

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).

Comportamento eletroquímico do Zamac 5 utilizado em metal sanitário

Luciane Taís Führ^a, Gustavo Alberto Ludwig^b, Felipe Dalla Vecchia^c, Célia Malfatti^d, Cláudia Trindade Oliveira^e

Abstract

Bathroom metals are usually made of cast brass due to its characteristics of easy processing and electroplating. However, in order to reduce production costs, the brass has been replaced by zinc alloys in the manufacturing of these components. Squeeze casting for obtaining zinc alloy (Zamak 5) parts is greater productivity associated with improved dimensional characteristics, and cost on average 30% lower than brass. However, the salt spray test (NBR 8094) showed that Zamak 5 is less resistant than brass. Non-uniform corrosion in different regions of the piece occurred, which can be associated with defects from the manufacturing process. Through open circuit potential tests and polarization curves, it was found that there were differences in voltage between these regions, which were examined in a scanning electron microscope after polarization curves, showing that corrosion of the alloy occurs preferentially at manufacturing process defects.

Keywords: polarization curves; defects; microstructure; solidification; Zamak 5.

Resumo

Metais sanitários são feitos geralmente de latão fundido devido as suas características de fácil processamento e eletrodeposição. No entanto, a fim de reduzir custos de produção, o latão tem sido substituído por ligas de zinco na fabricação destes componentes. A injeção sob pressão para obtenção de peças de ligas hipoeutéticas de zinco (Zamac 5) permite maior produtividade associada a melhores características dimensionais, e com custo em média 30% menor do que latão. Contudo, os testes de névoa salina (NBR 8094) mostraram que o Zamac 5 resiste menos em ambiente agressivo em comparação ao latão, apresentando corrosão não-uniforme em regiões distintas da peça, que pode estar associada aos defeitos oriundos do processo de fabricação. Por meio de ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e de curvas de polarização, verificou-se que havia diferença de sobretensão entre essas regiões as quais foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, após os ensaios de curvas de polarização, mostrando que a corrosão da liga ocorre preferencialmente nos defeitos oriundos do processo de fabricação.

Palavras-chave: curvas de polarização; defeitos; microestrutura; solidificação; Zamac 5

^a Mestranda, Engenheira Industrial Mecânica - Universidade FEEVALE

^b Mestrando, Engenheiro Industrial Mecânico - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^c Doutorando, Engenheiro de Automação – Universidade FEEVALE

^d Doutora, Professora Coordenadora do Laboratório Avançado de Corrosão - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^e Doutora, Professora Coordenadora do Mestrado Profissional em Tecnologia dos Materiais e Processos Industriais - Universidade FEEVALE

Introdução

Atualmente, ligas de zinco contendo alumínio, cobre e magnésio como elementos de liga são potenciais substitutas para diversos materiais tais como bronzes, ligas de alumínio, ligas de ferro e aços devido a uma grande variedade de aplicações, com destaque para a área de engenharia (1, 2). Peças fundidas feitas nessas ligas são utilizadas em componentes de linha branca (puxadores, fechaduras e componentes em geral) e em eletroeletrônicos; em linhas moveleiras, como puxadores, fechaduras, dobradiças; em materiais de informática, presente em componentes de telefones celulares, peças de hardware de microcomputadores, impressoras e fotocopiadoras e em peças de engenharia, como cremalheiras, conjuntos de transmissão e certos eixos de pouca solicitação mecânica (3). O Zamac chega a ter o preço três vezes menor do que o latão. Além deste custo direto, outro grande atrativo do Zamac está na sua facilidade de processamento, pois seu ponto de fusão é baixo (385°C) e sua grande fluidez permitem economia de energia, durabilidade do molde e obtenção de geometrias complexas com paredes finas (3, 4).

Mais recentemente, devido aos altos custos que o material base representa para metais sanitários, tradicionalmente fabricados em latão, as ligas de zinco tem assumido um papel importante no mercado da construção civil. Contudo, os testes de névoa salina (NBR 8094:1983) mostraram que o Zamac 5 resiste menos em ambiente agressivo em comparação ao latão, apresentando corrosão não-uniforme em regiões distintas da peça, que pode estar associada aos defeitos oriundos do processo de fabricação. Essa característica é indesejável, pois um dos requisitos de qualidade expresso na NBR 10283:2008 é justamente a resistência à corrosão por 144h em névoa salina.

Metodologia

Para realização deste trabalho foi utilizada a liga Zamac 5, cuja composição química está mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do Zamac 5 (5)

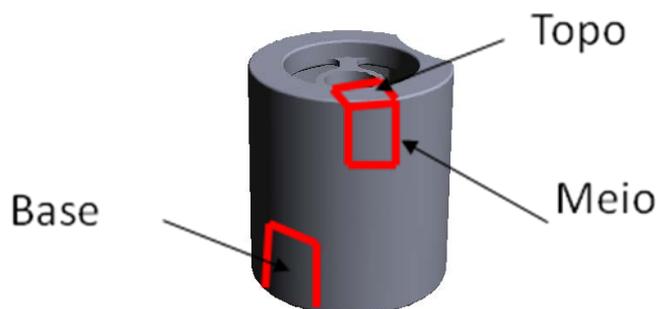
Composição Química do Zamac 5 (%)							
Al	Cu	Mg	Fe	Pb	S	Cd	Zn
3,9 a 4,3	0,75 a 1,25	0,03 a 0,06	0,075 máx.	0,004 máx.	0,002 máx.	0,003 máx	diferença

As peças em Zamac 5 foram obtidas junto a uma Metalúrgica da Região do Vale dos Sinos, que tem foco de mercado no produto em estudo. A empresa produz peças de paredes finas, em injetoras sob pressão de 125 ton. de fechamento, na geometria mostrada na figura 1. O molde, de duas cavidades, é refrigerado em sistema de geladeira. Foram coletados corpos de prova em regime normal de produção.



**Figura 1 -
Geometria das peças
utilizadas no estudo**

Para os ensaios de névoa salina foi utilizada a norma ABNT NBR 8094:1983 – Material Revestido e não Revestido: Corrosão por exposição à névoa salina (método de ensaio). Utilizou-se uma câmara da marca Equilam, modelo SS600e, de 600l de volume útil. As peças foram submetidas a ciclo de 23 h de exposição, para verificar a tendência à corrosão. Observaram-se nas peças regiões com diferentes intensidades de corrosão. Estas regiões foram denominadas base (região com pouca corrosão), meio (região com média corrosão) e topo (região com corrosão intensa), de acordo com a figura 2. Foram obtidos corpos de prova destas regiões por meio do corte de peças obtidas por injeção sob pressão.



**Figura 2 - Representação esquemática das regiões de Base,
Meio e Topo**

Os ensaios eletroquímicos foram realizados por meio de curvas de polarização. Os ensaios foram realizados em solução aquosa de 0,6 mol/L, em temperatura ambiente. A velocidade de varredura utilizada foi de 10mV. Foi utilizado eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e eletrodo auxiliar de platina. O equipamento utilizado foi um Potenciostato da marca Autolab - PGSTAT 302. Os dados gerados foram tratados matematicamente para a obtenção do logaritmo da densidade de corrente, em mA/cm².

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram feitos em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Modelo JSM-6510LV, marca JEOL, com capacidade de aumento de até 300.000 vezes. A metalização das amostras foi feita numa metalizadora Denton, modelo Desk V, com ouro metálico.

Resultados e discussão

As peças submetidas ao ensaio de névoa salina apresentaram comportamento similar. Houve presença de corrosão generalizada e por pites em algumas regiões da peça, enquanto que em outras regiões aparentemente não houve corrosão, como mostrado na figura 3. Observou-se comportamento semelhante em peças de cavidades opostas, mostradas na figura 4, onde a região com corrosão em peças de uma cavidade é a mesma região na outra peça.



Figura 3 - Peça em Zamac após o ensaio em névoa salina

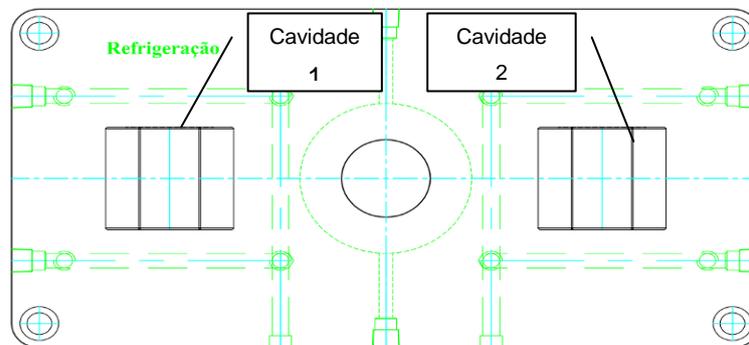


Figura 4 - Diagrama esquemático da matriz

A figura 5 mostra os resultados dos ensaios de polarização das áreas distintas com tendência à corrosão (Topo), sem tendência à corrosão (Base) e com tendência à corrosão moderada (Meio).

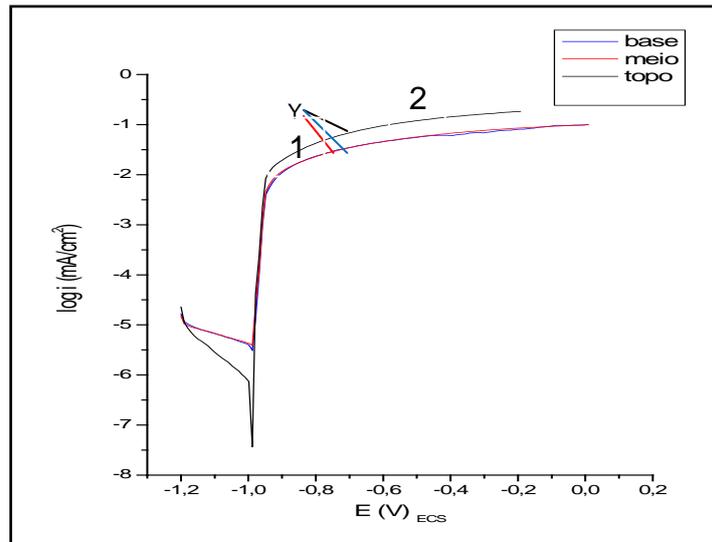
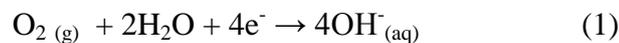


Figura 5 - Curvas de polarização, com varredura de 10 mV, em solução de NaCl 0,6 mol/L (as densidades de corrente são apresentadas em escala logarítmica)

Considerando que a corrosão do Zamac 5 assemelha-se ao processo desenvolvido pelo zinco (6), muitos trabalhos têm mostrado que o comportamento da corrosão do zinco em eletrólito de NaCl desenvolve-se em duas reações parciais (7, 14). Essas equações, de redução e de oxidação, são descritas nos itens a seguir e ocorrem simultaneamente.

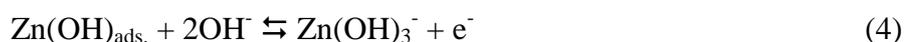
- a) Reação catódica, correspondente à redução do oxigênio e que leva a um incremento de pH:



- b) Reação anódica, que envolve a dissolução do zinco e perda de massa da matriz metálica:



No caso do zinco, segundo Abd El Aal (8), há a formação de um filme passivo duplo, supostamente formado por óxido de zinco e hidróxido de zinco. Contudo, há um mecanismo eletroquímico complexo por trás dessa simplificação, onde inúmeras reações levam à formação de íons que se combinam entre si e com os íons do próprio eletrólito (8,9). O crescimento da camada passiva passa por etapas intermediárias, consideradas pseudo-passivas (7), conforme as reações apresentadas por Abd El Aal (8):





Em seu estudo, Mouanga (9) comenta que, em eletrólitos de NaCl, forma-se uma camada passiva na superfície do eletrodo de zinco, composta por óxido de zinco (ZnO), hidróxido de zinco (Zn(OH)₂) e um complexo de hidróxi-cloreto de zinco (Zn₅(OH)₈Cl₂•2H₂O). A morfologia da camada de óxido que cresce nessas condições não é compacta mostrando-se porosa, além de frágil. Por essas características, essa formação não é semi-passiva. As curvas desenvolvidas nos ensaios de polarização da região de Base, Meio e Topo sugerem que seu comportamento é similar ao descrito na literatura. Inclusive, observa-se a presença de Cl no EDS apresentado na figura 12, o que é característico da camada pseudo-passiva.

De acordo com a figura 5, as curvas anódicas para as três regiões analisadas mostram regiões distintas; uma do potencial de corrosão (E_{corr}) até o ponto 1, onde o principal mecanismo envolvido é o de dissolução do metal, juntamente com uma evidenciada polarização por concentração (13). Do ponto 1 até o ponto 2, a dissolução continua a ocorrer, porém já inicia a formação de uma camada de produto de corrosão sobre a superfície; por fim, a partir do ponto 2, a curva mostra o aumento do potencial associado a uma estabilidade da densidade de corrente, chegando à corrente limite. Observa-se por este comportamento que fica evidente que a camada formada não é totalmente passiva, e sim pseudo-passiva (9). No primeiro caso, se a camada fosse passiva, se verificaria o decaimento da densidade de corrente, o que não ocorre, e corrobora a hipótese da formação do hidróxi-cloreto de zinco. As curvas obtidas também sugerem que a liga é muito suscetível à corrosão por pite (13).

Além disso, observa-se um aumento abrupto da corrente, logo no início da curva anódica, o que também indica dissolução localizada da liga, provavelmente como pite. Parece que na amostra de topo, essa dissolução é mais intensa que nas demais amostras, pois ela desenvolve pico maior de densidade de corrente de E_{corr} até o ponto onde a corrente começa a estabilizar. Outra diferença significativa está no fato da corrente limite desenvolvida pelo Topo ser superior ao Meio e à Base; essas discrepâncias podem estar associadas aos defeitos da matriz metálica de cada região.

A literatura mostra que os potenciais de início da curva anódica para o zinco puro com estrutura refinada, como esperada para injeção sob pressão, é aproximadamente -1,4 V (E_{ECS}) (14) para sistemas com NaCl 0,6 mol/L como eletrólito, desenvolvendo correntes de corrosão de 11,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (7, 10,14). Os potenciais de corrosão obtidos experimentalmente são próximos aos encontrados por Osório (11,12) em seu estudo eletroquímico com zinco puro ($E_{ECS} = -1,06$ V).

Como as curvas de polarização apresentaram aumento abrupto da corrente, as curvas foram refeitas e interrompidas antes da passivação, a fim de verificar o início da corrosão. As figuras 6, 8 e 9 mostram as regiões de Base, Meio e Topo analisadas em microscopia eletrônica de varredura, no início da corrosão, retiradas do ensaio de polarização no ponto Y das curvas anódicas mostrado na figura 5. As microscopias mostram a diferença da matriz metálica entre cada uma das regiões.

A figura 6 mostra a região de Base, que não apresentou tendência à corrosão em névoa salina. Observa-se uma matriz homogênea e com poucos defeitos de porosidade. As porosidades nessa região tem em média $0,4\mu\text{m}$ de diâmetro, como mostra a figura 7. Estrutura semelhante foi obtida por Osório (12) para zinco puro.

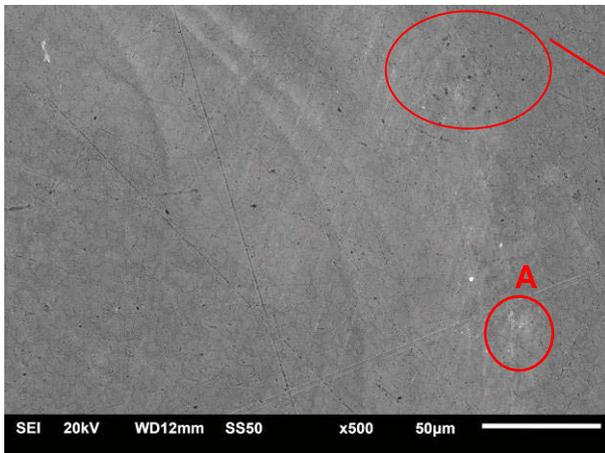


Figura 6 - Micrografia da região de Base

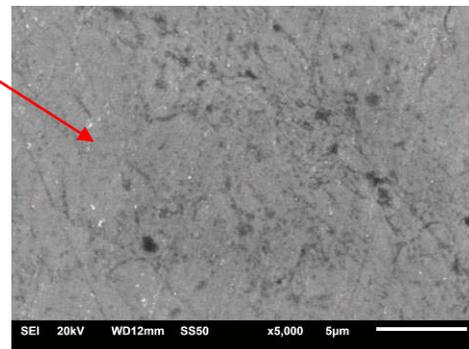


Figura 7 - Detalhe da região de Base

Pequenas regiões como as evidenciadas pelo ponto A na figura 6, de aparência esbranquiçada, denotam a presença do início do produto de corrosão na região de Base. Porém essas regiões são pouco significativas frente ao restante da matriz metálica.

A figura 8 mostra a micrografia da região de Meio. A região, que apresentou uma tendência moderada à corrosão em névoa salina, mostra uma matriz com mais defeitos que a Base, e onde se verifica também a formação da camada passiva dos produtos de corrosão da liga (ponto A).

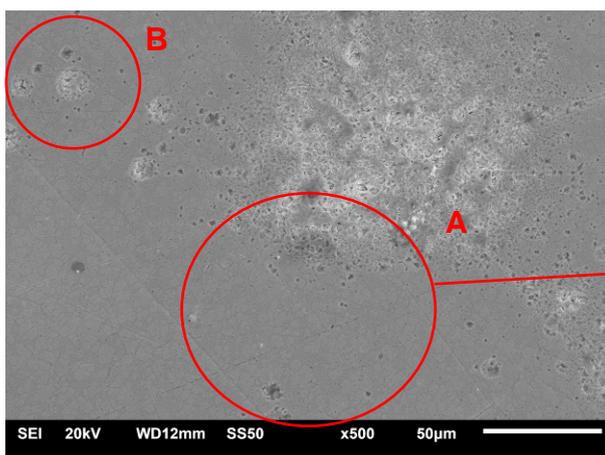


Figura 8 - Micrografia da região de Meio

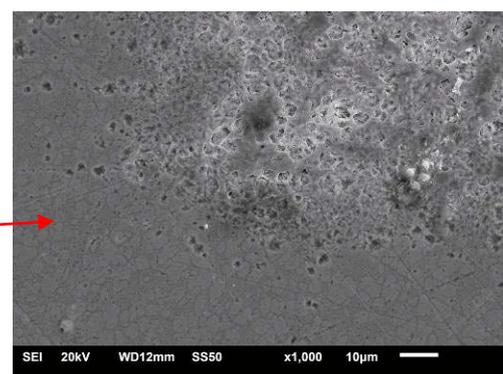


Figura 8 - Detalhe da região de Meio

Os defeitos de porosidades são maiores nessa região, tendo em média $2,5\mu\text{m}$, como detalha a figura 9, embora não estejam uniformemente distribuídos na matriz metálica. Evidencia-se

que a corrosão inicia pelos defeitos, como mostrado pelo ponto B na figura 8, conforme também verificou Osório (12) em seu estudo.

A micrografia da figura 10 mostra a região de Topo. Essa região, que apresentou forte tendência à corrosão em névoa salina possui uma quantidade maior de porosidades comparativamente às outras amostras.

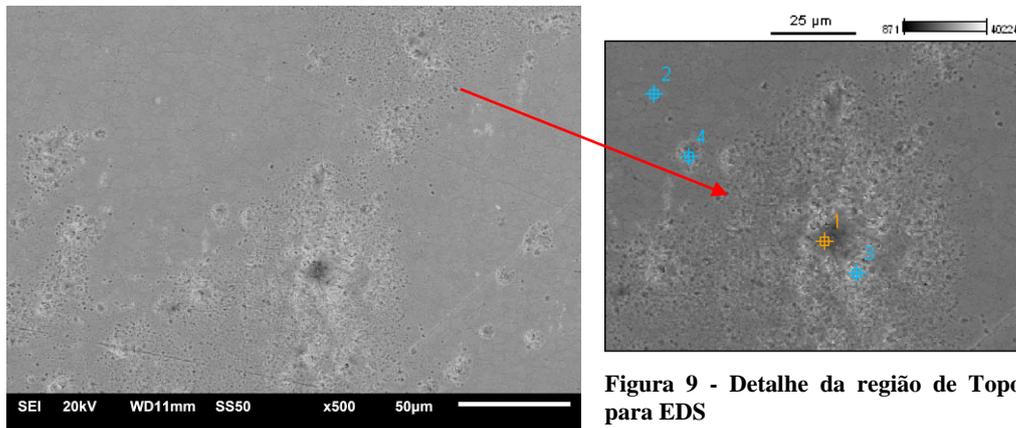


Figura 10 - Micrografia da região de Topo

As áreas de nucleação dos produtos de corrosão estão dispersas de forma aleatória na matriz metálica, o que colabora para uma maior velocidade de formação da camada passiva. Resultados semelhantes foram obtidos por Mouanga (9), ao estudar a formação da camada passiva em zinco puro com eletrólito de NaCl.

A figura 12 mostra os resultados de EDS para a região de Topo, em pontos com e sem presença de produtos de corrosão.

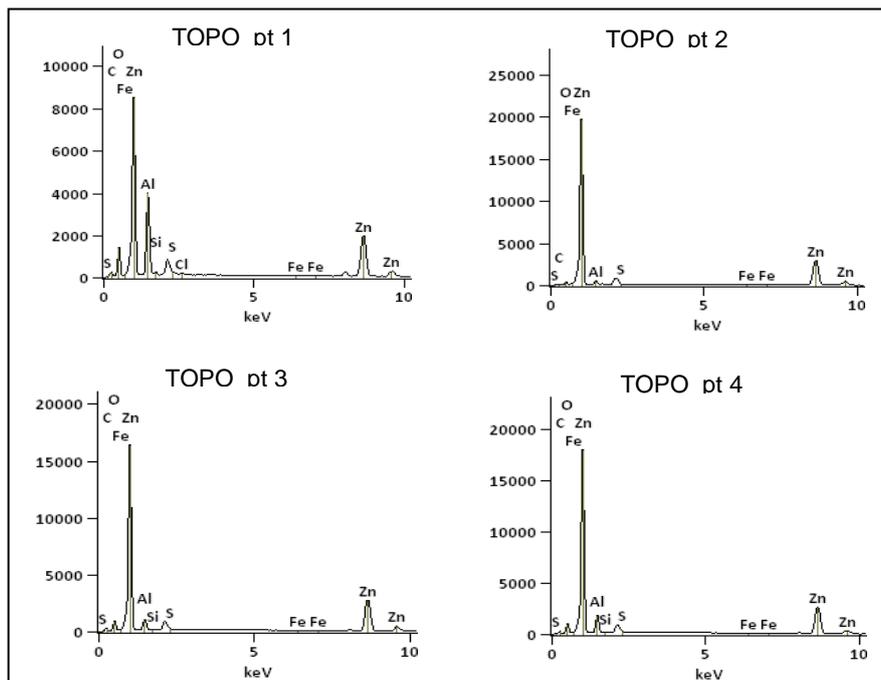


Figura 10 - Resultados de EDS para os pontos demarcados na figura 11

O ponto 2, região da amostra de Topo em que não há indício de formação de produtos de corrosão, mostra um espectro de EDS cujo pico significativo é o do zinco, mostrando uma presença pequena de alumínio. Esse resultado é esperado justamente pela formação da liga de Zamac. Já os pontos 1, 3 e 4 apresentam presença de cloretos, com picos de zinco e alumínio o que denota a formação de produtos de corrosão. A presença desses elementos pode ser uma evidência da presença do hidróxi-cloreto de zinco ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$). Os demais elementos (Si, Fe, S) são provavelmente contaminantes, não sendo significativos para a análise.

Conclusões

A análise dos resultados experimentais em amostras de Zamac 5 injetado sob pressão permite que as seguintes conclusões sejam apresentadas:

- (1) por meio dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura, foi possível verificar que a presença de defeitos de solidificação (porosidades) não é uniforme por toda a geometria de peças injetadas em Zamac 5 sob pressão;
- (2) a presença desses defeitos influencia na resistência à corrosão por exposição à névoa salina da liga, conforme verificado através dos ensaios de corrosão acelerada com o método descrito na ABNT NBR 8094:1983;
- (3) através dos ensaios de curva de polarização verificou-se que a presença de defeitos influencia de forma sutil nas propriedades eletroquímicas da liga; desenvolvendo uma densidade de corrente limite maior na região do Topo.

Referências bibliográficas

- (1) MASOUMI, M.; H.U., Henry. Influence of applied pressure on microstructure and tensile properties of magnesium Mg-Al-Ca alloy. **Materials Science And Engineering A**, Canada, n. , p.3589-3593, abr. 2011.
- (2) FAN, C.H. *et al.* Effects of the casting temperature on microstructure and mechanical properties of the squeeze cast Al-Zn-Mg-Cu alloy. **Journal of Alloys And Compounds**, China, n. 5042010, p.L42-L45, 01 jun. 2010.
- (3) RUN-XIA, Li *et al.* 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.
- (4) METALS HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Editora ASM. Vol.2.
- (5) PENHA JR, F. Engenheiro. **Apresentação sobre ligas de zinco para fundição**. São Paulo: Grupo Votorantim, 2008.
- (6) PANNONI, F.D. (São Paulo). **Princípios da Galvanização à Fogo**. Disponível em: <www.ztecmetais.com.br>. Acesso em: 01 maio 2011.
- (7) MOUANGA, M.; BERÇOT. P.; Comparision of corrosion behavior of zinc in NaCl and NaOH solutions; Part II: Electrochemical analyses. **Corrosion Science**; France; n. 52, p.3993-4000, 2010.
- (8) Abd El Aal, E.E. On the pitting corrosion currents of zinc by chloride anions. **Corrosion Science**. Egypt, n. 46, p.37-49, 2003.

-
- (9) MOUANGA, M.; BERÇOT, P.; RAUCH, J. Y.. Comparison of corrosion behavior of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization. **Corrosion Science**, Besaçon Cedex, n. 52, p.3984-3992, 11 ago. 2010.
- (10) GHOMASHCHI, M.R.; VIKHROV, A.. Squeeze casting: an overview. **Journal of Materials Processing Technology**, The Levels, v. 101, n. , p.1-9, 2000.
- (11) OSÓRIO, W. R. *et al.* Efeito da Macro e Micromorfologia Estruturais na Resistência à Corrosão de Amostras de Zn Puro e da Liga Zn-4%Al. **Revista Materia**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 3, p.428-436, 2005. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10663>>. Acesso em: 29 jul. 2011.
- (12) OSÓRIO, W. R. EFEITO DAS DIFERENTES MORFOLOGIAS ESTRUTURAS E TAMANHO. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6., 2002, Salvador. COTEQ. Salvador: Coteq, 2002. p. 1 - 12.
- (13) GENTIL, Vicente. Corrosão. 3. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 1996. 345 p.
- (14) MANOV, S.; LAMAZOUÉRE, A.M.; ARIÉS, L. Electrochemical study of the corrosion behavior of zinc treated with a new organic chelating inhibitor. **Corrosion Science**. France, n.42, p.1235-1248, 2000.