polimento minimizam esses defeitos. No entanto, devido aos defeitos do zamac, uma parte do material utilizado nessas operações pode ficar "aderida" no zamac, o que pode comprometer a aderência de revestimentos protetores (MARCOLIN, 2017; NEXA'S, 2018). O presente estudo tem como objetivo a otimização do processo de tratamento de superfície dos metais sanitários produzidos em zamac, e a caracterização das amostras pelos ensaios de névoa salina, metalografia, microdureza e polarização para identificar a origem dos problemas de corrosão encontrados no metal sanitário produzido em zamac.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 METAIS SANITÁRIOS DE LIGAS DE ZINCO

Com as exigências cada vez maiores da indústria, se torna mais intensa a procura por matérias-primas que possam suprir as necessidades do mercado. Com isso, surgiram as ligas metálicas, constituídas de dois ou mais elementos químicos, sendo pelo menos um dos elementos em metal, resultando, assim, em um produto que possui características metálicas. Os produtos resultantes dessas ligas apresentam características diferentes dos metais puros e, por isso, podem ser utilizadas com maior vantagem em relação a esses últimos. As ligas podem ser fundidas ou forjadas. As ligas mais frágeis, nas quais não é possível uma modelação ou conformação através de uma deformação, devem ser fundidas. As ligas suscetíveis a deformação mecânica são chamadas de ligas forjadas (MARCOLIN, 2017; NEXA'S, 2018).

Um dos mercados em que as ligas metálicas são usadas em alta escala é o de metais sanitários. Devido à agressividade do ambiente, faz-se necessária a utilização de matérias-primas de boa resistência química, mecânica e, principalmente, resistentes a corrosão. Agregando essas características, pode-se citar, como exemplo, as ligas de zinco, que, quando usadas em fundição, possuem o melhor custo benefício em relação às ligas de cobre (MAPELLI, 2014).

Em geral, as ligas de Zinco possuem baixo ponto de fusão e requerem pouca quantidade de calor para sua fusão. O zinco não ligado é um metal, relativamente, mole, que possui baixa temperatura de fusão e uma temperatura de recristalização abaixo da temperatura ambiente. Apresenta densidade de 7,13g/cm³, ponto de fusão de 419,4°C e forma hexagonal compacta. Sua resistência à corrosão é alta, pois com ar úmido produz, espontaneamente, uma película protetora de hidrocarbonato (MARCOLIN, 2017; NEXA'S, 2018; RUN-XIA, 2009).

Existem, basicamente, duas famílias de ligas de zinco para fundição, uma denominada zamac e outra denominada ZA (ligas de Zinco-Alumínio) (SCHÜRZ, 2010). As ligas zamac foram desenvolvidas nos anos 20 para uso em fundição sob pressão, enquanto as ligas ZA foram desenvolvidas na década de 70 e, inicialmente, para uso em fundição por gravidade, porém, na década de 80, as ligas ZA começaram a serem utilizadas também para fundição sob pressão (LILOV, 2019). Das ligas de Zinco, a família de ligas conhecidas comercialmente como zamac é a de maior utilização em metais sanitários.

2.2 ZAMAC

O Zamac é uma liga de zinco que possui quatro componentes básicos na sua composição: Alumínio (Al), Cobre (Cu), Magnésio (Mg) e Zinco (Zn).

As ligas de zamac apresentam baixo ponto de fusão (385°C), boa fluidez, propriedades mecânicas

e usinabilidade, além de serem facilmente revestidas por eletrodeposição (cobreação, niquelação e cromação) ou por tintas e vernizes (REVEKO, 2018).

Devido às suas propriedades, o zamac tem maior campo de utilização entre as ligas de metais não ferrosos para fundição. Dentre as principais aplicações, pode-se citar:

- Componentes de automóveis, como grades de radiadores, armações de lanternas, maçanetas, fechaduras, corpos de instrumentos, corpos de bombas, tampas de tanques, botões de instrumentos, engrenagens de instrumentos, etc.
- Componentes de aparelhos eletrodomésticos, como corpo de liquidificadores, batedeiras, aspiradores e ventiladores, maçanetas e dobradiças de refrigeradores, componentes de relógio, grades de rádios e televisores.
- Componentes de equipamentos elétricos, como cobertura de motores, roldanas, engrenagens, caixas terminais, botões de controle, etc.
- Componentes de máquinas de calcular.
- Componentes de ferragens para construção civil.
- Metais sanitários.
- Fivelas, rebites, botões, ilhoses e acessórios de moda.
- Brinquedos, entre outras aplicações.

O Zamac passou a ser usado na fabricação de peças de pequeno porte e utilitários, a partir do final do século XIX, substituindo o Chumbo, que era muito popular entre esses segmentos da época. As primeiras peças confeccionadas em Zamac têm, hoje em dia, dificuldade de conservação, uma vez que podem apresentar facilmente fissuras e problemas com sua pintura, devido às "composições inadequadas feitas no início de sua utilização (FUHR, 2014).

O maior problema encontrado na utilização das ligas de zamac está relacionado ao acabamento das mesmas, pois o material possui certa porosidade, o que faz com que os tratamentos superficiais utilizados não sejam suficientes para garantir um bom acabamento. É necessário, para entender melhor as ligas Zamac, conhecer as diferentes composições, microestruturas e propriedades da liga (MARCOLIN, 2017).

2.3. PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DE METAIS SANITÁRIOS

A obtenção de metais sanitários, a partir de ligas de zinco, é realizada em duas etapas: primeiro a fundição e depois o tratamento superficial.

2.3.1 FUNDIÇÃO

Devido à sua alta fluidez, as ligas de zinco são produzidas por fundição. Seu baixo ponto de fusão exige pouca entrada de calor, não sendo necessário o fluxo de gás ou das atmosferas protetoras (GHOMASHCHI,

1995). A fundição com alta pressão em câmara quente é um processo muito comum, eficaz e de baixo custo para a produção de peças de liga com secções finas. O processo consiste em um equipamento que contém um recipiente aquecido (forno), onde o metal está depositado. No seu interior está um pistão, que, ao descer, força o metal líquido a entrar em um canal que o leva diretamente a matriz. A pressão exercida pelo pistão faz com que todas as cavidades da matriz sejam preenchidas, formando, assim, após a solidificação, a peça. A peça moldada é expelida do molde por meio dos pinos ejetores (GHOMASHCHI, 1995).

Os fornos são, frequentemente, parte integrante da máquina de injeção sob pressão. A capacidade do forno depende do tamanho da máquina de lingotamento, do tamanho da peça e da taxa de produção. A temperatura de injeção deverá ser a mais baixa possível, compatível com a espessura e com a complexidade das peças que estão sendo injetadas. A faixa ideal de temperatura de injeção em máquinas de câmara quente varia de 390°C a 420°C. Temperaturas mais altas só se justificam para peças muito complexas ou que exigem um ótimo acabamento superficial (ASM, 2004).

As pressões de injeção, utilizadas para a fundição de ligas de zinco, geralmente, variam de 10,3 - 20,6 MPa (1500 a 3000 psi). As pressões mais baixas são usadas para a fundição de peças simples e as pressões mais elevadas para as mais complexas. O ideal é usar pressão menor, o que produzirá aceitável fundição. No entanto, uma pressão mínima de 10,3 MPa (1500 psi) é essencial para a obtenção de uma combinação aceitável de solidez, acabamento superficial e propriedades mecânicas (FELIU, 2003). A solidificação dos metais, envolvida nos processos de fundição, pode ser definida como um processo de extração de calor, com mudança de fase, no qual certa quantidade de energia térmica deve ser transferida, através do molde e da fase líquida, para o meio ambiente, possibilitando a nucleação e o crescimento da fase sólida. A estrutura que se forma, imediatamente, após a solidificação, determina as propriedades do produto final (SHIN, 2016).

As vantagens do uso de ligas de Zinco no processo de injeção são inúmeras, tais como:

- Alta produtividade ao processo;
- Obtenção de peças com alta precisão dimensional;
- Não requerem refino, desgaseificação e desoxidação;
- Processo pouco poluente;
- Reduz custos de usinagem e montagem (menor caminho entre o metal e a peça acabada);
- Conferem longa vida útil ao molde;
- Pressões de injeção, relativamente, baixas;
- Elevada fundibilidade, permitindo a obtenção de peças de formatos complexos;

- São susceptíveis aos diversos tratamentos de superfície;
- Possuem boa resistência mecânica.

Mas como desvantagem, podemos citar as imperfeições no zamac, produzidas durante a fundição, como impurezas, falhas, riscos, zonas requeimadas, manchas, poros e lacunas, contribuem para a diminuição da vida útil da peça.

Para obter metais sanitários com aparência brilhosa e boa resistência à corrosão, depois de fundida e moldada, a peça necessita de um tratamento superficial.

2.3.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DE ZINCO EM ÁCIDO OXÁLICO

FERREIRA *et al.* (2018) investigou diferentes concentrações de soluções de ácido oxálico para a formação de oxalato com efeito protetor em substrato de zinco, caracterizando o revestimento formado antes e após exposição ao meio corrosivo, propôs um mecanismo para explicar o processo de corrosão em cloreto de sódio. As amostras utilizadas foram de zinco puro (99,99%) com tamanho de $2 \times 2 \times 0,2$ cm. As superfícies de zinco foram limpas em ultra-som com cetona, etanol e água por 5 minutos, lavadas em água deionizada e secas sob uma corrente de ar quente durante 5 segundos. Depois de secar, as amostras foram expostas ao ar por 2 minutos para esfriar e, após, imersas nas soluções de ácido oxálico 0,001 M, 0,01 M, 0,1 M, 0,3 M, 0,6 M, 0,9 M e 1 M sob agitação mecânica, por 5 minutos a 25 °C (100 mL de solução por amostra). Em seguida as amostras foram lavadas em água deionizada e secas a 90 °C durante 15 minutos.

Segundo o autor, o aumento da concentração da solução de ácido oxálico aumenta a espessura do revestimento depositado até 0,1 M, em que a cobertura é máxima. Na concentração de 1 M houve a formação do revestimento, no entanto, a morfologia inicial do substrato de zinco (contendo linhas de laminação) ainda era visível. Além disso, o autor também verificou a presença de pequenos pites na superfície da amostra indicando um ataque superficial em baixa e alta concentração de ácido oxálico (0,001 M, 0,01 M e 1 M). Os resultados obtidos sugerem que existe uma competição entre a dissolução de zinco em meio ácido e a deposição do íon oxalato de zinco, que é dependente da concentração de íons oxalato e hidrogênio, na superfície do zinco.

Lilov *et al.* (2019) fizeram polarização anódica em folhas de zinco pura, polidas eletroquimicamente por 15 minutos em solução mista de ácido fosfórico e etanol (3:7) em temperatura de 5 °C, e após lavadas em água bidestilada. O eletrólito utilizado foi de ácido oxálico nas faixas de concentrações entre 0,005 e 0,5 M, com aplicação de densidade de corrente variada de 1,25 à 40 mAcm⁻², em condições galvanostáticas, isotérmicas (20 °C) por tempos diferentes. No início da polarização, os autores observaram que a tensão permanece inalterada (em aproximadamente zero Volts), sendo identificada pelo autor como período de

indução. Nesse período ocorre a dissolução de zinco e, com isso, a nucleação dos cristais de di-hidrato de oxalato de zinco. Nos estágios seguintes, os cristais já formados crescem gradualmente, ocupando áreas de superfície metálica cada vez maior. Isso se deve ao restante das áreas de superfície metálica descobertas, que fornecem contato direto com o eletrólito. O decréscimo gradual da superfície metálica acessível, devido a sua ocupação pelos crescentes cristais de oxalato, não afeta a corrente, pois o processo é feito em regime galvanostático. Com isso, o decréscimo da área de contato entre os cristais é compensado proporcionalmente ao aumento da densidade de corrente local. Conseqüentemente, as maiores densidades de corrente devem levar à aceleração do crescimento dos cristais, impulsionados pelos fluxos de correntes mais intensivos através das áreas acessíveis restritas remanescentes e não ocupadas pelos cristais. No entanto, especialmente em baixas concentrações de ácido oxálico, a aceleração no crescimento de cristais é prejudicada pelo consumo mais intenso de íons oxalato na superfície metálica. Conseqüentemente, o processo torna-se limitado por difusão e sua taxa depende da entrega de íons oxalato à superfície metálica. O processo de crescimento dos cristais continua até a cobertura de toda a superfície da amostra com o filme de oxalato contínuo. Este é o fim do período de indução, que pode ser facilmente identificado com o aumento acentuado da tensão (LILOV *et al.*, 2019).

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para realização deste trabalho, foram empregados corpos de prova do metal sanitário C-40. Este material possui a composição química (Tabela 1):

Tabela 1 – Composição química do Zamac 5 utilizado na confecção da peça.

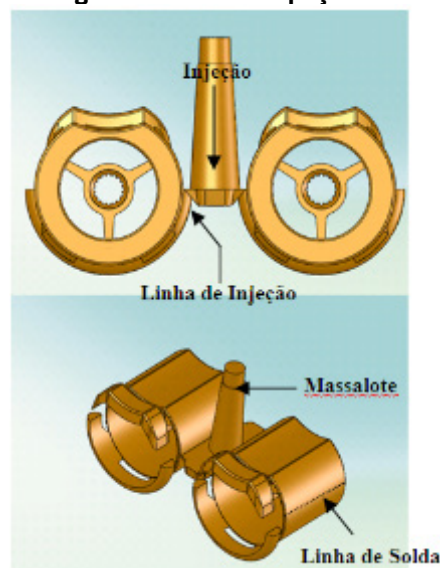
| Liga | Composição % | | | | | | | |
|---------|--------------|------|------|-----|-------|-------|-------|-------|
| | Al | Cu | Mg | Fe | Pb | Cd | Sn | Zn |
| Zamac 5 | 4 | 0.25 | 0.03 | 0.1 | 0.005 | 0.004 | 0.003 | Rest. |

Fonte: Minas Zinco.

Para a fabricação dos corpos de prova, foram utilizados lingotes de zamac 5 produzidos pela empresa Minas Zinco. Inicialmente, o zamac 5 foi fundido entre 400 - 430°C e, em seguida, injetado no molde. Para tanto, foi usada uma injetora de alta pressão. Nesse processo, são utilizados desmoldantes a base

de polímeros e ácidos graxos no molde, para garantir a perfeita retirada da peça do molde, sem que a mesma “grude” no molde. O molde usado tem capacidade para injetar duas peças por vez, de acordo com a Figura 1. A peça é injetada pela lateral, conforme indica a Figura 1, de forma que seja preenchida por ambos os lados, formando uma linha de solda do lado oposto à injeção.

Figura 1 – Molde da peça C-40.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Depois de retiradas da injetora, a superfície da peça passou por processos mecânicos para a retirada de rebarbas, massalote e outras imperfeições adquiridas na injeção. Logo após, as peças foram lixadas. O polimento foi realizado em politriz Rotary com cera em pasta da empresa Olga S.A. Para retirar possíveis contaminantes e impurezas da superfície da peça, a mesma passa pela etapa de solubilização por desengraxante com vapor, onde o solvente desengordurante utilizado é o tricloroetileno. E ainda, para garantir que o revestimento não apresente falhas, o que irá acelerar a corrosão ao invés de retardá-la, são realizados processos químicos adicionais antes da eletrodeposição, de acordo com a Tabela 2. Os tempos de imersão nos desengraxantes químicos, ultrassom e eletrolíticos devem ser os mais curtos possíveis, para não intensificar os poros no zamac injetado. Esses tempos são de 1 a 2 minutos para o desengraxante químico e ultrassom e 30 segundos para o desengraxante eletrolítico, temperatura de 48 – 54 °C.

Tabela 2 – Desengraxes utilizados na peça C-40.

| Processo | Produtos utilizados | Tempo | Tempertaura em °C |
|--|--|-----------------------------------|-------------------|
| Desengraxe químico | Tensoativos, emulsificantes e dispersantes | 2 min. | 50°C |
| Desengraxe com ultrassom | Composto salino c/ tensoativos | 1 min. | 50°C |
| Banho eletrolítico alcalino c/ reversão anódica e catódica | | anódica -5 seg. catódica -15 seg. | 35°C |

Fonte: Elaborado pelos autores.

Logo após os processos químicos de desengraxe, foi feita a eletrodeposição na peça, a fim de garantir o seu melhor desempenho frente à corrosão e devido ao seu aspecto, garantido o acabamento estético.

3.2 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição foi realizada em tanques específicos de plástico rígido com revestimento de plástico ou borracha. Os ânodos e cátodos ficam pendentes e imersos no eletrólito e são conectados eletricamente à fonte de corrente contínua por bastões coletores de cobre. Nessa etapa, foi aplicada uma determinada corrente na peça a ser protegida (cátodo), que faz com que ocorra a deposição de um revestimento protetor na superfície da peça. Para a proteção do zamac 5, foram utilizados os banhos apresentados na Tabela 3, respectivamente, os quais são feitos da seguinte sequência (cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo) para obtenção do produto final. No entanto, foi retirada uma amostra em cada etapa do processo para análise.

Tabela 3 – Banhos utilizados na peça C-40 em zamac.

| Banhos | Ânodo | Densidade da corrente | Duração do banho | T°C | Agitação | Eletrólitos | Observação |
|----------------|--------------------|-----------------------|------------------|--------|----------|--|---|
| Cobre alcalino | Cobre Fosoforizado | 2,5 A/dm ² | 25 minutos | 40°C | Sim | 60g/L CuCN | Após o banho são realizadas lavagens de recuperação e ativação ácida com H ₂ SO ₄ . |
| | | | | | | 14g/L KCN | |
| | | | | | | Aditivos | |
| Cobre ácido | Cobre Fosoforizado | 3,5 A/dm ² | 25 minutos | 40°C | Não | 2 2 4 g / L CuSO ₄ | Após o banho são realizadas lavagens de recuperação e ativação. |
| | | | | | | 56g/L H ₂ SO ₄ | |
| | | | | | | 100mg/L Cl- | |
| | | | | | | Aditivos | |
| Níquel | Níquel | 5 A/dm ² | 25 minutos | 58,3°C | Sim | 2 5 0 g / L NiSO ₄ | Após o banho são realizadas lavagens de recuperação. |
| | | | | | | 80g/L NiCl ₂ | |
| | | | | | | 45g/L H ₃ BO ₃ | |
| | | | | | | Aditivos | |
| Cromo | Chumbo | 1,2 A/dm ² | 1 minuto | 48°C | Não | 250g/L CrO ₃ | Após o banho são realizadas lavagens de recuperação. |
| | | | | | | 0 , 8 g / L H ₂ SO ₄ | |
| | | | | | | Aditivos | |

Fonte: Elaborado pelos autores.

Após a sequência de banhos, as peças foram secas com ar comprimido e depois colocadas na estufa durante 3 minutos para remoção da umidade.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

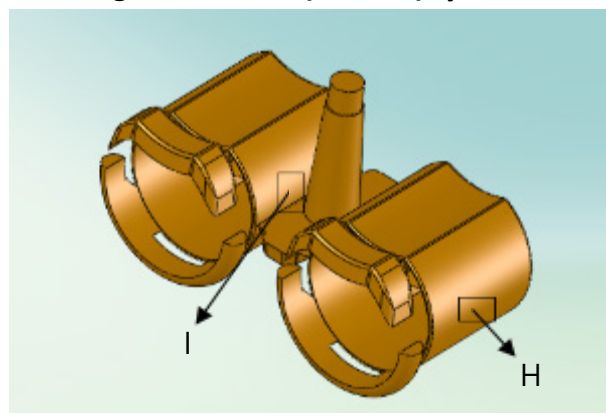
Foi usado o ensaio de névoa salina, de acordo com as normas NBR 10283:2008 (ABNT, 2008), NBR 8094 (ABNT, 1983). No ensaio de corrosão é utilizado uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) com concentração de 5%. O cloreto de sódio usado deve possuir teores de níquel e cobre individualmente

inferiores a 0,001%, não conter mais do que 0,3% de impurezas totais e inibidores de corrosão. A água utilizada na preparação da solução deve ser destilada ou desmineralizada. A solução de ensaio deve ser filtrada, a fim de prevenir a obstrução dos bicos de pulverização, e pulverizada somente uma vez, não podendo ser reaproveitada. O pH da solução de cloreto de sódio deve ser ajustado, de modo que a solução coletada após a pulverização a 35° C apresente um pH na faixa de 6,5 a 7,2. O ar comprimido usado para a formação de névoa salina deve estar livre de óleo e impurezas e deve ser mantido a um valor constante de pressão entre 70 kPa (0,7 kgf/cm²) e 170 kPa (1,7 kgf/cm²), com uma flutuação máxima de 0,7 kPa (0,007 kgf/cm²). Essa flutuação pode ser controlada através de válvulas reguladoras de pressão. A duração de 144 horas de ensaio é estabelecida pela NBR 8094. As amostras foram colocadas na câmara de Névoa Salina e avaliadas nos seguintes tempos:

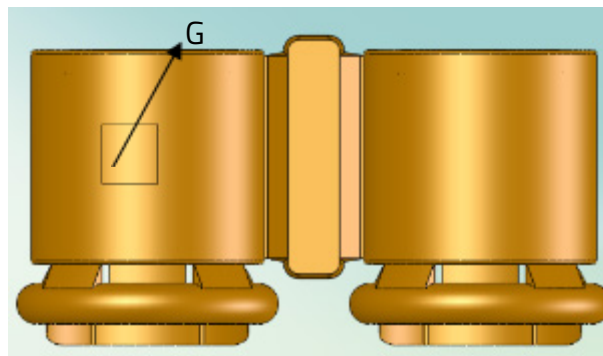
- 1ª Avaliação – 72,19 horas.
- 2ª Avaliação – 95 horas.
- 3ª Avaliação – 116 horas.
- 4ª Avaliação – 141 horas.

As análises metalográficas foram realizadas nas peças sem revestimento, retiradas logo após a injeção. De acordo com os resultados obtidos no ensaio de névoa salina, foram escolhidos três pontos da peça para serem analisados. Para isso, foram considerados os locais que apresentaram maiores incidências de corrosão e um local que, praticamente, não apresentou, conforme mostrado nas Figuras 2 e 3.

Figura 2 – Vista superior da peça C-40.



Fonte: Elaborado pelos autores.



Fonte: Elaborado pelos autores.

As amostras retiradas foram identificadas de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 – Identificação das amostras para análise metalográfica.

| Amostra | Identificação |
|---|----------------------|
| Retirada do lado que não apresentou problemas de corrosão | Amostra G |
| Retirada próxima linha de solda | Amostra H |
| Retirada próxima a linha de injeção | Amostra I |

Fonte: Elaborado pelos autores.

A partir dessas amostras, foram confeccionados os corpos de prova, os quais foram obtidos por meio de cortes nas mesmas. Esses foram embutidos a quente com resina sintética. Para eliminar riscos e marcas presentes, as amostras foram lixadas manualmente com lixas de granulometria 320, 400 e 1200, respectivamente. O polimento feito após o lixamento visa um acabamento superficial mais liso, isento de marcas. Como agente polidor foi utilizada a pasta de diamante (óxido de alumínio em suspensão) 1 μm , devido às suas características de granulometria, dureza, forma dos grãos e poder de desbaste. O ataque químico das amostras foi realizado com o reagente Nital 5% (5% de ácido nítrico em álcool). O microscópio metalográfico usado para identificação da microestrutura é da marca Olympus, com luz polarizada. Após as análises metalográficas, foram feitas as microdurezas das amostras.

O ensaio de microdureza teve como objetivo avaliar as diferentes fases formadas na estrutura do metal sanitário C-40. Para sua perfeita realização, o ensaio foi feito em uma superfície lisa e plana, livre de carepa, substâncias estranhas e completamente livres de lubrificantes. Para esse ensaio, foram

utilizadas as peças preparadas para o ensaio metalográfico, possuindo, assim, a mesma identificação. As indentações foram realizadas utilizando um microdurômetro Vickers, com um penetrador de diamante com base piramidal, com carga estática de 100g, aplicada por 15s. Foram feitas 6 indentações em cada corpo de prova, com distância de 500 μm entre as indentações.

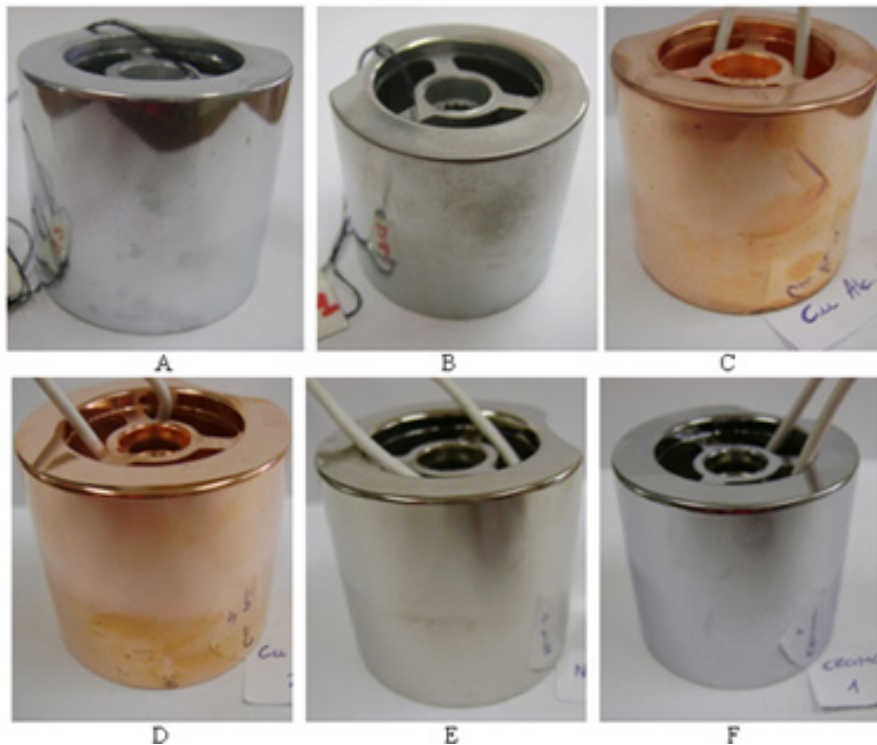
O ensaio eletroquímico de polarização potencioestática foi realizado com um potencistato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 302 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina. A medida foi realizada em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, o eletrólito utilizado foi NaCl na concentração de 0,6 M com pH 6,87. O potencial de circuito aberto foi avaliado antes do ensaio de polarização. O intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e 600 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO

Os ensaios acelerados de corrosão foram realizados em câmara de névoa salina, de acordo com a NBR 8094. As amostras foram retiradas das etapas do tratamento mecânico, do tratamento químico e da eletrodeposição. A Figura 4 apresenta as imagens dos corpos de prova antes de serem colocados na câmara de névoa salina.

Figura 4 – Peças do metal sanitário C-40 antes da exposição à névoa salina. (A) Peça após pré-tratamento mecânico, (B) Peça após pré-tratamento químico, (C) Peça após banho de cobre alcalino, (D) Peça após banho de cobre ácido, (E) Peça após banho de níquel, (F) Peça após banho de cromo.

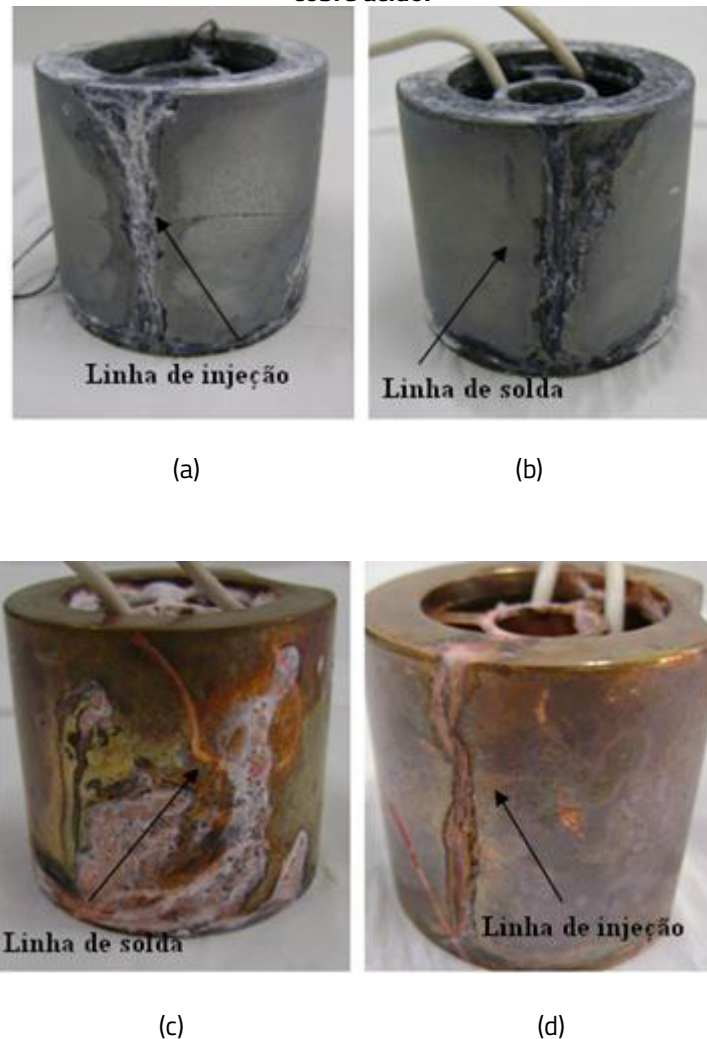


Fonte: Elaborado pelos autores.

Nesse teste, as peças A, B, C, e D foram retiradas após a 2ª avaliação, devido à grande corrosão apresentada. As peças A e B notou-se corrosão branca uniforme sobre as extremidades e sobre a linha de injeção e de solda, na primeira avaliação, de acordo com a figura 4. Contudo, a peça C observou-se corrosão branca com aspecto rugoso na extremidade inferior e pites na lateral da peça. A peça D, na primeira avaliação, apresentou corrosão escura na extremidade inferior e na linha de injeção. As peças E e F apresentaram apenas poucos pontos de pite sobre a linha de injeção.

Na Figura 5 é apresentada as peças do metal C-40 após a primeira avaliação em 72,19 horas de exposição.

Figura 5 – Peças do metal C-40 após a primeira avaliação em 72,19 horas. (A) Peça após pré-tratamento mecânico, (B) Peça após pré-tratamento químico, (C) Peça após banho de cobre alcalino, (D) Peça após banho cobre ácido.



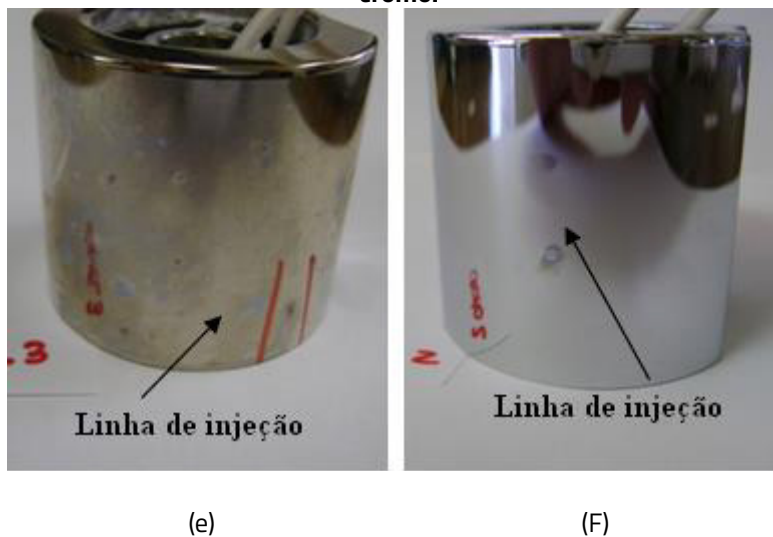
Fonte: Elaborado pelos autores.

Na segunda avaliação, em 95 horas, as peças A, B, C e D apresentaram corrosão generalizada em, praticamente, toda a peça. O local menos afetado foi entre a linha de injeção e a linha de solda. Devido à grande incidência de corrosão, o ensaio foi interrompido. As peças E e F, durante a 2ª avaliação, apresentaram, além do aumento dos pites já identificados, mais pontos de corrosão por toda a lateral

da peça. Também foi identificada corrosão branca na extremidade inferior. Isso pode ter ocorrido devido à posição das peças na câmara de névoa salina, pois a água condensada na extremidade pode gerar corrosão branca.

Nas duas últimas avaliações feitas em 116,35 horas e 141,42 horas, respectivamente, observou-se o aumento dos pites e da corrosão branca nas peças E e F. Na Figura 6 pode ser verificada a corrosão apresentada nas peças durante a 4ª avaliação.

Figura 6 – Metal sanitário C-40 após a 4ª avaliação. (E) Peça após banho de níquel, (F) Peça após banho de cromo.



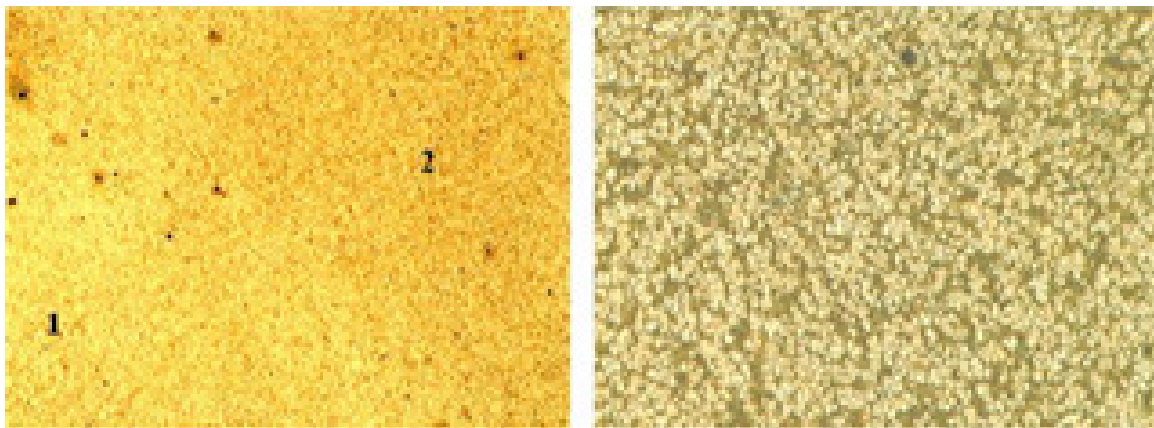
Fonte: Elaborado pelos autores.

Os pites sobre as linhas de injeção e de solda podem ser decorrentes do processo de injeção, já que velocidades de injeção excessivas provocam intenso turbilhonamento do metal na matriz e, como consequência, geram o aprisionamento de bolhas de ar que não tiveram tempo suficiente para escapar pelos canais de ventilação (FELIU, 2003). Outro problema no processo que pode gerar pite é o aprisionamento de óxidos, devido à limpeza insuficiente da escória e do cadinho sujo. Além disso, após o pré-tratamento químico, as peças ficaram expostas ao ar antes de serem submetidas à eletrodeposição, o que pode ter ocasionado poros na superfície e, posteriormente, a corrosão por pite na lateral da peça. Deve-se também levar em consideração que o zamac possui impurezas, tais como chumbo, cádmio e estanho, as quais podem ter influenciado na ocorrência de corrosão intergranular na peça (FÜHR, 2014).

4.2 ANÁLISE METALGRÁFICA

A Figura 7 apresenta a micrografia obtida para a peça identificada como G, a qual não apresentou problemas de corrosão no ensaio de névoa salina.

Figura 7 – Imagem do microscópio óptico mostrando a microestrutura da amostra G, (retirada do lado onde não apresentou problemas de corrosão), nos aumentos 50X (a) e 200X (b).

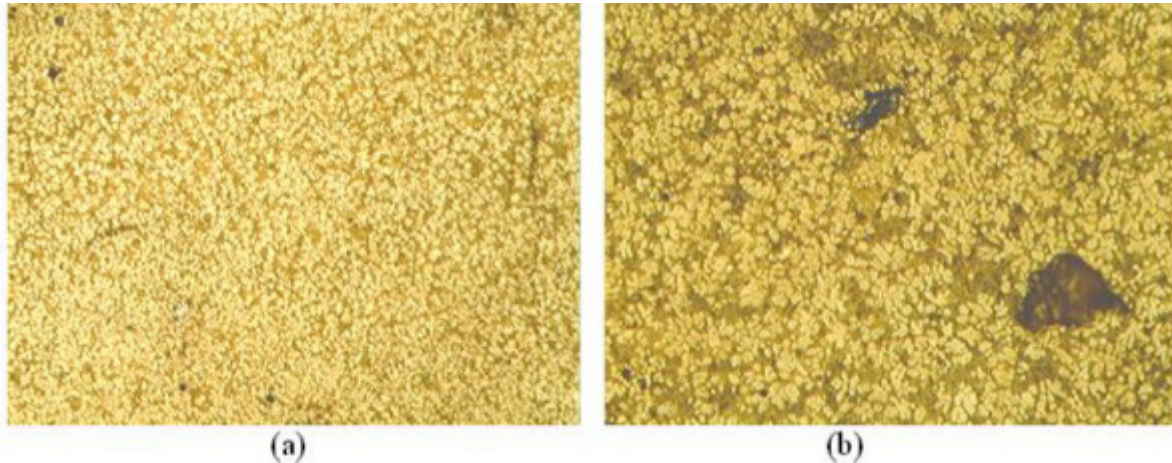


Fonte: Elaborado pelos autores.

Como pode ser observada na Figura 7, a amostra apresenta a microestrutura distribuída uniformemente, da fase β em matriz eutética, sendo que, na região 1, a microestrutura está bem distribuída e, na região 2, a microestrutura é mais rica em fase primária. Nota-se também a presença de porosidades (pontos pretos) em grande parte da microestrutura (FÜHR, 2014).

A Figura 8 mostra a micrografia obtida para a peça H, retirada próxima à linha de solda, para os aumentos de 50 e 200X.

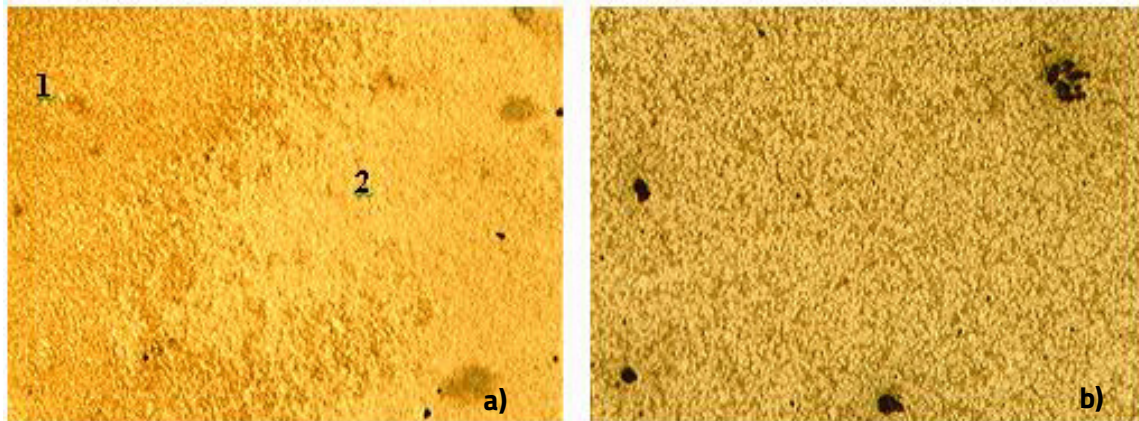
Figura 8 – Imagem do microscópio óptico mostrando a microestrutura da amostra H (retirada próxima a linha de solda) nos aumentos 50X (a) e 200X (b).



Fonte: Elaborado pelos autores.

Por meio da Figura 8, observa-se a diferença de microestrutura em (a), o que indica a ocorrência de taxas de resfriamento diferentes e presença de porosidades, representadas pelos pontos pretos na imagem (b). Além disso, verifica-se na peça H a presença de estrutura mais grosseira e não uniformemente distribuída em relação à amostra G, a qual não teve corrosão acentuada (WANG, 2012). A Figura 9 mostra a micrografia obtida para a peça I, retirada próxima à região da linha de injeção, a qual teve problemas de corrosão.

Figura 9 – Imagem do microscópio óptico mostrando a microestrutura da amostra I (retirada próxima à linha de injeção) nos aumentos 50X (a) e 200X (b).



Fonte: Elaborado pelos autores.

Como pode ser notado na Figura 9 (a), a microestrutura apresentou duas fases: a região 1 mais rica em fase primária e a região 2 mais rica em fase secundária. De acordo com a composição química informada pela Tabela 1, esperava-se que a microestrutura formada fosse constituída de fase β em matriz eutética. No entanto, a presença de uma fase em maior concentração, indicada pela diferença de microestrutura, evidencia a diferença de composição química ao longo da peça, o que pode causar problemas de corrosão galvânica. Em relação às outras amostras, a amostra 1 teve a microestrutura mais refinada (WANG, 2012).

Provavelmente, a diferença de microestrutura na amostra deve-se a taxa de resfriamento diferente durante a solidificação ao longo da peça, o que pode ter levado à ocorrência de segregação (CAO, 2017). Por outro lado, as porosidades apresentadas em todas as amostras podem ser decorrentes da sucata adicionada ao processo da empresa. Essa sucata é um reprocesso e não existe um controle sobre o material adicionado, podendo conter óxidos oriundos de processos anteriores, ocasionando o aparecimento de porosidades nas peças.

Além disso, as porosidades podem ser provenientes da velocidade de injeção, formando aprisionamento de bolhas de ar, principalmente na linha de solda (amostra H), devido ao encontro dos dois fluxos de injeção, e na linha de injeção (amostra I), com isso as bolhas de ar que se formaram não tiveram tempo suficiente para escapar pelos canais de ventilação (GHOMASHCHI, 1995).

4.3 ENSAIO DE MICRODUREZA

A microdureza realizada nas amostras G, H e I, estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Ensaio de microdureza realizado nas amostras G (retirada do lado onde não apresentou problemas de corrosão), H (retirada próxima à linha de solda) e I (retirada próxima à linha de injeção).

| Amostra | Dureza Vickers | | | | | Média |
|---------|----------------|-----|-----|-----|-----|-------|
| G | 112 | 109 | 112 | - | - | 111 |
| | 109 | 112 | 110 | - | - | 110,3 |
| H | 121 | 116 | 119 | 116 | 122 | 118,8 |
| I | 120 | 128 | 125 | 129 | 135 | 127,4 |

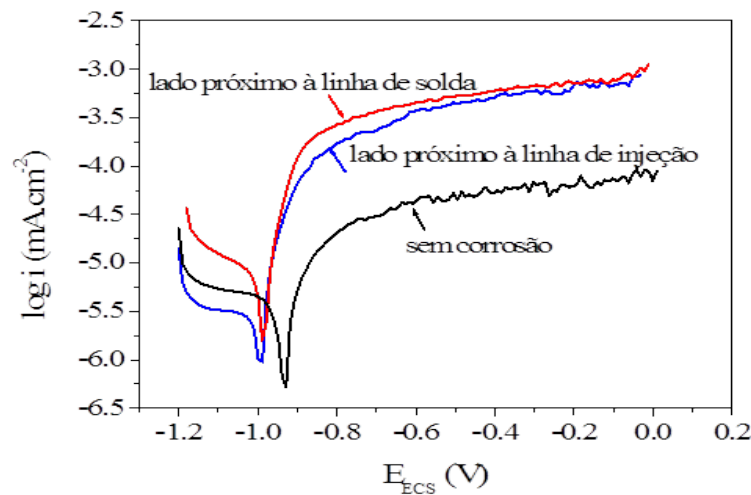
Fonte: Elaborado pelos autores.

Verifica-se que a amostra G, que trata da peça localizada do lado onde praticamente não teve corrosão no ensaio de névoa salina, apresentou dureza inferior em comparação às peças H e I, retiradas próximas à linha de solda e injeção, respectivamente. O aumento da dureza em algumas regiões pode estar associado à variação da concentração de alguns elementos de liga, como, por exemplo, o cobre (GILANI, 2016). Essa variação de concentração pode ser um dos fatores que conduz o processo de corrosão.

4.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A figura 10 mostra os testes de polarização realizados nas amostras de zamac, de acordo com os testes em névoa salina. Nestes testes, foram ensaiadas as partes das amostras em que houve maior incidência de corrosão, correspondendo ao lado próximo à linha de solda e ao lado próximo à linha de injeção. Para efeito de comparação foi, também, realizado o ensaio no lado da amostra que não apresentou corrosão para o mesmo tempo de exposição à névoa salina.

Figura 10 – Curva de polarização de amostras de zamac submetidas ao processo de eletrodeposição convencional da Empresa X até o revestimento de cromo. 0,6 mol/L NaCl, varredura 10 mV.



Fonte: Elaborado pelos autores.

No entanto, para melhor entendimento da Figura 10, é necessário observar os valores simulados pela extrapolação das retas de Tafel das amostras, conforme a Tabela 7.

Tabela 7 – Extrapolação da retas de Tafel das amostras estudadas.

| Amostra | Identificação | E corrosão (V) | i Corrosão (mA/dm ²) | Taxa de corrosão (mm/ano) |
|--|---------------|----------------|----------------------------------|---------------------------|
| Retirada do lado onde não apresentou problemas de corrosão | G | -0,951 | 4,304e-6 | 3,88e-2 |
| Lado próximo à linha de solda | H | -0,984 | 6,792e-6 | 5,347e-2 |
| Lado próximo à linha de injeção | I | -1,001 | 2,865e-6 | 2,256e-2 |

Fonte: Elaborado pelos autores.

Observa-se que a amostra que teve maior potencial de corrosão foi a amostra sem corrosão. As amostras em que o revestimento foi eletrodepositado sobre superfícies contendo defeitos tiveram potenciais levemente mais negativos em comparação à amostra sem corrosão. No entanto, as maiores correntes de corrosão e a taxa de corrosão foram observadas na amostra próxima à linha de solda, sendo que os menores valores foram notados na amostra próxima à linha de injeção. No entanto, os valores apresentados são muito semelhantes, sendo essas diferenças pouco significativas. Para todas as amostras estudadas, foi analisado o revestimento que as recobria, que era o revestimento de cromo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de injeção influencia no acabamento superficial da peça a ser eletrodepositada. O aprisionamento de óxidos devido à limpeza insuficiente da escória e do cadinho e a adição de sucata de zamac à composição da liga também influenciam no acabamento superficial do metal, produzindo porosidades e alterando as propriedades mecânicas da liga. Essas porosidades afetam os revestimentos eletrodepositados, que posteriormente apresentam corrosão por pite.

A diferença de microestrutura na amostra deve-se a taxa de resfriamento diferente durante a solidificação ao longo da peça, o que pode ter levado à ocorrência de segregação. Essa segregação pode conduzir à corrosão. A variação da concentração de alguns elementos de liga ou a presença de impurezas do zinco ocasionam o aumento da dureza em algumas regiões da peça.

REFERÊNCIAS

ARES, A. E.; GASSA, L. M. Corrosion susceptibility of Zn–Al alloys with different grains and dendritic microstructures in NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 59, p. 290-306. 2012.

ASM HANDBOOK. **Metallography and Microstructures.Vol 9**. Editora ASM. USA , 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS. **NBR 10283**: Revestimentos eletrolíticos de metais e plásticos sanitários - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS. **NBR 8094**: Material metálico revestido e não revestido - Corrosão por exposição à névoa salina. Rio de Janeiro, 1983.

CAO, Zujun *et al.* Influence of Nd addition on the corrosion behavior of Zn-5%Al alloy in 3,5wt.% NaCl solution. **Surface Science**, v. 426, p. 67-76, 2017.

GANIVET, Marcel. **Publicação técnica:** Metalurgia das ligas de zinco. 2. ed. Belo Horizonte: SENAI, 1987.

GHOMASSHCHI, M.R. High-pressure die casting: effect of fluid flow on the microstructure of LM24 die-casting alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 52, n. 2-4, p.193-206, 1995.

GILANI, S.; GHORBANPOUR, M.; JADID, A. J. P. Antibacterial activity of ZnO films prepared by anodizing. **Journal of Nanostructure in Chemistry**. v. 6, n. 2, p. 183-189, 2016.

ELVINS, J.; SPITTLE, J. A.; WORSLEY, D. A. Microstructural changes in zinc aluminium alloy galvanising as a function of processing parameters and their influence on corrosion. **Corrosion Science**, v. 47, p. 2740-2759, 2005.

FELIU, S. Jr, BARRANCO, V. XPS study of the surface chemistry of 474 conventional hot-dip galvanized pure Zn, galvanneal and Zn-Al alloy 475 coatings on steel. **Acta Materialia**, 51, p. 5413-5424, 2003.

FERREIRA, J. M. Jr; OLIVEIRA, M.; TRINDADE, G. F.; SANTOS, C. R.; TOMACHUK, M. A.; BAKER, M. A. Development and characterisation of zinc oxalate conversion coatings on zinc. **Corrosion Science**, v.137, p.13-32, 2018.

FÜHR, L. T.; LUDWIG, G. A.; MARTINS, M. R.; VECCHIA, F. D.; RIEDER, E.; Malfatti C.; OLIVEIRA C. T. Effects of mould temperature in squeeze casting of zamak 5. **Materials Science Fórum**, vols 775-776, p. 729-732, 2014.

LILOV E.; *et al.* Induction periods during anodic polarization of zinc in aqueous oxalic acid solutions, **Materials Chemistry and Physics**, v. 233, p.727-736, 2019.

MAPELLI, R. F.; Malfatti, C.F.; OLIVEIRA, C.T. Zinco – características e aplicações como elemento no desenvolvimento de tecnologia. **Tecnologia e tendências**, v. 9, 2014.

MARCOLIN, P.; LONGHI, M.; ZINI, L. P.; KUNST, S. R.; ZATTERA, A. J.; FUHR, L. T.; FILLMANN, T. F.; OLIVEIRA, C. T. Effects of the Casting Temperature in the Leakage of Zamak 5. **Materials Science Forum**, v. 899, p. 458-462, 2017.

MARDER, A.R. The metallurgy of zinc-coated steel. **Progress in Materials Science**, n. 45, p. 191-271, jun. 2000.

NEXA'S Marketing Team Analysis. **Wood Mackenzie**, IMF, 2018.

PARK, E.; ENANDER, R.; BARNETT, S. M. Pollution prevention in a zinc die casting company: a 10 year case study. **Journal of cleaner Production**, v. 10, p. 93-99, 2002.

PEREZ, Nestor. **Electrochemistry and Corrosion Science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

REVEKO, V.; MOLLER, P.; Special Aspects of Electrodeposition on Zinc Die Castings. **Nasf Surface Technology White**, v. 82, n. 8, p. 1-9, 24 may 2018.

RICK, Cristiane Fonseca. **Estudo da liga à base de zn-al-cu-mg aplicada na fabricação de jóias folhadas**. Dissertação de Mestrado, PUCRS, Porto Alegre: 2006.

RUN-XIA, LI; LI, RONG-DE; BAI, YAN-HUA. Effect of specific pressure on microstructure and mechanical properties of squeeze casting ZA27 alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Shenyang, n. 20, p. 59-63, 18 mar. 2009.

SAVASKAN, T.; TURKAL, M. S. Relationships between cooling rate, copper content and mechanical properties of monotectoid based Zn-Al-Cu alloys. **Materials Characterization**, v. 51, p. 259-270, 2003.

SHIN, S.; LIM, K.; PARK, I. Characteristics and microstructure of newly designed AlZn-based alloys for the die-casting process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 67, p. 517-526, 2016.

SCHLEISINGER, M.; PAUNOVIC, M. **Modern Electroplating**. John Wiley & Sons, INC. Canada. 2000.

SCHÜRZ, S.; LUCKENEDER, G. H.; FLEISCHANDER, M.; MACK, P.; GSALLER, H.; KNEISSL, A. C.; MORI, G. Chemistry of corrosion products on Zn-Al-Mg alloy coated steel. **Corrosion Science**, Alemanha, n. 52, p. 3271-3279, out. 2010.

TICIANELLI, Edson A.; GONZALEZ, Ernesto R. **Eletroquímica – Princípios e Aplicações**. v. 2, São Paulo: Editora USP. 2005.

WANG, F.; XIONG, B.; ZHANG, Y.; LIU, H.; LI, Z.; LI, X.; QU, C. Effect of Cu addition on microstructure and corrosion behavior of spray-deposited Zn-30Al alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 532, p. 100-105, 2012.