

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

## LEGENDA:

### Influência de diferentes tratamentos de superfície em ligas de zinco para uso em metais sanitários na resistência a corrosão

Marielen Longhi<sup>a</sup>, Suzan Arnold<sup>b</sup>, Patrícia Marcolin<sup>c</sup>, Lucas Zini<sup>d</sup>, Sandra Kunst<sup>e</sup>, Claudia Oliveira<sup>f</sup>

## 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.

## 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,

<sup>a</sup> Pós-graduada, Engenheira Química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>b</sup> Engenheira Industrial Química – Universidade FEEVALE

<sup>c</sup> Engenheira Química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>d</sup> Graduando em Engenharia Química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>e</sup> Doutora, Engenheira Industrial Química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>f</sup> Doutora, Engenheira Metalúrgica – Universidade FEEVALE

as amostras tratadas com níquel e cromo demonstraram o melhor desempenho frente a resistência a corrosão.

**Palavras chaves:** Zamac, metais sanitários, corrosão.

## **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 (1-4).

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 (5-7).

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 (8).

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 (1,2,6,7). 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.

## **Metodologia**

---

Como corpo de prova foi utilizado o metal sanitário C-40 (Zamac 5), fundido entre 400 °C - 430°C e, em seguida, injetados no molde sob pressão. Para retirar possíveis contaminantes e impurezas da superfície da peça, a mesma foi submetida a etapa de solubilização por desengraxe com vapor, utilizando o solvente tricloroetileno. E ainda, para garantir que o revestimento não apresente falhas, foram realizados processos químicos antes da eletrodeposição, conforme Tabela 1.

**Tabela 1 - Desengraxes utilizados na peça C-40.**

Processo	Produtos utilizados	Tempo	T
Desengraxe químico	Tensoativos, emulsificantes e dispersantes	2 min	50°C
Desengraxe com ultrasom	Composto salino contendo uma combinação de tensoativos	1 min	50°C
Banho eletrolítico alcalino com reversão anódica e catódica		anódica -5 segundos catódica -15 segundos	35°C

Logo após os processos químicos de desengraxe, foi realizada a eletrodeposição no substrato, a fim de garantir o seu melhor desempenho frente à corrosão e o acabamento estético. Para a proteção do zamac 5, foram utilizados os banhos apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Banhos utilizados na peça C-40 e nos substratos de Zamac.**

Banhos	Ânodo	Densidade da corrente	Duração do banho (min)	T (°C)	Agitação	Eletrólitos
Cobre alcalino	Cobre Fosforizado	2,5 A/dm <sup>2</sup>	25	40	Sim	60g/L CuCN
						14g/L KCN
						Aditivos
Cobre ácido	Cobre Fosforizado	3,5 A/dm <sup>2</sup>	25	40	Não	224g/L CuSO <sub>4</sub>
						56g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
						100mg/L Cl <sup>-</sup>
						Aditivos
Níquel	Níquel	5 A/dm <sup>2</sup>	25	58	Sim	250g/L NiSO <sub>4</sub>
						80g/L NiCl <sub>2</sub>
						45g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
						Aditivos
Cromo	Chumbo	1,2 A/dm <sup>2</sup>	1	48	Não	250g/L CrO <sub>3</sub>
						0,8g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
						Aditivos

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.

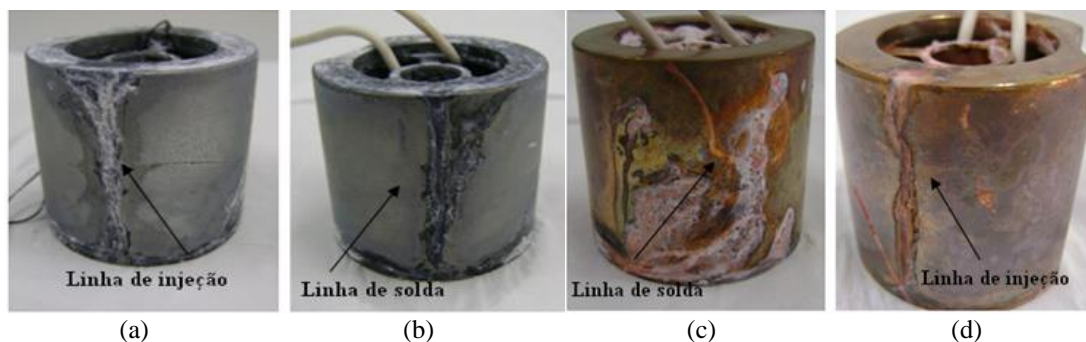
Nessa etapa, foi aplicada uma determinada corrente na peça a ser protegida (cátodo), que faz com que ocorra a deposição de um revestimento protetor na superfície da peça. Para as

análises de corrosão, foi utilizado o ensaio de névoa salina, seguindo as normas NBR 10283:2008 e NBR 8094. A análise metalográfica, realizadas nas peças após a injeção, foi realizado pelo microscópio metalográfico da marca Olympus, com luz polarizada, onde o ataque químico das amostras foi realizado com o reagente Nital 5%, durante alguns segundos e, em seguida, foram enxaguadas em água corrente, seguida de álcool e secas em ar frio. A microdureza foi avaliada por indentações 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 endentações. A resistência à corrosão foi avaliada pelo método de extrapolação de Tafel, utilizando-se o teste de polarização. Os testes de corrosão foram conduzidos em solução aquosa de 0,6M NaCl, em temperatura ambiente, usando um Potenciostato da marca Autolab - PGSTAT 302

## RESULTADOS

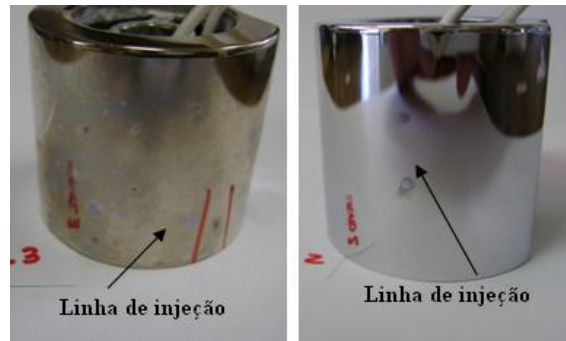
### Ensaio Acelerados de Corrosão

Após as 72 h 19 min de ensaio, para as peças A, B, C, e D, representadas na Figura 1, foi observado que os substratos A e B apresentaram corrosão branca uniforme sobre as extremidades e sobre a linha de injeção e de solda. A peça C exibiu focos de corrosão branca com aspecto rugoso na extremidade inferior e pites na lateral da peça. Na peça D foi visualizada a presença de 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.



**Figura 1 - Peças do metal C-40 após a primeira avaliação em 72 h 19 min. (A) amostra com pré-tratamento mecânico, (B) amostra com pré-tratamento químico, (C) amostra com banho de cobre alcalino, (D) amostra com banho cobre ácido**

Em 95 horas, as peças A, B, C e D apresentaram corrosão generalizada. 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. Nas peças E e F foi observado o aumento na incidência de pites e corrosão branca na extremidade inferior. Isso pode ocorrer 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 2 pode ser verificada a corrosão apresentada nas peças.

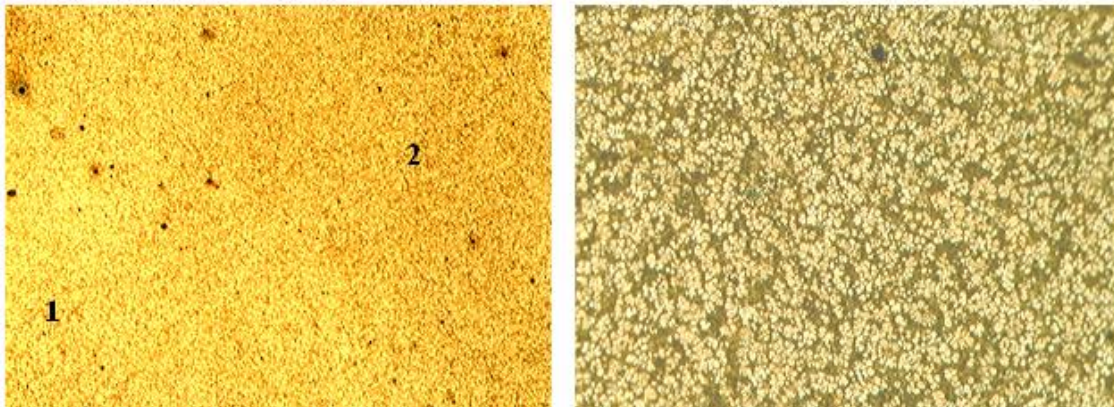


**Figura 2 - Metal sanitário C-40 após a 4ª avaliação. (E) peça após banho de níquel, (F) peça após banho de cromo**

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 conseqüentemente geram o aprisionamento de bolhas de ar, que não tiveram tempo suficiente para sair pelos canais de ventilação (9, 10). 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 (11-13).

### Análise Metalográfica

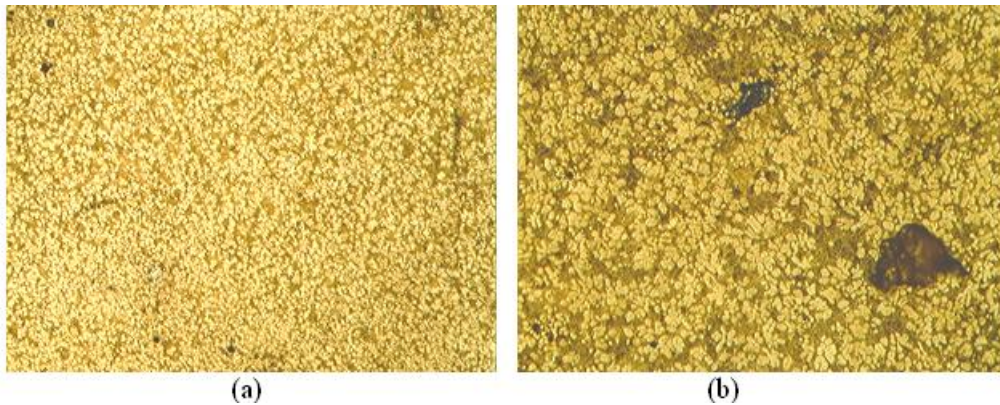
A Figura 3 apresenta a micrografia obtida para a peça identificada como G, a qual não apresentou problemas de corrosão no ensaio de névoa salina.



**Figura 3 - 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).**

Como pode ser observada na Figura 3, a amostra apresenta a microestrutura distribuída uniformemente, da fase  $\beta$  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 (14-16).

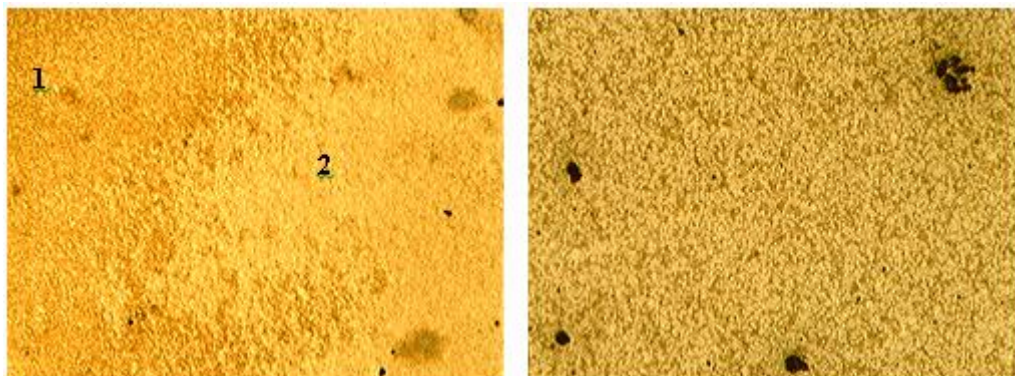
A Figura 4 mostra a micrografia obtida para a peça H, retirada próxima à linha de solda, para os aumentos de 50 e 200X.



**Figura 4 - Imagem do microscópio óptico mostrando a microestrutura da amostra H (retirada próxima a linha de solda) nos aumentos 50X (a) e 200X (b).**

Por meio da Figura 4, 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 (16).

A Figura 5 mostra a micrografia obtida para a peça I, retirada próxima à região da linha de injeção, a qual teve problemas de corrosão.



**Figura 5 - Imagem do microscópio óptico mostrando a microestrutura da amostra I (retirada próxima à linha de injeção) nos aumentos 50X (a) e 200X (b).**

Como pode ser notado na Figura 5 (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 3, esperava-se que a microestrutura formada fosse constituída de fase  $\beta$  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 (14-16).

**Tabela 3 - 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.

Provavelmente, a diferença de microestrutura na amostra deve-se à diferença de temperatura de solidificação ao longo da peça, o que pode ter levado à ocorrência de segregação (17).

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 (09, 10).

### Ensaio de microdureza

A microdureza realizada nas amostras G, H e I, estão apresentadas na Tabela 4.

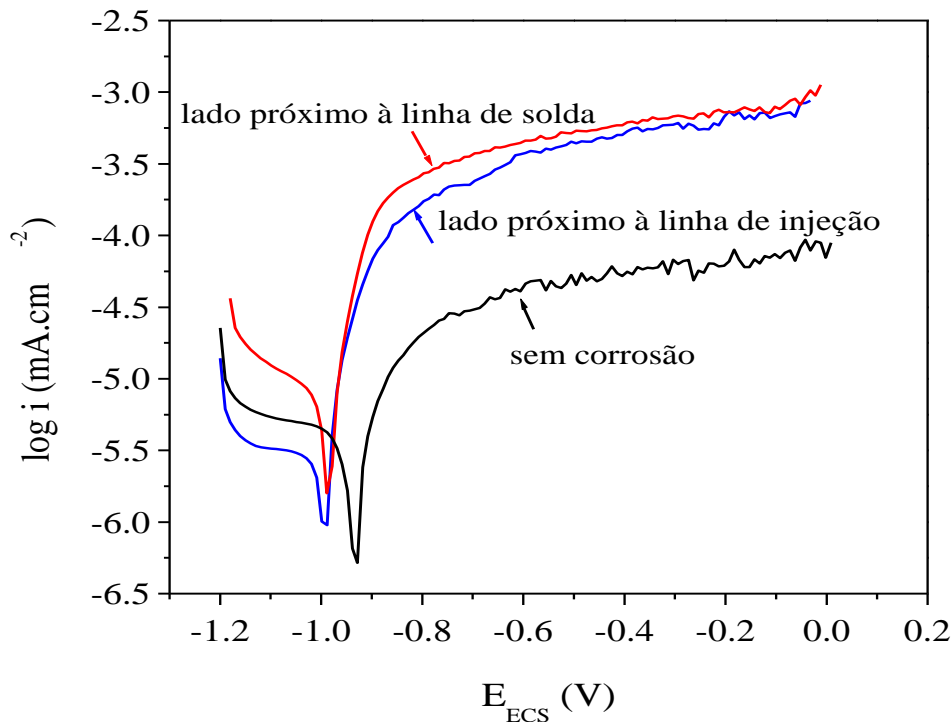
**Tabela 4: Ensaio de microdureza realizado nas amostras G (retirada do lado onde não apresentou problemas de corrosão), H (retirada próxima à linha de solda) e I (retirada próxima à linha de injeção)**

Amostra	Dureza Vickers					Média
G	112	109	112	-	-	111
	109	112	110	-	-	110.33
H	121	116	119	116	122	118.8
I	120	128	125	129	135	127.4

Verifica-se que na amostra G, a dureza medida na peça na localidade onde não houve 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. Essa variação de concentração pode ser um dos fatores que conduz o processo de corrosão (15).

### Polarização

A figura 3.7 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 6 – 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.**

No entanto, para melhor entendimento da Figura 6, é necessário observar os valores simulados das amostras, conforme o Tabela.

**Tabela 5 - Valores simulados da curva de polarização (Figura 3.7) de amostras de zamac submetidas ao processo de eletrodeposição convencional da Empresa X até o revestimento de cromo.**

Amostra	Identificação	E (V)	I (mA/dm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão (mm/ano)
Local sem corrosão	G	-0,951	4,304e-6	3,88e-2
Próximo à linha de solda	H	-0,984	6,792e-6	5,347e-2
Próximo à linha de injeção	I	-1,001	2,865e-6	2,256e-2

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, a maior taxa de corrosão ocorreu para as amostras próximas 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. Nesse caso, o mais indicado seria realizar os testes eletroquímicos em amostras sem tratamento superficial, a fim de verificar a influência do acabamento superficial na resistência à corrosão.

## CONCLUSÃO

---

O processo de injeção influencia no acabamento superficial da peça a ser eletrodepositada. Peças com alta velocidade de injeção podem apresentar porosidades devido ao intenso turbilhonamento do metal na matriz.

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 temperatura de solidificação ao longo da peça provoca diferença na microestrutura da liga levando à ocorrência de segregação do metal. 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.

## BIBLIOGRAFIA

---

- (1) BERTUOL, D. A. **Caracterização e utilização do resíduo sólido gerado no acabamento de peças de zamac como matéria-prima para a obtenção de materiais cerâmicos**. 2003. Dissertação (Mestrado) em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, 2003.
- (2) BOS, A. Processo de cromação de zamac: discussão, inovações, tendências e otimização o processo. **Tratamento de Superfície**. São Paulo, ano XXXII, v. 180, p.28-37, 2013.
- (3) ROSINDALE, I.; DAVEY, K. Steady state thermal model for the hot chamber injection system in the pressure die casting process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 82, p. 27-45, 1998.
- (4) 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.
- (5) 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
- (6) OSÓRIO, W. R.; FREIRE, C. M.; GARCIA, A. The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn–Al alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 397. p. 179-191. 2005
- (7) OSÓRIO, W. R.; FREIRE, C. M.; GARCIA, A. Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn–Al castings, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 144. p. 703-709. 2003.
- (8) DAS, S. K.; BHATTACHARYA, D. K. Corrosion failure of Zn-Al detonator housing. **Engineering Failure Analysis**, v. 10, p. 639-643, 2003.

- 
- (9) FUHR, L. T.; OLIVEIRA, C. T.; VECCHIA, F. D.; LUDWIG, G. A.; LUCAS, N. F. Microstructure influence on corrosion resistance of commercial zamak 5 for industrial applications. In: X Encontro. **X Encontro da SBPMat**, Gramado - RS, 2011.
  - (10) COSTA, E. M.; COSTA, C. E.; VECCHIA, F. D.; RICK, C.; SCHERER, M.; SANTOS, C. A.; DEDAVIDA, B. A. Study of the influence of copper and magnesium additions on the microstructure formation of Zn–Al hypoeutectic alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, p. 89-99, 2000.
  - (11) METALS HANDBOOK. **Metallography and Microstructures**. Editora ASM. v. 9.
  - (12) 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.
  - (13) PRASAD, B.K. Wear response of zinc-based alloy containing silicon as influenced by material microstructure and test conditions. **Materials Science and Engineering A**, v. 367, p. 63-73, 2003.
  - (14) PENNEY, D. J.; SULLIVAN, J. H.; WORSLEY, D. A. Investigation into the effects of metallic coating thickness on the corrosion properties of Zn–Al alloy galvanising coatings. **Corrosion Science**, v. 49, p. 1321-1339, 2007.
  - (15) 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.
  - (16) 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.
  - (17) 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.