
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Avaliação das camadas de cobre e níquel eletrodepositadas sobre o zamac

Luciana Valandro^a, Carolina Dias da Costa^b,
Sandra Raquel Kunst^c, Cláudia Trindade Oliveira^d

Abstract

The alkaline copper layer provides zamac protection for subsequent chemical processes, while the acidic copper layer imparts leveling and the nickel layer imparts luster and protection to the part. In this sense, this work has the objective of evaluating the influence of the parameters of the electrodeposition process of copper and nickel layers on the resistance to the corrosion of zamac 5. For this, copper layers were electrodeposited in zamac samples, applying 2V by 30 minutes and 1V for 5 minutes + 2V for 40 minutes. On top of these deposits, layers of acid copper were electrodeposited with 2V application for 30 minutes. Finally, on the copper layers were electrodeposited layers of nickel with application of 4V for 8 minutes and 4V for 20 minutes. Zamac without and with coatings was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), and for the corrosive performance by electrochemical tests (polarization). The results showed that the voltage difference applied in the electrodeposition (1V and 2V) and the increase of time (5min and 40min) allowed to obtain a more homogeneous and uniform alkaline copper layer and consequently more corrosion resistant zamac in relation to the alkaline copper layer with voltage and constant time (2V for 30 min.).

Keywords: corrosion; electrodeposition; zamac; copper; crystals; porosity;

Resumo

A camada de cobre alcalino confere proteção ao zamac para os processos químicos posteriores, enquanto a camada de cobre ácido confere nivelamento e a camada de níquel confere brilho e proteção à peça. Neste sentido, esse trabalho tem por objetivo avaliar a influência dos parâmetros do processo de eletrodeposição de camadas de cobre e níquel na resistência à corrosão do zamac 5. Para tanto, camadas de cobre foram eletrodepositadas em amostras de zamac, com aplicação de 2V por 30 minutos e de 1V por 5 minutos + 2V por 40 minutos. Em cima desses depósitos, camadas de cobre ácido foram eletrodepositadas com aplicação de 2V por 30 minutos. Por último, sobre as camadas de cobre foram eletrodepositadas camadas de níquel com aplicação de 4V por 8 minutos e 4V por 20 minutos. O zamac sem e com revestimentos foi avaliado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e quanto ao desempenho corrosivo por testes eletroquímicos (polarização). Os resultados mostraram que a diferença de tensão aplicada na eletrodeposição (1V e 2V) e o aumento de tempo (5min. e 40 min.), possibilitaram a obtenção de uma camada de cobre alcalino mais homogênea e uniforme e consequentemente mais resistente à corrosão do zamac em relação à camada de cobre alcalino com voltagem e tempo constante (2V por 30 min.).

Palavras-chave: corrosão; eletrodeposição; zamac; cobre; cristais; porosidade;

^a Engenheiro Químico – Universidade Feevale

^b Acadêmico do curso de Engenharia Química - Universidade Feevale

^c Dr. - Universidade Feevale

^d Prof. Dr. - Universidade Feevale

Introdução

No ramo de acessórios para moda tais como fivelas e enfeites para bolsas, calçados e vestuário em geral, a principal matéria prima é o zamac, injetado sob pressão. Essa liga de metais, não-ferrosa, composta por zinco (Zn), Alumínio (Al), magnésio (Mg) e cobre (Cu), resultando no nome ZAMAC, destaca-se entre as outras devido as suas excelentes propriedades físico-químicas e mecânicas, permitindo um ótimo acabamento nas peças produzidas, sendo otimizado com o posterior tratamento superficial por eletrodeposição de metais (1,2).

O seu baixo ponto de fusão e boa fluidez geram um ganho muito grande para o custo benefício em relação às outras ligas, facilitando o processo de fabricação de peças mais complexas e com pouca espessura. Devido a isso o zamac confere uma vida útil maior para os moldes, ferramentas e equipamentos utilizados durante o seu processamento, podendo ser reutilizado inúmeras vezes e produzindo maior quantidade de peças com o mesmo molde (3).

Criada nos Estados Unidos, no início do século passado, a liga de zamac vem sendo amplamente utilizada em vários setores da galvanoplastia, com diferentes formulações para satisfazer as necessidades específicas de cada empresa (4).

Entretanto, o zamac não atende todas as normas quando referente à resistência a corrosão, mesmo com o tratamento superficial, devido à porosidade existente em sua estrutura, provenientes dos defeitos na injeção sob pressão. Mas a identificação desses defeitos traz benefícios para as devidas melhorias que devem ser efetuadas no processo de fundição dessas ligas. Assim as peças, após injetadas, passam por processos de pré-tratamento para limpeza seguidas de eletrodeposição de camadas de cobre alcalino, cobre ácido e níquel. Estas camadas, cada uma com a sua finalidade, aumentam à resistência do zamac quanto à corrosão e conferem a ele aparência metálica e brilhosa e um acabamento superficial homogêneo para ser fornecido para seus clientes (5,6).

Nos tempos atuais o mercado de trabalho está cada vez mais competitivo, surgindo a necessidade de aprimorar seus processos, dando uma garantia de seus produtos para os clientes. Com isso, neste trabalho será avaliada a influência das camadas eletrodepositadas no zamac com respeito à resistência à corrosão de peças. Espera-se assim, por meio dos resultados obtidos, melhorar o processo de eletrodeposição de zamac e buscar novas alternativas de trabalho.

Metodologia

Nesta parte do trabalho serão detalhados os materiais e os métodos que foram utilizados para confecção das amostras e também as análises das microestruturas e os testes de resistência à corrosão.

As peças de zamac foram confeccionadas e receberam o tratamento superficial em uma empresa do ramo metalúrgico voltado para o setor de moda, situada na região do Vale do Rio dos Sinos, Rio Grande do Sul. Depois as peças foram avaliadas quanto a sua microestrutura e morfologia (MEV) e quanto a resistência a corrosão, no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale.

A Figura 1 mostra o fluxograma das atividades desenvolvidas neste trabalho, que vão desde a injeção das peças até os testes finais realizados nas amostras.

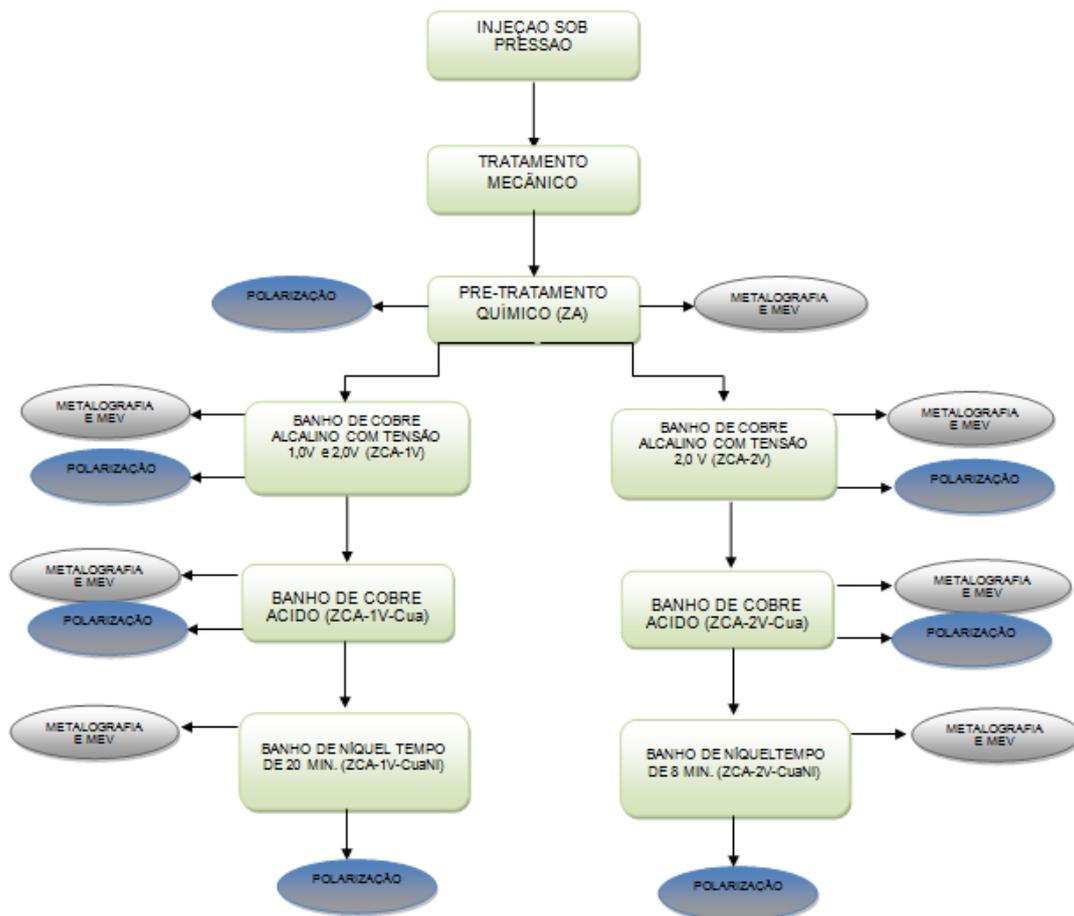


Figura 1 – Fluxograma das atividades do trabalho.

Preparação das amostras

As amostras para análise deste trabalho foram injetadas sob pressão e receberam o tratamento superficial com tratamento de superfície de peças em zamac. Foram injetadas sob pressão 8 peças, para elaboração deste do trabalho. A tabela 1 mostra a nomenclatura e o tratamento utilizados para cada tipo de amostra.

Tabela 1 – Identificação das amostras.

Amostra	Tratamento
ZP	Zamac polido
ZA	Zamac ativado
ZCA-2V	Zamac com camada de cobre alcalino com tensão de 2,0 V e tempo de 30 min.
ZCA-1V	Zamac com camada de cobre alcalino com tensão nos primeiros 5 minutos de 1,0 V e depois 40 minutos restantes com tensão de 2,0 V.
ZCA-2V-Cua	Zamac c/ camada de cobre alcalino conforme amostra “ZCA-2V” seguido de eletrodeposição de mais uma camada de cobre ácido c/ tensão de 2V a 30min.
ZCA-1V-Cua	Zamac eletrodepositado c/ camada de cobre alcalino conforme amostra “ZCA-1V” seguido de eletrodeposição de mais uma camada de cobre ácido c/ tensão

de 2V a 30 min.

ZCA-2V-Cua-Ni	Conforme amostra “ZCA-2V-Cua” seguido de eletrodeposição de mais uma camada de níquel com tempo de 8 minutos.
ZCA-1V-Cua-Ni	Conforme amostra “ZCA-1V-Cua” seguido de eletrodeposição de mais uma camada de níquel com tempo de 20 minutos.

Injeção sob pressão

A injeção sob pressão das peças em zamac foi realizada em uma injetora modelo DC 88 da marca L.K Machinery CO. LTD., com capacidade de 88 toneladas. A matéria prima utilizada para confecção das peças em zamac foram barras de zamac 5, fornecidas pela empresa Minam. Primeiramente o zamac 5 foi fundido numa temperatura média de 380°C, sendo derramado na cavidade de um molde de aço com o formato desejado. Depois de fundido o metal solidificou, assumindo o formato ideal, através da pressão exercida pela injetora no molde. A Figura 2 ilustra uma injetora sob pressão e seu molde. Conforme a figura observa-se a matriz das peças deste trabalho, na injetora sob pressão.



Figura 2 – Matriz da injetora sob pressão.

Tratamento mecânico

Após injetadas, as peças receberam tratamento mecânico, em que primeiramente são retirados os “galhos”, industrialmente chamado como processo de “desgalhamento”, que são os canais de injeção necessários para o preenchimento do molde. Após injeção, foram removidos os galhos da peça e também as rebarbas e conseqüentemente separadas umas das outras. As peças foram então lixadas, para melhor acabamento superficial, e logo após seguiram para o processo de vibroacabamento, em que com a ajuda de *Chips* (abrasivos a base de formaldeído) e um tambor vibratório, foram removidas rebarbas geradas e outras possíveis sujeiras provenientes do processo de injeção. Após vibradas, as peças receberam o polimento. Este, por sua vez, tem como objetivo dar uma uniformidade maior para a superfície metálica.

Pré-tratamento químico

Depois de realizada a limpeza mecânica nas peças, foi feita a limpeza química. Ao chegarem nessa etapa, as peças encontram-se sujas devido aos processos anteriores. Essas sujeiras podem ser óleos, graxas, desmoldantes ou outro material sólido. Por isso antes de qualquer processo eletrolítico metálico é muito importante o desengraxe e limpeza da peça. Este serve para retirar qualquer sujeira que possa prejudicar o depósito metálico. Esse processo é um dos mais importantes, pois garante a eficiência do depósito metálico. A empresa em que foi

realizado esse trabalho possui dois tipos de desengraxe, o químico e o eletrolítico. Primeiramente as peças passaram pela limpeza no tratamento químico, que atua restritamente pela ação química, por compostos tensoativos fortemente alcalinos geralmente a base de soda cáustica. Em seguida as peças passaram pelo desengraxe eletrolítico, que age como uma escova química para remoção das sujidades. Deve-se ter cautela com o tempo que as peças ficam imersas nesse desengraxe. O tempo deve ser curto para evitar que os poros do zamac aumentem de tamanho, causando assim outros problemas como bolhas, por exemplo. Depois dessa etapa, as peças foram ativadas numa solução ácida (mistura de ácido sulfúrico com ácido clorídrico).

Nessa etapa após todo o tratamento mecânico e pré-tratamento químico, as amostras foram analisadas ao MEV e por meio de testes eletroquímicos. Após o processo de limpeza, as peças foram tratadas superficialmente.

Tratamento superficial

O tratamento superficial foi feito por meio do processo de eletrodeposição dos banhos de cobre alcalino, cobre ácido e níquel. Os banhos ficam em tanques de polipropileno, com volume de 2.400 litros de eletrólito. Os anodos e as peças (cátodos) ficam em contato com o barramento de cobre, que conduz a corrente elétrica para os mesmos através de um retificador. Todos os tanques da linha apresentam sistemas de exaustão.

Camada de cobre alcalino

O primeiro banho do processo da galvanoplastia é o cobre alcalino, que é responsável por dar uma camada protetora ao zamac para poder receber os banhos seguintes sem que o metal sofra ataque ácido. É a primeira camada e a mais importante para proteção do zamac, pois se esta camada não for eficiente, o zamac será atacado quimicamente. Portanto, nesse trabalho foram feitos dois testes diferenciados de eletrodeposição de camada de cobre. No primeiro teste, uma peça foi eletrodepositada com uma camada padrão, em condições industriais utilizadas na empresa X, com aplicação de uma tensão de 2.0 V durante um tempo de 30 minutos (amostra ZCA-2V). No segundo teste, outra peça foi eletrodepositada com tensão de 1V nos primeiros 5 minutos seguida de aplicação de 2V por 40 minutos (amostra ZCA-1V). O banho manteve-se nos 40°C. A Figura 3 mostra a peça com camada de cobre alcalino.



Figura 3 – Peça de zamac eletrodepositada com camada de cobre alcalino.

Após a eletrodeposição de cobre alcalino, as duas amostras obtidas nas diferentes condições de eletrodeposição, foram secas em estufas de secagem e analisadas quanto à microestrutura e morfologia ao MEV e por meio de testes eletroquímicos de corrosão.

Camada de cobre ácido

A segunda camada metálica eletrodepositada na peça foi a de cobre ácido, que é responsável pelo nivelamento das peças e tem por constituintes básicos o sulfato de cobre e o ácido sulfúrico. O acabamento final da peça depende desse banho para apresentar uma boa aparência. A tensão de trabalho utilizada foi de 2 V durante um período de 30 minutos tanto para amostra “ZCA-2V-Cua” como para amostra “ZCA-1V-Cua”. A temperatura foi mantida em 22°C. As duas amostras, após a eletrodeposição da camada do cobre ácido foram secas e encaminhadas para análise ao MEV e para testes eletroquímicos de corrosão.

Camada de níquel

Por último as peças receberam camada de níquel brilhante. Esta camada tem por finalidade, além de proteger o metal, conferir uma aparência decorativa e brilhante. A temperatura do eletrólito foi de 55°C. Foram feitas dois tipos de amostras com diferentes camadas de níquel. A tensão aplicada para eletrodeposição nas duas amostras foi a mesma, de 4V, com variação do tempo 8 minutos (ZCA-2V-Cua-Ni) e de 20 minutos (ZCA-1V-Cua-Ni). Pretende-se com isso aumentar a espessura da camada eletrodepositada. Em seguida as peças foram analisadas ao MEV, e por meio de testes eletroquímicos de corrosão.

Caracterização das amostras

A morfologia dos revestimentos foi avaliada com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram utilizados dois equipamentos para a caracterização: um microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran e outro microscópio JEOL 6060, ambos com sistema computacional de aquisição de imagens, disponível no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal e imagens para observação da espessura dos revestimentos. névoa salina foi realizado em triplicata.

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 0,85M 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 mV.s⁻¹.

Resultados e discussão

Análise morfológica das camadas eletrodepositadas

Para melhor visualização das imagens de topo, as figuras são mostradas em ampliações de 1000X (Figura 4), sendo que: a) ZP, b) ZA, c) ZCA-2V, d) ZCA-1V, e) ZCA-2V-Cua, f) ZCA-1V-Cua, g) ZCA-2V-Cua-Ni, h) ZCA-1V-Cua-Ni. A Figura 4-a mostra a morfologia da amostra de zamac somente polido. Observa-se que a amostra apresenta uma leve rugosidade com riscos oriundos do processo de polimento, o que já era esperado.

A Figura 4-b mostra a morfologia em vista de topo do zamac polido após o processo de ativação ácida. Observa-se que o processo de ativação ácida provoca um aumento de rugosidade superficial em comparação à amostra de zamac polido. Neste processo, as peças passam por desengraxe químico e eletrolítico e posteriormente são submetidas à decapagem ácida à base de ácido sulfúrico e clorídrico, o que explicaria o aumento de rugosidade superficial observada.

A Figura 4-c apresenta a micrografia em vista de topo da camada de cobre alcalino eletrodepositado com tensão de 2V durante um período de 30 minutos sobre o zamac após as etapas de polimento e ativação. Nesta amostra observa-se uma superfície ainda com riscos, porém com menor rugosidade que a amostra ativada (Figura 4-b), indicando a cobertura do depósito de cobre sobre o zamac.

A Figura 4-d apresenta a morfologia em vista de topo, da amostra com depósito de cobre alcalino em condições diferentes da amostra da Figura 4-c. Nesta amostra o cobre alcalino foi eletrodepositado sobre o zamac com aplicação de 1V nos primeiros 5 minutos e 2V durante 40 minutos. Observa-se uma morfologia aparentemente homogênea, menos irregular e mais rugosa em comparação à amostra da Figura 4-c. Segundo estudos feitos por SEKAR (7), com o aumento da densidade de corrente, a nucleação dos grãos do depósito sobre o metal ocorre de maneira mais rápida, originando grãos de tamanho pequeno e denso, promovendo a formação de núcleos preferencialmente à de cristais. Neste caso, a aplicação de 1V resultaria em uma cobertura inicial sobre o zamac com grãos grosseiros por 5min, seguida de uma cobertura de grãos mais finos (2V) por 40 min. Pode-se supor, que a cobertura inicial com grãos grosseiros apresentaria porosidades no depósito, as quais seriam cobertas com grãos mais finos, resultando em um depósito mais homogêneo. Somado a isso, deve-se considerar também o tempo de eletrodeposição, o que favorece a formação de um depósito com espessura maior.

A Figura 4-e mostra a vista de topo da camada de cobre ácido eletrodepositada com aplicação de 2V durante 30 minutos sobre uma camada de cobre alcalino (tensão de 2V durante um período de 30 minutos, conforme descrito na Figura 4-c). A morfologia da amostra apresenta irregularidades observadas como pequenos pontos brancos na superfície. Isto pode ser um indicativo da deposição irregular de cobre ácido em função da morfologia anterior de cobre alcalino, que também era irregular. A camada de cobre alcalino é aplicada para dar proteção ao zamac para posteriores ataques químicos (8), enquanto a camada de cobre ácido garante uma camada nivelada e com alto brilho (9). Neste caso, o cobre ácido parece ter nivelado a superfície e a partir disso, ter se depositado em pontos isolados na amostra, o que justificaria os pontos brancos observados.

A Figura 4-f apresenta a morfologia em vista de topo da camada de cobre ácido eletrodepositada com aplicação de 2V durante 30 minutos sobre uma camada de cobre alcalino (tensão de 1 V durante um período de 5 minutos seguida de 2 V por 40 minutos, conforme descrito na Figura 4-d). Esta amostra apresenta uma morfologia mais homogênea do que a amostra da Figura 4-e. Observa-se que a camada de cobre ácido parece ter se depositado de acordo com morfologia anterior da amostra de cobre alcalino, copiando a superfície da amostra da Figura 4-d.

A Figura 4-g apresenta a morfologia em vista de topo da camada de níquel eletrodepositada com tensão de 4V por 8 minutos sobre uma camada de cobre ácido (2V - 30 minutos) e cobre alcalino (2 V - 30 minutos). Observa-se que a morfologia da amostra está bastante homogênea, sem pontos de porosidade e rugosidade. O depósito de níquel serve para dar brilho e um visual bonito para a peça, além de aumentar as propriedades mecânicas da superfície (3).

A Figura 4-h apresenta a morfologia em vista de topo da camada de níquel eletrodepositada com aplicação de 4V por 20 minutos sobre cobre ácido (2V - 30 minutos) e sobre o cobre alcalino (1V - 5 minutos e 2V - 40 minutos). O aumento de tempo na eletrodeposição de níquel parece não ter favorecido o depósito da camada de níquel, pois a morfologia apresentou aspecto rugoso em comparação com a amostra da Figura 4-g. Segundo Ebrahimi e Ahmed (10), com o aumento da espessura da camada em função do tempo de eletrodeposição, ocorre o crescimento dos grãos de níquel, ocorrendo então a queda na eficiência da deposição e o aumento de hidrogênio na interface da peça (cátodo), o que justificaria a rugosidade apresentada na Figura 4-f.

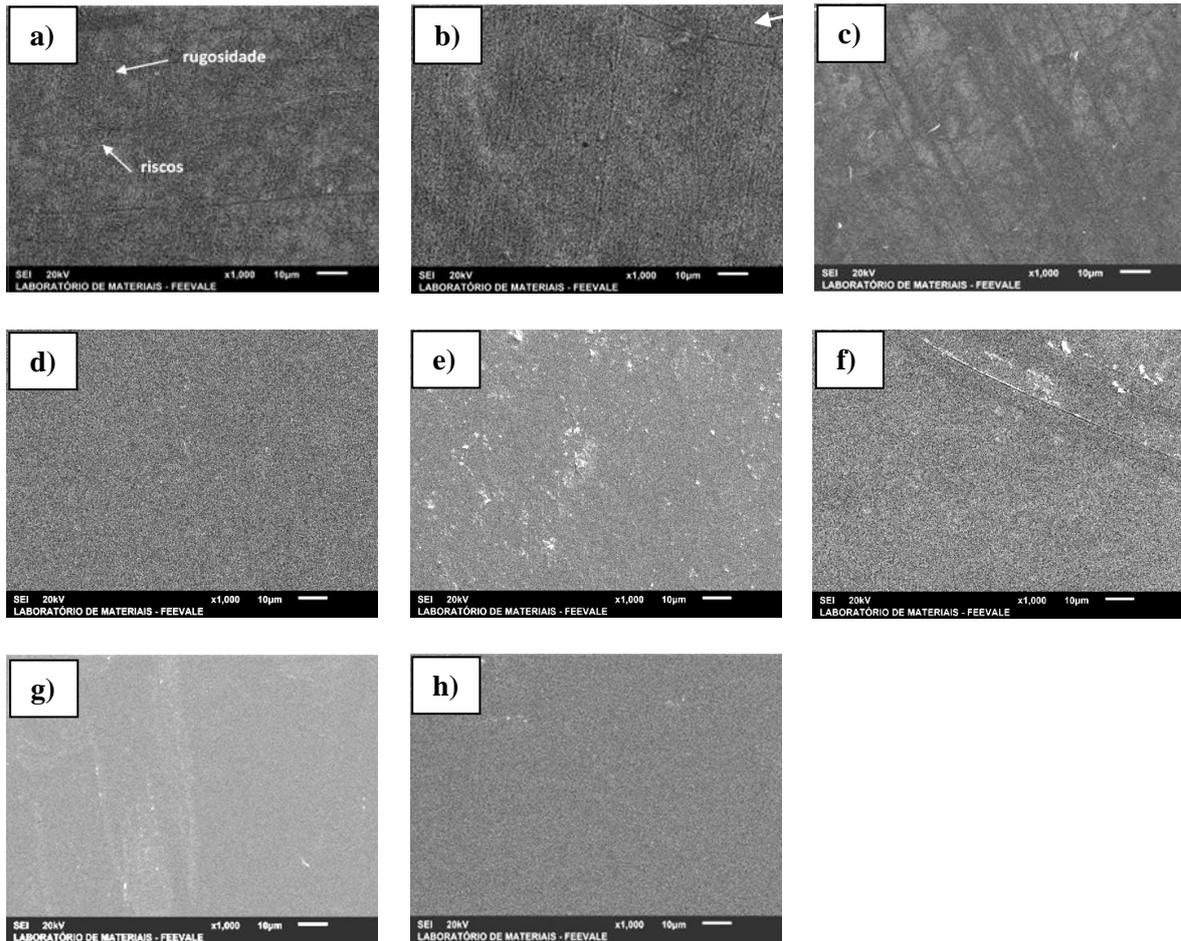


Figura 4 – Amostras vistas de topo com aumento de 1000X, sendo que: a) ZP, b) ZA, c) ZCA-2V, d) ZCA-1V, e) ZCA-2V-Cua, f) ZCA-1V-Cua, g) ZCA-2V-Cua-Ni, h) ZCA-1V-Cua-Ni

Análise da seção transversal das camadas eletrodepositadas

A Figura 5-a apresenta a morfologia em vista de seção transversal, da amostra de zamac 5 polido. Observa-se que a seção transversal da amostra de zamac 5 apresenta uma microestrutura típica, com grãos primários de dendritas de zinco e uma fase eutética bem definida. Isso também foi comprovado através de estudos feitos por FÜHR (11), que mostrou essas duas fases bem definidas, onde a fase mais clara (dendrítica) é identificada como a fase η e a mais escura como a fase $\eta + \beta$ identificada como fase eutética. A linha branca (entre o

zamac e a resina preta) que aparece na Figura 5-a trata-se de um “efeito de borda” da preparação da amostra durante o lixamento e polimento, portanto não foi considerada para efeito de resultado.

A amostra apresentada na Figura 5-b é referente ao zamac 5 polido e ativado. Essa amostra possui uma microestrutura idêntica da amostra de zamac 5 polido, representada na Figura 5-a, o que já era esperado uma vez que não existe nenhum depósito nesta amostra.

A Figura 5-c mostra a seção transversal do zamac 5 com a camada de cobre alcalino (2V-30 minutos). Observa-se que o depósito de cobre reveste toda a superfície do zamac e possui boa aderência com a base de zamac. No entanto, o depósito apresenta falhas, como pode ser observado na magnificação de 3000 vezes. Isso está de acordo com a morfologia irregular observada para esta amostra, Figura 4-c. A camada apresentou uma espessura média de 5,951 μm .

A Figura 5-d apresenta a micrografia em vista de seção transversal da camada de cobre alcalino (1V - 5 minutos e 2V - 40 minutos). Observa-se uma camada homogênea por toda superfície do zamac. Comparativamente ao depósito de cobre alcalino (2V - 30min) observam-se falhas no depósito, no entanto somente na parte externa. A espessura média da camada obtida foi 8,717 μm , o que representa aproximadamente 46% maior que a camada de cobre alcalino obtida com 2V durante 30 minutos (ZCA-2V). De acordo com a Lei de Faraday, com o aumento do tempo de eletrodeposição ocorre aumento da espessura da camada. No caso desta amostra, inicialmente foi depositado cobre com 1V por 5min (originando grãos grosseiros) seguido de 2V por 40 min. (originando grãos mais finos) (7). Com isso, supõem-se que a camada de 2V preenche a camada de 1V, em que se observa um depósito mais homogêneo da camada, sem falhas (interface metal/camada), e em seguida continua se depositando como uma camada de 2V, o que justificaria os defeitos observados somente na parte externa da camada (interface camada/eletrolito).

A Figura 5-e apresenta a micrografia da camada de cobre ácido (2V - 30min) sobre a camada de cobre alcalino (2V - 30 min.). Observa-se um depósito homogêneo e pequenos pontos brancos distribuídos ao longo de toda camada de cobre. A espessura média de camada encontrada foi de 10,03 μm . Essa camada é praticamente o dobro daquela de cobre alcalino 2V-30min (Figura 5-c), o que está de acordo com o esperado uma vez que as duas camadas foram eletrodepositadas nas mesmas condições de tensão e tempo. No entanto, não se observam as falhas encontradas na amostra de cobre alcalino 2V-30min. Contudo, observa-se que o cobre ácido se depositou entre as falhas encontradas na camada de cobre alcalino, como pode-se observar na Figura 5-c.

A Figura 5-f apresenta a micrografia da camada de cobre ácido (2V-30min) sobre a camada de cobre alcalino (1V - 5 min. e 2V - 40 min). Pode-se observar que a camada de cobre ácido está bem aderente e homogênea sobre a camada de cobre alcalino. A espessura média obtida da camada foi de 13,885 μm . Como a camada anterior (cobre alcalino 1V-5min, 2V-40min) apresentou uma espessura de 8,717 μm , a camada de cobre ácido depositou-se com uma espessura aproximada de 5 μm , o que está de acordo com o resultado anterior, Figura 5-d. Observam-se nesta amostra falhas na interface metal/camada e sujidades na mesma. No entanto, estas falhas na interface metal/camada não foram identificadas na amostra de Cu alcalino 1V-5min -2V- 40min.

A Figura 5-g apresenta a micrografia da camada de níquel (4V- 8 min.) sobre a camada de cobre ácido (2V - 30min.) e cobre alcalino (2V-30min.). Observa-se que o depósito de níquel é aparentemente homogêneo e apresenta aderência ao depósito de cobre. Além disso, percebe-se o nivelamento do depósito de cobre sobre o zamac. A espessura média da camada de níquel foi de 2,489 μm . Resultando numa espessura média de depósito de 12,219 μm . O níquel

apresenta miscibilidade total com o cobre, formando solução sólida, o que explicaria a total aderência de um depósito no outro (12).

A Figura 5-h apresenta a micrografia da camada de níquel (4V- 20 min) sobre a camada de cobre ácido (2V-30min) e cobre alcalino (1V – 5min e 2V – 40min). Observa-se novamente a camada de níquel bem aderida à camada de cobre. No entanto, a espessura da camada de níquel obtida foi de 6,479 μm , possuindo uma maior espessura em relação a amostra com 4V e 8 minutos de eletrodeposição de níquel (ZCA-2V-Cua-Ni), o que concorda com o aumento do depósito com o aumento de tempo de eletrodeposição.

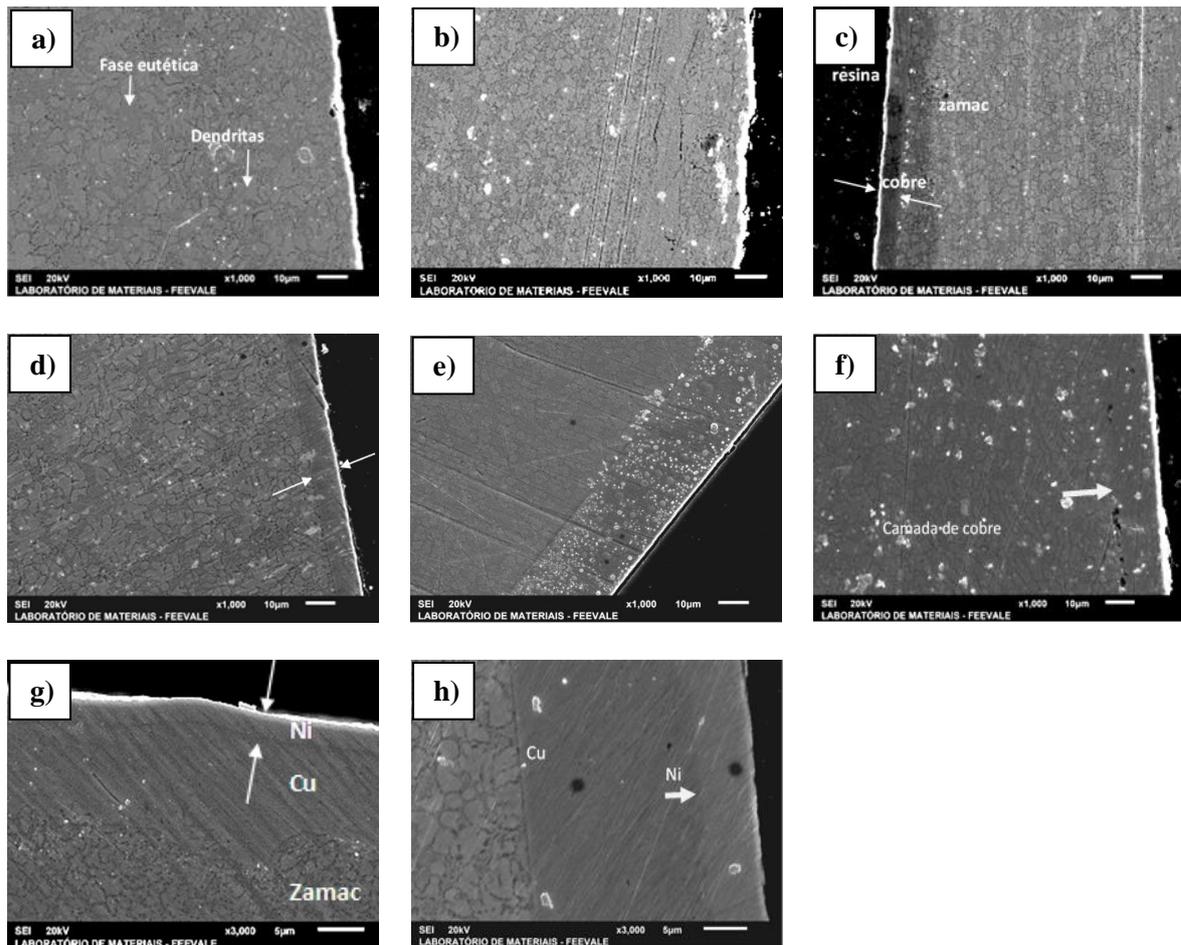


Figura 5 – Análise da seção transversal das camadas eletrodepositadas das amostras, sendo que: a) ZP, b) ZA, c) ZCA-2V, d) ZCA-1V, e) ZCA-2V-Cua, f) ZCA-1V-Cua, g) ZCA-2V-Cua-Ni, h) ZCA-1V-Cua-Ni

Curvas de polarização

A Figura 6 mostra o gráfico das curvas de polarização das amostras de zamac sem tratamento e de zamac com as camadas eletrodepositadas.

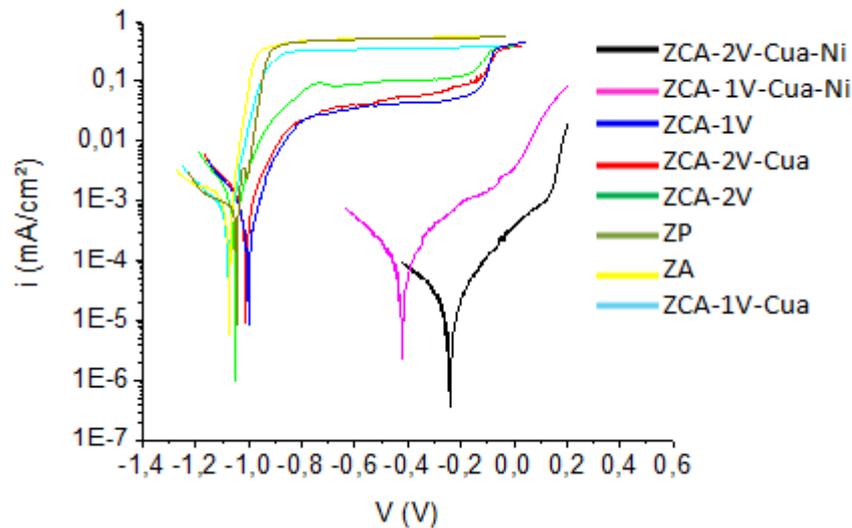


Figura 6 – Curvas de polarização das amostras.

Para melhor entendimento da Figura 6, na Tabela 2 são apresentados os valores de simulação obtidos a partir dos testes de polarização de todas as amostras.

Tabela 2 – Identificação das amostras.

Amostra	OCP (V)	Resistência a polarização (K Ω)	Corrente de corrosão	Taxa de corrosão
ZP	-1,083	599,8	49,3 μ A/cm ²	0,573
ZA	-1,074	1,02	24,5 μ A/cm ²	0,284
ZCA-2V	-0,987	1,97	39,7 μ A/cm ²	0,462
ZCA-1V	-0,953	4,30	18,3 μ A/cm ²	0,212
ZCA-2V-Cua	-0,969	1,83	26,6 μ A/cm ²	0,309
ZCA-1V-Cua	-1,051	2,57	10,2 μ A/cm ²	0,118
ZCA-2V-Cua-Ni	-0,221	186,4	338,4 nA/cm ²	0,004
ZCA-1V-Cua-Ni	-0,437	21,67	5,34 μ A/cm ²	0,062

De acordo com a Figura 6, as amostras sem tratamento superficial (amostra “ZA” e “ZP”), apresentam uma área catódica e uma área anódica praticamente idênticas a partir do potencial de corrosão, que foi de aproximadamente -1V (Tabela 2). Na área anódica, observa-se uma sobretensão de ativação, controlada por transferência de carga, estabilizando em uma densidade de corrente limite anódica. No entanto, os valores de resistência à polarização, corrente de corrosão e taxa de corrosão indicam melhor resistência à corrosão da amostra ativada. Isto pode estar relacionado com a maior homogeneidade da superfície (apesar de rugosa) uma vez que o processo de ativação remove sujidades e óxidos da superfície (13). Comparando as camadas de cobre alcalino (amostras “ZCA- 2V” e ZCA-1V), observa-se comportamento semelhante entre elas, com uma zona de sobretensão de ativação, com desvio da relação linear de Tafel, passando a ser controlada por uma sobretensão de polarização

(intervalo entre aproximadamente -1 até -0,7V), até atingir uma densidade de corrente limite de corrosão, em que se observa a passivação da amostra (intervalo entre -0,7 até -0,1V). A partir disso se observa um aumento da densidade de corrente até atingir a densidade de corrente limite de corrosão das amostras de zamac sem tratamento (a partir de -0,1V).

O produto de oxidação do cobre em alta temperatura segue a lei parabólica de oxidação, ou seja, é a equação seguida geralmente pelos metais cuja relação Pilling-Bedworth é maior que um. Isto é, a película de óxido é pouco porosa e tem caráter protetor, dificultando a difusão iônica e eletrônica (14). Neste caso, com o aumento da densidade de corrente em aproximadamente -1V, o óxido de cobre formado até a passivação sofre provável corrosão por pite, até atingir o zamac. De acordo com os resultados da Tabela 2, se observa melhor comportamento frente à corrosão da camada de cobre alcalino eletrodepositada inicialmente com 1V e posteriormente 2V (ZCA-1V). Este comportamento está de acordo com o observado nas análises ao MEV em que esta amostra apresenta menor quantidade de falhas (somente na parte externa) em comparação à amostra de 2V (ZCA-2V), além de apresentar também maior espessura, o que é favorável à melhor resistência à corrosão.

Com relação às camadas de cobre ácido depositadas sobre o cobre alcalino, observa-se que a camada depositada sobre o cobre alcalino 1V (ZCA-1V-Cua), apresentou comportamento semelhante à do zamac sem camada, enquanto a camada depositada sobre o cobre alcalino 2V (ZCA-2V-Cua), se assemelha ao comportamento dos depósitos de cobre alcalino. Como a camada depositada sobre 1V apresentou falhas na interface metal/camada (de acordo com os MEVS) supôs-se que o depósito estaria tensionado o que poderia ter ocasionado o rompimento da camada. Isto seria uma provável explicação para o comportamento da camada ZCA-1V- Cua depositada sobre 1V apresentar comportamento semelhante ao do zamac sem revestimento.

Com relação às camadas de níquel, observa-se que apesar da camada de níquel depositada sobre o cobre alcalino 1V (ZCA-1V-Cua-Ni) ter apresentado maior espessura de camada, a resistência à corrosão foi inferior (Tabela 2) do que aquela observada para a outra camada de níquel (ZCA-2V-Cua-Ni). Uma provável explicação seria devido à camada anterior apresentar defeitos na interface metal/camada. Segundo Menezes (15), as características das camadas de níquel eletrodepositadas dependem dos seguintes parâmetros: pH do eletrólito, densidade de corrente catódica, agitação do eletrólito e composição do banho e dos aditivos. Esses fatores também podem ser a justificativa para a camada mais espessa de níquel ter mostrado um resultado inferior comparativamente à camada com menor espessura.

Conclusões

Baseando-se no trabalho apresentado, sobre avaliação das camadas de cobre e níquel eletrodepositadas no zamac, frente à resistência à corrosão, pode-se concluir que as camadas metálicas eletrodepositadas no metal base (zamac 5), dependem de diversos fatores para um bom desempenho frente a corrosão e também no embelezamento das peças, tais como pH, densidade de corrente, composição do banho galvânico, temperatura, contaminações no eletrólito e agitação da solução.

Sobre à camada de cobre alcalino, pode-se concluir que a diferença de tensão aplicada na eletrodeposição (1V e 2V) e o aumento do tempo (5min e 40min), fazem com que a camada de cobre alcalino se torne mais homogênea e uniforme e se torne também mais resistente frente à corrosão do zamac em relação a camada de cobre alcalino com tensão (2V) constante e tempo menor (30 min).

Em relação à camada de cobre ácido, pode-se observar que na prática a camada serve para dar nivelamento à camada anterior e aumenta o brilho da camada (o que concorda com a teoria) não tendo nenhuma influência significativa na resistência frente a corrosão.

Sobre a camada de níquel, observou-se que com o aumento da espessura, a camada não garante necessariamente maior resistência à corrosão, no caso de não possuir uma camada uniforme, como foi observado nesse trabalho. Assim mesmo as camadas de níquel apresentam melhor desempenho frente à corrosão em relação as demais amostras.

Por fim observa-se que o melhor resultado frente à corrosão para a amostra eletrodepositada na seguinte sequência: camada de cobre alcalino com 1V por 5 minutos e 2V por 40 minutos, seguida da camada de cobre ácido com 2V por 30 minutos e por último camadas de níquel 4V por 8 minutos. O que pode ser uma alternativa viável industrialmente.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Feevale, ao Mestrado em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais da Universidade Feevale, ao órgão de fomento CAPES. Também agradecem ao Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale pela realização dos ensaios químicos e da preparação das amostras.

Referências bibliográficas

- (1) FAN, C.H.; CHEN, Z. H.; HE, W.Q.; CHEN, J.B. 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.
- (2) RICK, C. F. **Estudo das ligas à base de Zn-Al-Cu-Mg aplicada na fabricação de jóias folhadas**. 2006. 118 f. Dissertação (Mestre) - Departamento de Pgetema, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- (3) METALS HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.v.2. Editora ASM.
- (4) 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.
- (5) MARDER, A.R. The metallurgy of zinc-coated steel. **Progress in Materials Science**, n. 45, p. 191-271. Jun. 2000.
- (6) SCHÜRZ, S.; LUCKENEDER, G.H.; FLEISCHANDER, M.; MACK, P.; GSALLER, H.; KNEISSL, A.C.; MORI. Chemistry of corrosion products on Zn-Al-Mg alloy coated steel, **Corrosion Science**, Alemanha, n.52, p.3271-3279, out. 2010.
- (7) SEKAR, R..Synergistic effect of additives on electrodeposition of copper from cyanide-free electrolytes and its structural and morphological characteristics. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, v. 27, n. 7, p.1665-1676, jul. 2017.
- (8) SILVA, A. I. F.; AFONSO, J. C.; SOBRAL, L. G. S. Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono. **Química Nova**, vol.31, n.7, pp.1843-1850, 2008.
- (9) SPIER, LUDWING RUDOLPH. **Curso de Galvanoplastia ABTS: Apostila 10 Eletrodeposição de cobre e suas ligas**. São Paulo - SP, 2010.

- (10) EBRAHIMI, F. and AHMED, Z. The effect of substrate on the microstructure and tensile properties of electrodeposited nanocrystalline nickel, **Materials Characterization**, vol 49, pp. 373-379, 2003.
- (11) FÜHR, LUCIANE TAÍS; LUDWIG, GUSTAVO ALBERTO; LUCAS, NÍNIAN ROBERTA FLÔRES; VECCHIA, FELIPE DALLA; OLIVEIRA, CLÁUDIA TRINDADE. **Relação entre resistência à corrosão e a macroestrutura de Zamac5 injetado sob pressão**. Novo Hamburgo, RS, 2011, Novo Hamburgo, RS.
- (12) CALLISTER JÚNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2011.
- (13) REIMBERG, Adolfo. **Curso de Galvanoplastia ABTS: Apostila 6, Pré-tratamento químico e eletrolítico**. São Paulo - SP, 2010.
- (14) KOFSTAD, P. **High Temperature Corrosion**. Canada-EUA: Elsevier Applied, 588p., 1988.
- (15) MENEZES, MARIA DO C. **Galvanotécnica**. Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha. Novo Hamburgo - RS, 2008.