

Influência da anodização no processo de eletrodeposição do zamac

Influence of anodizing on the zamac electrodeposition process

Gabriela Rehbein¹, Sandra Raquel Kunst¹ , Sheila Grasielle Staudt¹, Luana Góes Soares¹ ,
Eduardo Luis Schneider², Cláudia Trindade Oliveira¹

¹Universidade Feevale, Instituto de Ciências Criativas e Tecnológicas. Rod. RS239, n.2755, Bairro Vila Nova, Novo Hamburgo, RS, Brasil.

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

e-mail: gabriela_rehbein@hotmail.com, tessaro.sandra@gmail.com, sheila@francigalvanica.com.br, lugoos.soares@gmail.com, prof.eduardo@ufrgs.br, cto@feevale.br

RESUMO

Estudos mostraram que o Zamac contendo revestimentos obtidos por eletrodeposição, utilizado como metal sanitário, apresenta baixa resistência à corrosão, o que foi atribuído à formação de porosidade na liga devido ao processo de obtenção por injeção sob pressão. Nesse caso, os revestimentos eletrodepositados não cobrem satisfatoriamente a porosidade superficial do Zamac injetado sob pressão. Pesquisas mostraram que a anodização em zamac tem minimizado ou fechado essas porosidades. Este trabalho tem por objetivo verificar o comportamento das camadas eletrodepositadas em amostras de zamac sem e com anodização. Para tanto, amostras de Zamac foram anodizadas em eletrólito de ácido oxálico 0,3 M, com parâmetros de processo de 100 V, 10 mA/cm², por 300 s, em uma fonte de potencial × corrente (300 V, 500 mA) e posteriormente eletrodepositadas em banhos de cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo. As amostras foram avaliadas ao MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) por análises de topo, seção transversal e por *Energy Dispersive Spectroscopy*- EDS. Os resultados mostraram que o processo de anodização permite melhor nivelamento do revestimento de cobre alcalino e cobre ácido eletrodepositados no Zamac, impactando em revestimentos finais (até a eletrodeposição de cromo) com maior espessura quando comparados aos obtidos no processo industrial.

Palavras-chave: Zamac; Anodização; Porosidade; Eletrodeposição.

ABSTRACT

Studies have shown that Zamac containing coatings obtained by electroplating, used as sanitary metal, has low resistance to corrosion, which was attributed to the formation of porosity in the alloy due to the pressure injection process. In this case, the electrodeposited coatings do not satisfactorily cover the surface porosity of the Zamac injected under pressure. Research has shown that zamac anodizing has minimized or closed these porosities. This work aims to verify the behavior of electrodeposited layers in zamac samples with and without anodization. For this, Zamac samples were anodized in 0.3 M oxalic acid electrolyte, with process parameters of 100 V, 10 mA/cm², for 300 s, in a source of potential × current (300 V, 500 mA) and subsequently electrodeposited in alkaline copper, acid copper, nickel and chromium baths. The samples were evaluated by SEM (Scanning Electron Microscopy) by top analyses, cross section and by Energy Dispersive Spectroscopy - EDS. The results showed that the anodizing process allows for better leveling of the alkaline copper and acid copper coating electrodeposited in Zamac, impacting final coatings (up to chrome electrodeposition) with greater thickness when compared to those obtained in the industrial process.

Keywords: Zamak; Anodizing; Porosity; Electrodeposition.

1. INTRODUÇÃO

A liga de Zamac é formada por quatro elementos principais zinco, alumínio, magnésio e cobre. O principal componente da liga, o zinco, possui resistência ao desgaste e abrange em média 95% do Zamac. O alumínio por sua vez, aumenta a fluidez da liga, e representa cerca de 4% da sua composição química. Já o cobre, cerca de 0,93% do Zamac, auxilia na resistência mecânica, aumentando a resistência à tração, resistência ao desgaste e dureza. O magnésio representa 0,03% da liga de Zamac, e é utilizado para minimizar os efeitos causados por impurezas metálicas [1–4].

Essa liga possui baixo custo em comparação a outras ligas metálicas, por exemplo, latão, além de menor temperatura de fusão. Isso possibilita a obtenção de peças de geometrias complexas e de paredes finas. Consequentemente, o uso da liga metálica de Zamac na indústria tem sido bastante elevado e peças deste material podem ser vistas facilmente no dia a dia. Entre as aplicações da liga de Zamac, podem-se citar o setor calçadista, com a obtenção de fivelas e enfeites, o setor moveleiro, com a obtenção de puxadores, no setor automobilístico, com a obtenção de radiadores e carburadores, entre outras várias aplicações [5–10].

Para uso comercial, principalmente como metal sanitário, processos de eletrodeposição são realizados para obtenção de revestimentos de cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo na superfície do Zamac. No entanto, análises de resistência à corrosão mostraram que o Zamac contendo revestimentos por eletrodeposição tem se revelado bastante deficiente. Estudos de FUHR *et al.* [11], relataram que a baixa resistência à corrosão ocorre principalmente devido à porosidade causada na liga durante a obtenção de peças por meio de injeção sob pressão.

Um estudo realizado por ARNOLD *et al.* [12], sobre metais sanitários (Zamac contendo revestimentos por eletrodeposição) mostrou que a maioria dos defeitos apresentados nas peças de Zamac são: porosidade, trincas e rugosidade decorrentes do processo de injeção sob pressão. Além disso, os autores relatam a formação de pites sobre as linhas de injeção e de solda decorrentes do processo de fabricação de peças de zamac, 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 massalotes. Outro problema relatado pelos autores, no processo de injeção sob pressão, 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 bem como os revestimentos eletrodepositados que não cobriram satisfatoriamente a porosidade superficial do Zamac. Portanto, este trabalho tem por objetivo verificar o comportamento das camadas eletrodepositadas em amostras de zamac sem e com anodização.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. Materiais

Para a realização do trabalho foram utilizadas amostras de Zamac injetadas sob pressão, polidas, Figura 1, com dimensões 30 × 30 mm, fornecidas pela empresa Franci Galvânica LTDA, com composição química de absorção atômica mostrada na Tabela 1.

2.2. Preparação das amostras

A preparação das amostras de Zamac foi realizada por meio de anodização seguida de eletrodeposição.

Para o processo de anodização, as amostras de Zamac foram inicialmente limpas com imersão em 100g/L NaOH com agitação manual por 10 segundos. Após este processo as amostras de Zamac foram anodizadas em eletrólito de ácido oxálico 0,3 M, com parâmetros de processo de 100 V, 10 mA/cm², por 300 segundos, em uma fonte de potencial x corrente (300 V, 500 mA), à temperatura ambiente. Depois de anodizadas, as amostras foram eletrodepositadas na Empresa Franci Galvânica LTDA. Portanto, parte das amostras foi somente eletrodepositada (sem ter sido anodizada), e parte das amostras foi anodizada e eletrodepositada. As amostras de Zamac não anodizadas e anodizadas foram eletrodepositadas com a seguinte sequência de banhos: desengraxe e ativação, cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo. Após cada banho de eletrodeposição (cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo), foram retiradas três amostra para análise. Dados do processo de eletrodeposição:

Composição banho de cobre alcalino: 50g/L de cianeto de cobre, 18g/L de cianeto de sódio. Corrente de 2 V, 200 amperes, tempo 20 minutos.

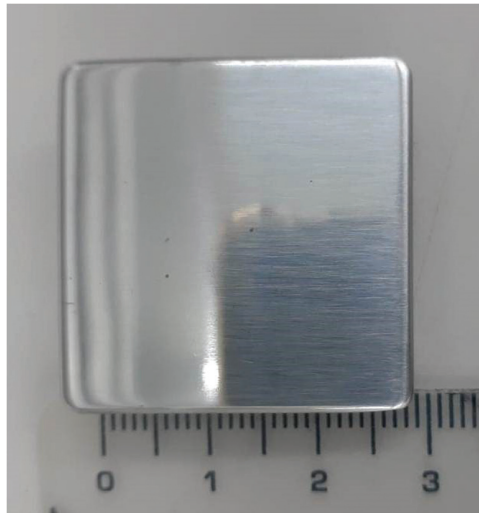


Figura 1: Amostra de zamac fornecida para análises.

Tabela 1: Composição química das amostras de zamac.

PARÂMETRO	RESULTADO (%)	LQ - LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (mg/L) LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO EM mg/L	TÉCNICA
Alumínio	3,2446	0,823	Absorção atômica
Cobre	0,6231	0,013	Absorção atômica
Magnésio	0,0383	0,003	Absorção atômica
Zinco	95,3846	0,010	Absorção atômica

Composição cobre ácido: 190g/L de sulfato de cobre, 60g/L de ácido sulfúrico. Corrente 4 V, 800 amperes, tempo 25 minutos.

Área total das 5 gancheiras de 400 dm².

2.3. Análises das amostras de zamac sem e com anodização e eletrodepositadas

Foram realizadas análises morfológicas de mapeamento químico por Energy dispersive spectroscopy- EDS, somente na amostra de Zamac anodizado após processo de desengraxe e ativação, visando identificar a influência da limpeza na camada anodizada.

As análises morfológicas em vista de topo das amostras de Zamac (i) não anodizado, (ii) não anodizado e eletrodepositado, (iii) anodizado e (iv) anodizado/eletrodepositado, foram feitas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento MEV modelo JSM-6510LV, marca Jeol. As amostras foram cortadas em dimensões 10 mm², e metalizadas com uma fina camada de ouro antes das análises morfológicas.

Para as análises de seção transversal, as amostras foram cortadas com dimensões 3 mm × 10 mm, embutidas em resina para microscopia, cortadas, lixadas com lixas SiC na seguinte sequência #600, 800, 1000, 1200, 2000 e 3000 e polidas com pasta de diamante 1 µm. O equipamento utilizado foi a poltriz de marca Pantec modelo Polipan-U.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Análises morfológicas ao MEV das amostras eletrodepositadas sem e com anodização

A Figura 2 mostra as micrografias do Zamac não anodizado e anodizado.

Observa-se na amostra de Zamac não anodizada (a-b) a presença de ranhuras, o que concorda com o processo de fabricação observado também nas amostras do estudo de COSTA *et al.* [13], que apresenta leve rugosidade com riscos provenientes do processo de polimento. Além disso, se observam porosidades na superfície decorrentes do aprisionamento de gases durante o processo de injeção sob pressão, assim como apresenta o

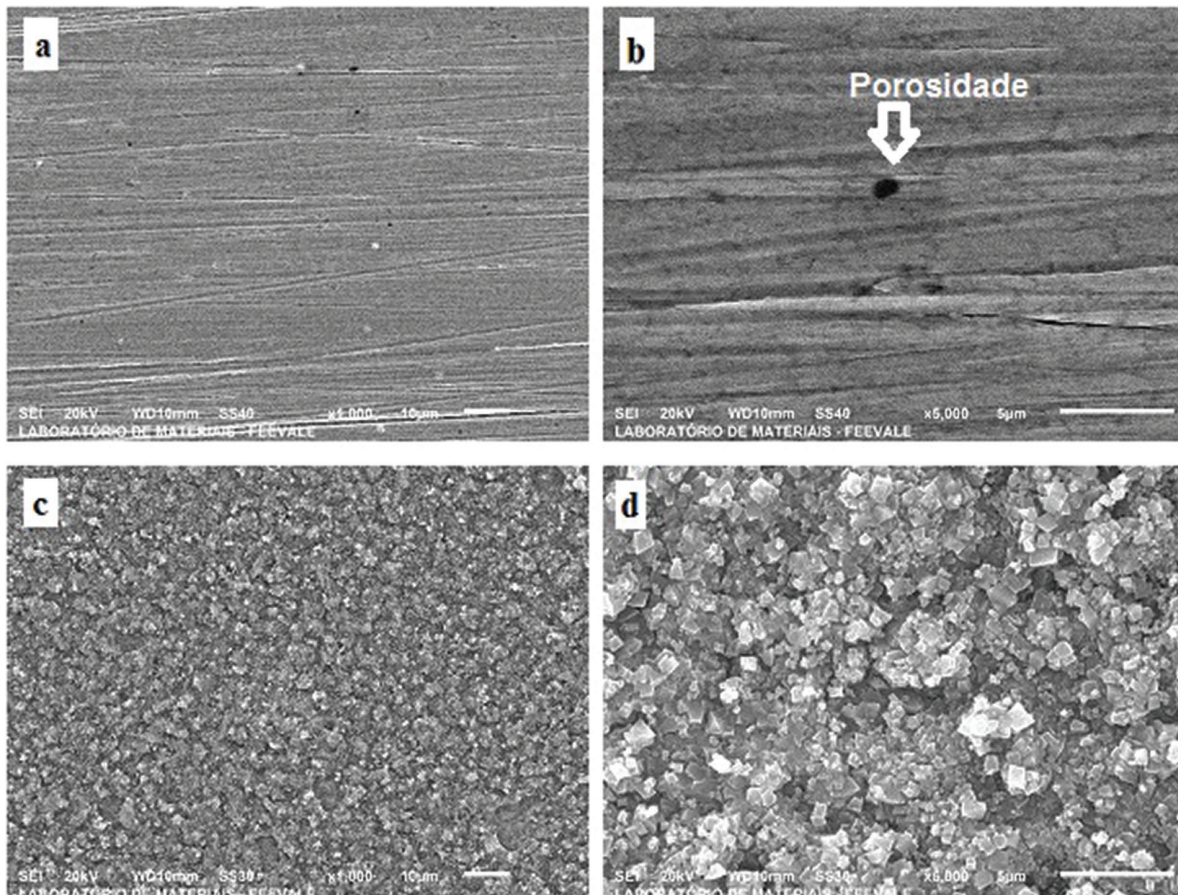


Figura 2: Micrografia das amostras de zamac não anodizado (a-b) e zamac anodizado (c-d) em diferentes magnificações, 1000× e 5000×.

estudo de KUNST, *et al.* [14], que observou que tais porosidades são geradas por ar ou vapor de água que ficam aprisionados no interior da matriz de injeção.

Já para o Zamac anodizado (c-d), observa-se a presença de pequenos cristalitos na superfície, sem a presença de ranhuras e porosidades. De acordo com KUNST e BIANCHIN *et al.* [14], o Zamac anodizado em 0,3 M ácido oxálico, nas mesmas condições utilizadas neste trabalho apresenta a formação de cristalitos de oxalato de zinco e óxidos de zinco e de alumínio. A formação desses oxalatos e óxidos foi comprovada no estudo de SCHNEIDER [15]. Os autores verificaram por meio de análises de DRX (Difração de Raios-X) que a formação de oxalatos e de óxidos já ocorre nos segundos iniciais de anodização e aumenta com o tempo de processo cobrindo as imperfeições da superfície, tais como porosidades. Portanto, os cristalitos observados na amostra de Zamac anodizado referem-se à presença de oxalato de zinco e óxidos de zinco e alumínio que revestem a superfície do Zamac cobrindo as porosidades.

A Figura 3 apresenta as micrografias das amostras de Zamac não anodizado e anodizado após desengraxe e ativação.

Antes de serem eletrodepositadas, as amostras são decapadas, ou seja, desengraxadas e ativadas. Os processos de desengraxe e de ativação servem para limpeza da superfície e remoção de óxidos que possam ter aderido à superfície metálica [16, 17]. Na Figura 3(a-b), se observa uma superfície aparentemente nivelada devido ao processo de preparação superficial. No entanto, observa-se, além de ranhuras, uma superfície com defeitos de porosidade (buracos), que são indicados pelas setas, característicos da superfície do Zamac injetado sob pressão [11]. Em maior magnificação (Figura 4-b) observa-se a microestrutura característica de Zamac com grãos da fase β (rica em zinco) e eutético da fase $\beta + \alpha'$ [18, 19].

Diferentemente das amostras não anodizadas (Figura 3a-b), nas anodizadas (Figura 3c-d) e após o processo de desengraxe e ativação não se observam mais as porosidades, indicando o nivelamento da superfície. Além disso, se observam ainda produtos oriundos do processo de anodização, indicando que o desengraxe seguido de decapagem remove parcialmente a camada anodizada. Por outro lado, como a anodização cobriu

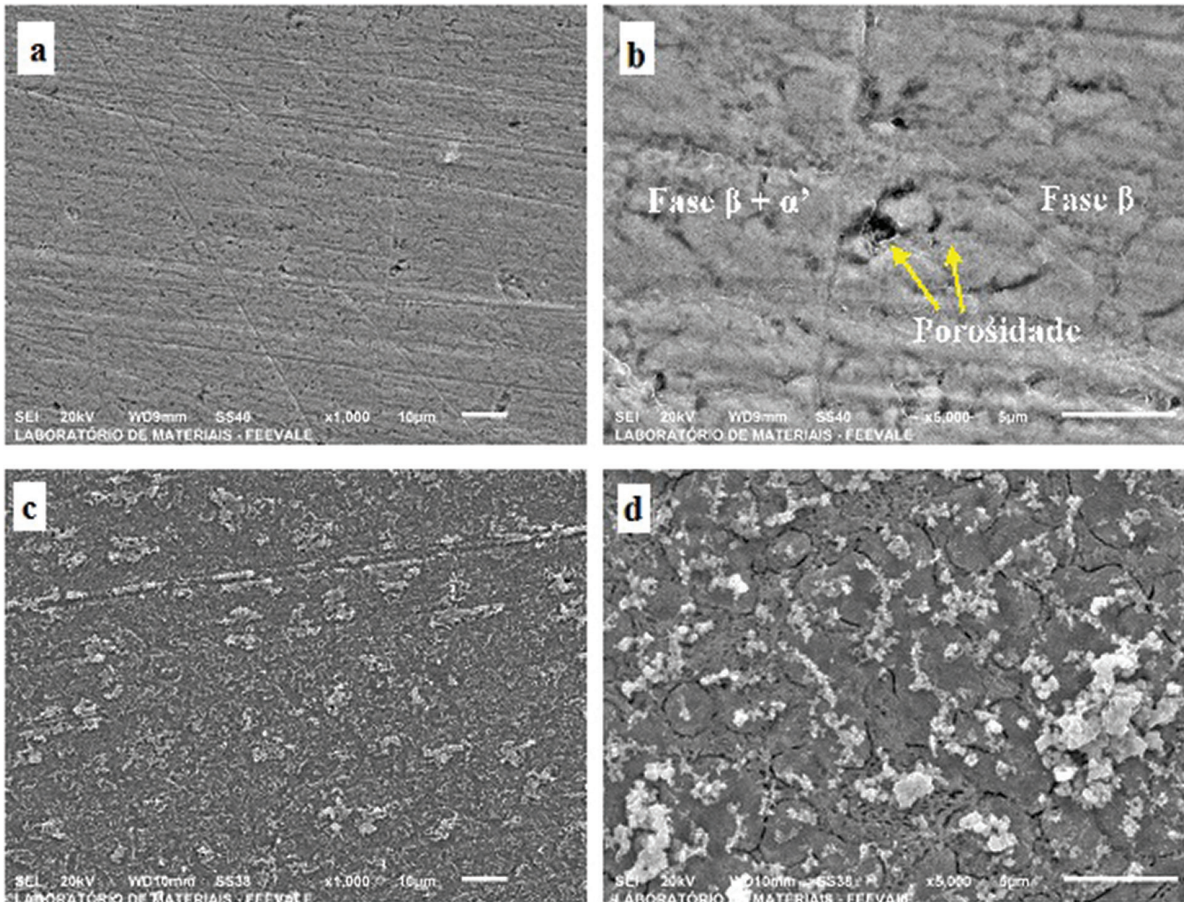


Figura 3: Micrografia das amostras de zamac não anodizado com desengraxe e ativação (a-b) e zamac anodizado com desengraxe e ativação (c-d) em diferentes magnificações, de 1000× e 5000×.

as porosidades do Zamac, durante a decapagem, é possível que as porosidades ainda contenham camada anodizada, o que explicaria o nivelamento obtido.

Em maior magnificação, Figura 4, parece que houve dissolução parcial dos cristaliticos, com o processo de desengraxe e ativação, uma vez que se observam pequenas estruturas lamelares, indicadas pelas setas verdes. De acordo com MEHRABIAN *et al.* [20], o zinco apresenta um processo de dissolução quando em eletrólito aquoso, devido a presença de Zn^{2+} gerado no processo de anodização e que aumenta a condutividade do eletrólito. Como os produtos formados durante a anodização são oxalato de zinco (na forma de cristaliticos), óxido de zinco e óxido de alumínio (na forma de camada lisa, setas laranjas), segundo KUNST *et al.* [14], é possível que tenha ocorrido a dissolução do zinco do oxalato de zinco. Para elucidar esse mecanismo, esta amostra foi verificada quanto ao mapeamento químico por EDS, Figura 5.

3.2. Mapeamento químico da amostra de zamac anodizado e com desengraxe e ativação

A Figura 5 mostra o mapeamento químico obtido ao MEV por meio de EDS.

De acordo com a Figura 5, observam-se aglomerados na amostra, identificados como pequenas estruturas lamelares, sinalizados pelos círculos amarelos. Esses mesmos círculos mostram maior concentração de oxigênio e de alumínio e menor concentração de zinco nas mesmas regiões.

De acordo com Schneider [15], já no início da anodização, em 20s, começa a formação de oxalatos de zinco e óxidos de alumínio e de zinco. Segundo MEHRABIAN *et al.* [20], a fase mais estável em zinco puro é o ZnO , na liga de $Zn4Al$ é Al_2O_3 e em $ZA27$ é Al_2O_3 . Observa-se que o Al_2O_3 é a fase mais estável em ligas de zinco contendo alumínio, tais como Zamac. Os autores estudaram a influência da oxidação do zinco e suas ligas a partir de metais fundidos e reportaram a maior estabilidade do óxido de alumínio em comparação ao óxido de zinco. Esse comportamento foi verificado com o aumento do tempo de anodização, resultando na maior formação de óxidos de zinco e alumínio em função da decorrência da dissolução de oxalato de zinco [14]. No caso deste trabalho, o processo de decapagem, desengraxe e ativação, serve para limpeza da superfície por meio de

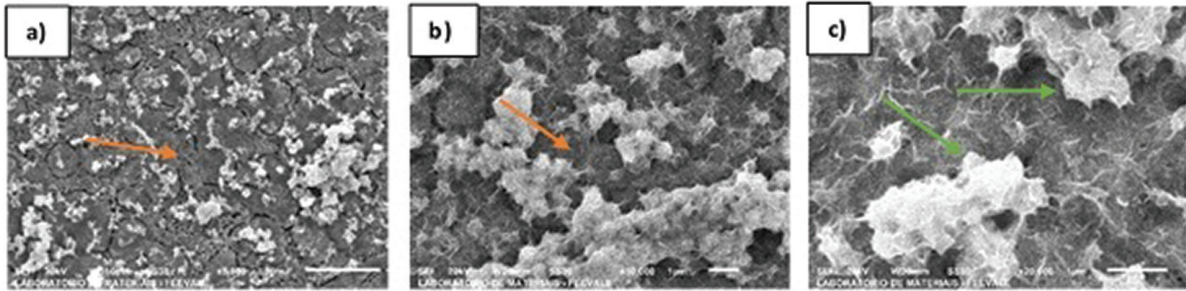


Figura 4: Micrografia das amostras de zamac anodizado e com desengraxe e ativação, em diferentes magnificações de 5000× (a), 10000× (b) e 20000× (c).

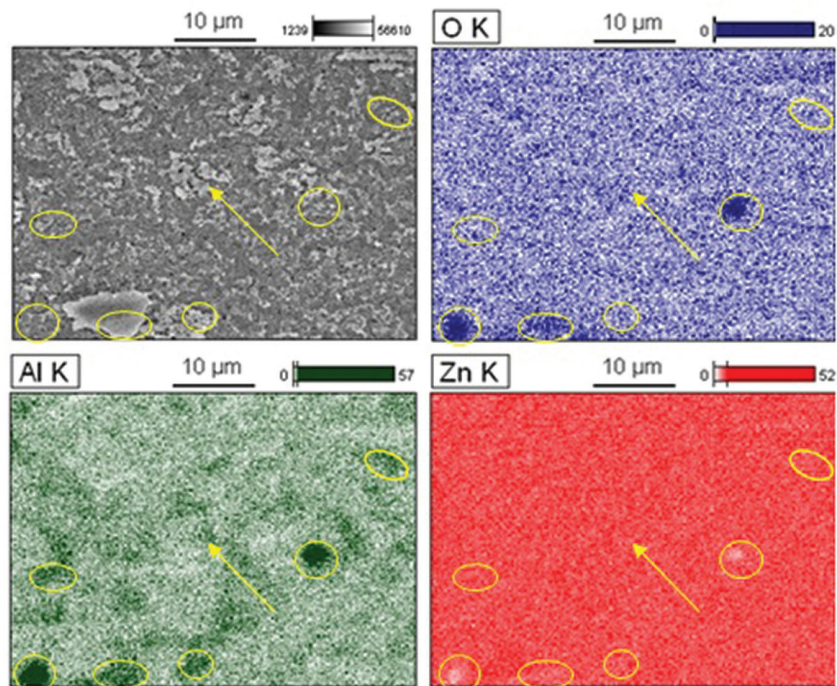


Figura 5: Análise de mapeamento químico por EDS da amostra de zamac anodizado, após processo de desengraxe e ativação.

ataque químico. Portanto, a concentração de elementos químicos de Al e O indicam que realmente a fase Al_2O_3 é mais estável, sendo menos susceptível ao ataque corrosivo proporcionado pelos processos de limpeza.

A Figura 6 mostra as morfologias do Zamac (sem e com anodização) após o processo de eletrodeposição do revestimento de cobre alcalino. Observa-se que a amostra não anodizada apresentou aspecto menos rugoso em comparação a amostra anodizada.

O primeiro processo de eletrodeposição no Zamac é o revestimento de cobre alcalino. Segundo FÜCKNER *et al.* [22], o revestimento eletrolítico não pode ser garantido somente pela adição de uma solução de agente redutor a uma solução contendo íons metálicos. As mudanças locais no pH podem levar à precipitação do metal na solução. Para minimizar estes efeitos, são adicionados complexantes ao banho de galvanização para manter o íon metálico em solução e permitir que o banho seja operado em valores de pH mais altos. Com isso, a força motriz termodinâmica para a deposição de cobre torna-se maior à medida que o pH aumenta. Logo, a deposição de cobre é termodinamicamente mais favorável em soluções alcalinas.

O revestimento de cobre alcalino é responsável por proporcionar uma camada protetora ao Zamac para poder receber os banhos seguintes sem que o metal seja atacado quimicamente. Este banho é utilizado para formar uma camada fina de cobre sobre o Zamac, aumentando a aderência da camada de cobre ácido que será eletrodepositada posteriormente sobre a peça [13, 16].

De acordo com as análises de seção transversal das amostras sem e com anodização e com revestimento de cobre alcalino, é possível observar que o revestimento se deposita de maneira diferente nas amostras, Figura 7.

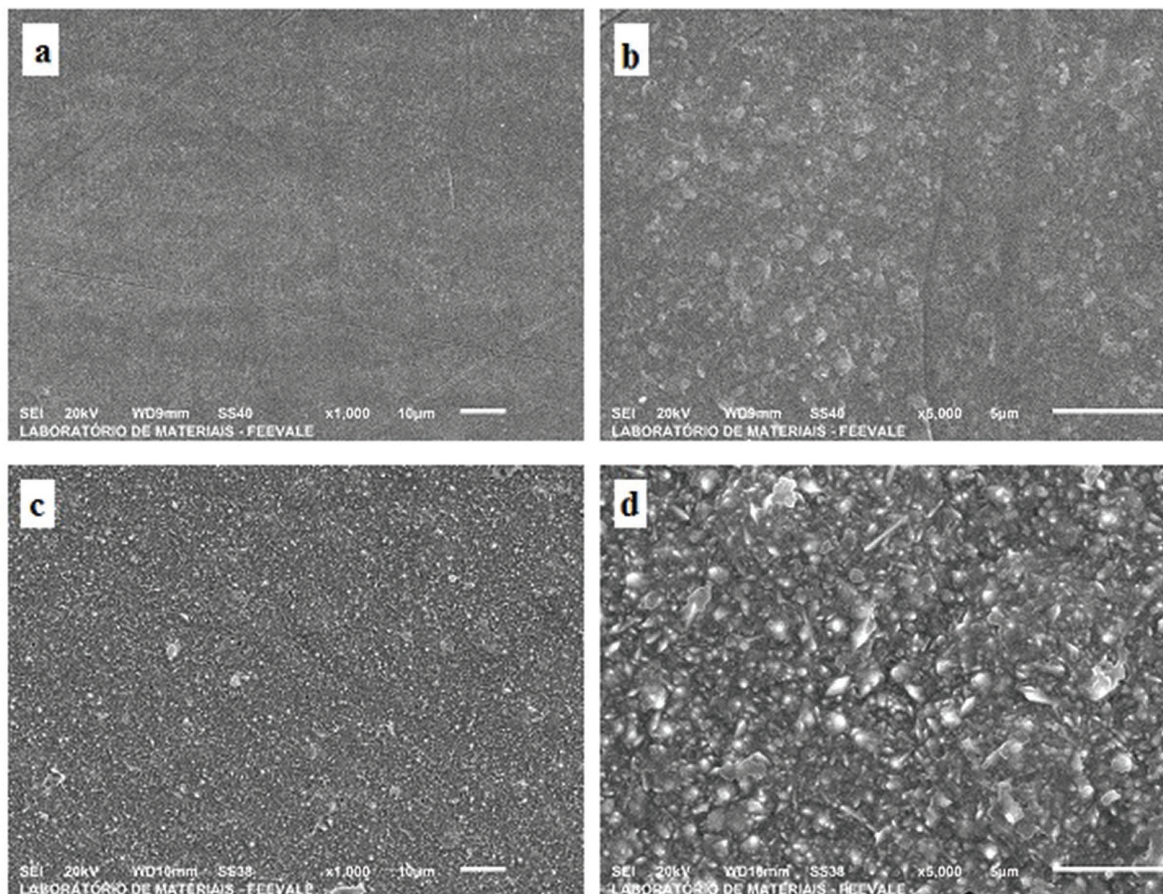


Figura 6: Micrografia das amostras de zamac não anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino (a-b) e zamac anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino (c-d), magnificações de 1000× e 5000×.

Na amostra não anodizada, o revestimento cobre toda a superfície e apresenta uma espessura de $6,073 \pm 0,190 \mu\text{m}$. No entanto, o revestimento de cobre alcalino não preenche as porosidades do Zamac, oriundas do processo de injeção sob pressão, devido ao processo recobrir somente a superfície metálica, não garantindo o total preenchimento das cavidades dos defeitos de porosidade [11, 14]. Já para a amostra anodizada (d-e), observa-se que o revestimento cobre toda a superfície, e não se observam porosidades na amostra, o que já era esperado devido ao processo de anodização [14]. Além disso, a espessura medida foi de $13,268 \pm 0,094 \mu\text{m}$, aproximadamente o dobro da amostra não anodizada.

Segundo FUCKNER [22] no processo de eletrodeposição, a carga é transferida pela interface eletrodo/solução podendo causar oxidação ou redução. Tais reações são regidas pela lei de Faraday que determina que, uma dada reação química provocará depósitos cuja massa é proporcional à carga que atravessa a interface. Sendo assim, estas reações são chamadas de processos faradaicos. O modelo de Scharifker e Hills demonstra o processo de eletrodeposição a partir da existência de locais ou sítios ativos em que pode acontecer a formação de núcleos. A Figura 8 apresenta as ilustrações das zonas de difusão que se formam em torno de um núcleo por conta da formação de um gradiente de concentração e eventuais sobreposições entre zonas.

FUCKNER [22] relata em seu estudo, que nas eletrodeposições metálicas, a taxa de transferência de carga do eletrodo para a reação é elevada a ponto de favorecer o crescimento constante de núcleos estabelecidos. Na Figura 8a-b são mostradas as zonas de difusão formadas em torno de núcleos, presentes na superfície do eletrodo, que estão em fase de crescimento. O crescimento dos núcleos faz com que a densidade de corrente cresça de forma rápida nos instantes iniciais de eletrodeposição, pois a área eletroativa do eletrodo cresce de modo recíproco.

A densidade de corrente só reduz devido à sobreposição de zonas vizinhas de difusão, em que o sistema é conduzido a um máximo. Com densidades de núcleos elevadas, as zonas de difusão de cada núcleo tornam-se colunas de zonas de difusão, que coalescem de tal forma que o processo de difusão pode ser tido como unidimensional, para uma dada distância do eletrodo, em outras palavras, a frente de difusão é considerada planar.

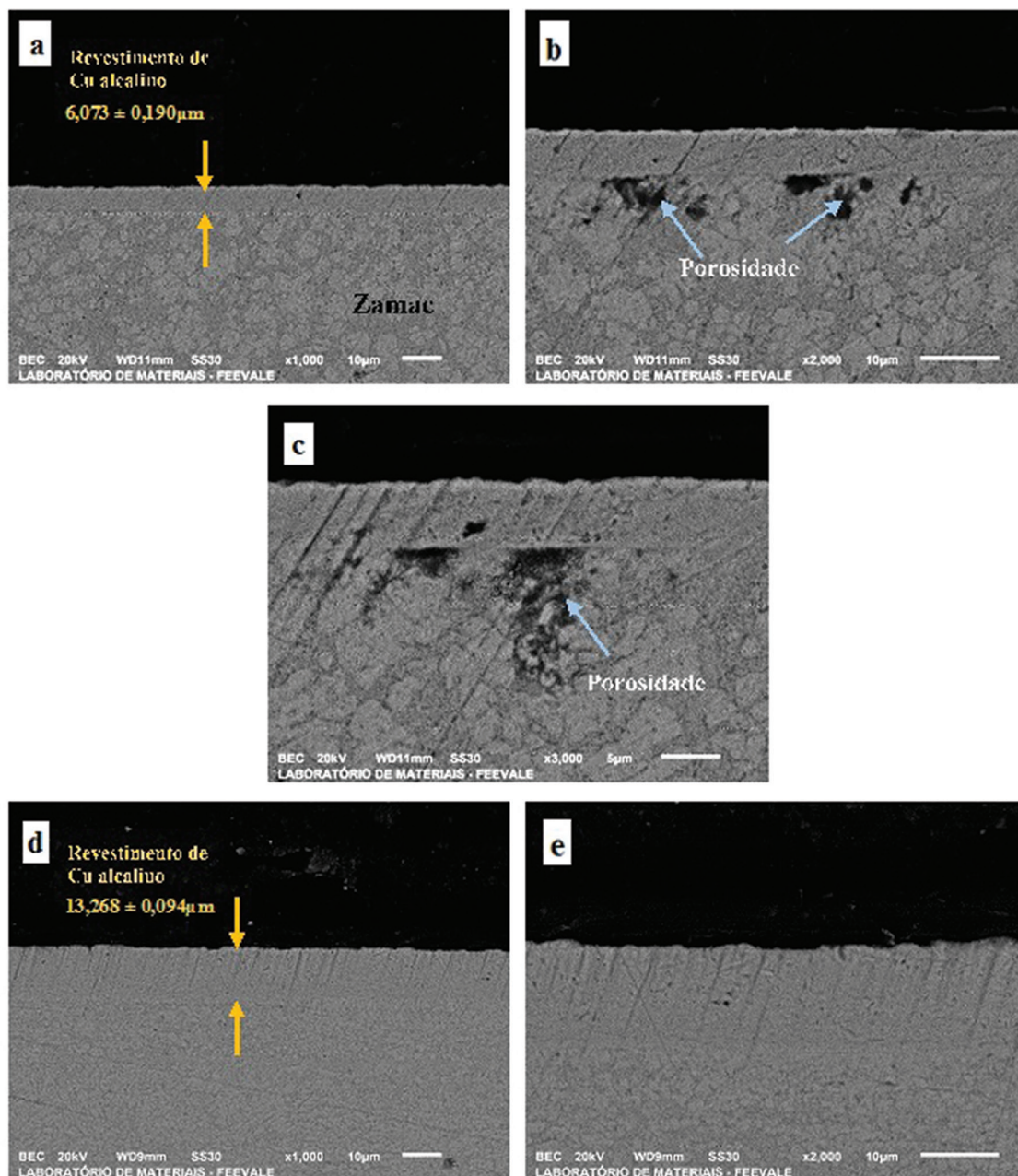


Figura 7: Micrografia em corte transversal das amostras de zamac não anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino (a-b-c) e zamac anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino (d-e), em diferentes magnificações.

Na Figura 8 (a) é representado o processo da frente de difusão planar, a partir de núcleos hemisféricos. Na Figura 8 (b) são mostradas as superposições de zonas de difusão através da representação destas por círculos. No caso do Zamac não anodizado, é possível que a nucleação do cobre tenha iniciado em zonas de menor energia (ou seja, nas zonas onde não havia porosidade). Com o decorrer da eletrodeposição, esses núcleos apresentaram crescimento planar, se sobrepondo, cobrindo a superfície do Zamac sem cobrir a porosidade, conforme Figura 9, na qual é apresentado o modelo de nucleação de cobre alcalino em Zamac não anodizado. Nesta Figura cita-se um modelo de eletrodeposição de cobre alcalino. No estágio I, é mostrado o Zamac contendo porosidade antes da eletrodeposição. No estágio II ocorre a nucleação de cobre na superfície do Zamac, sem nuclear na porosidade. No estágio III ocorre o crescimento planar dos núcleos de cobre e no estágio IV, estes núcleos se sobrepoem sem cobrir a porosidade do Zamac.

No caso da amostra anodizada, é possível que a nucleação e o crescimento de cobre tenha ocorrido de forma mais homogênea, uma vez que o processo de decapagem não foi suficiente para remover todos os produtos formados na superfície do Zamac durante a anodização, Figura 4. Neste caso, as porosidades permaneceram

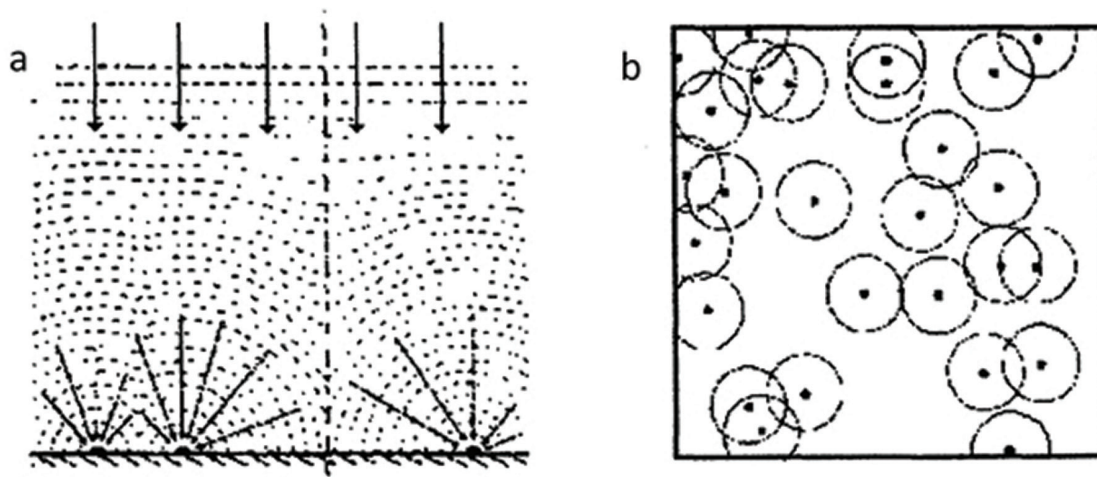


Figura 8: Ilustração do crescimento das zonas de difusão e suas eventuais sobreposições (a), vista plana de núcleos hemisféricos, distribuídos aleatoriamente na superfície do eletrodo (b) [23].

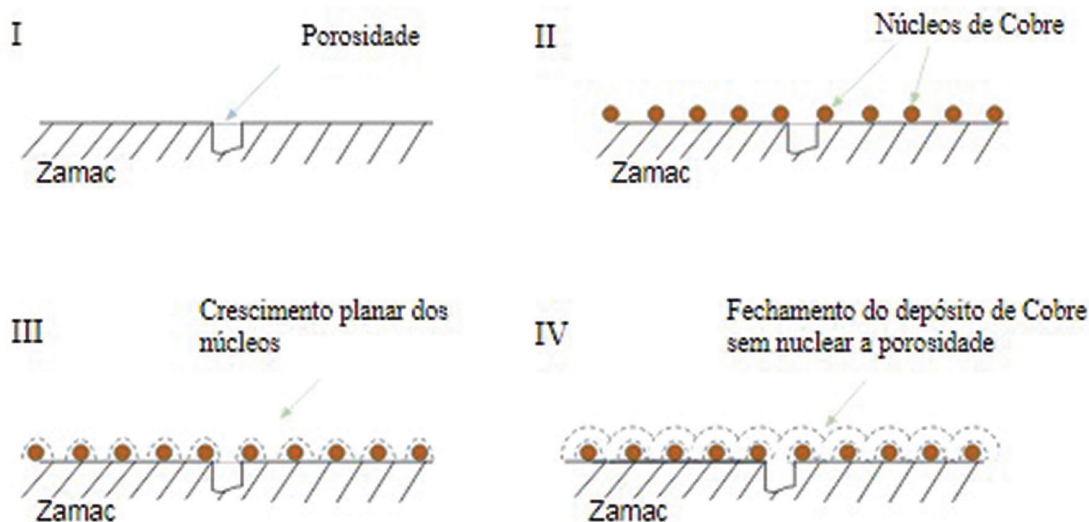


Figura 9: Modelo de nucleação de cobre alcalino em zamac não anodizado.

cobertas pelo produto formando durante a anodização, nivelando a superfície do Zamac, possibilitando maior eficiência do processo, resultando no dobro da espessura observada.

A Figura 10 mostra as micrografias das amostras de Zamac não anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino e cobre ácido (a-b), e Zamac anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino e cobre ácido (c-d).

A eletrodeposição de cobre ácido 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 [13].

Além de ser eletrodepositada após o banho de cobre alcalino, o cobre ácido promove alto brilho em cima da camada de cobre alcalino, exigindo baixa tensão interna e excelente característica de nivelamento sem perda de ductibilidade [24].

A superfície do Zamac não anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino e cobre ácido, apresenta morfologia mais rugosa, enquanto a amostra anodizada apresenta morfologia mais homogênea. Isto pode estar relacionado com a melhor cobertura observada para a amostra anodizada após a eletrodeposição de cobre ácido e cobre alcalino. Além disso, se observa uma linha nítida entre o depósito de cobre e o Zamac para a amostra não anodizada, Figura 11. Isso está de acordo com o crescimento planar observado na Figura 9, em que ocorrem a nucleação e posterior sobreposição dos núcleos de cobre sobre a superfície do Zamac sem cobrir a porosidade.

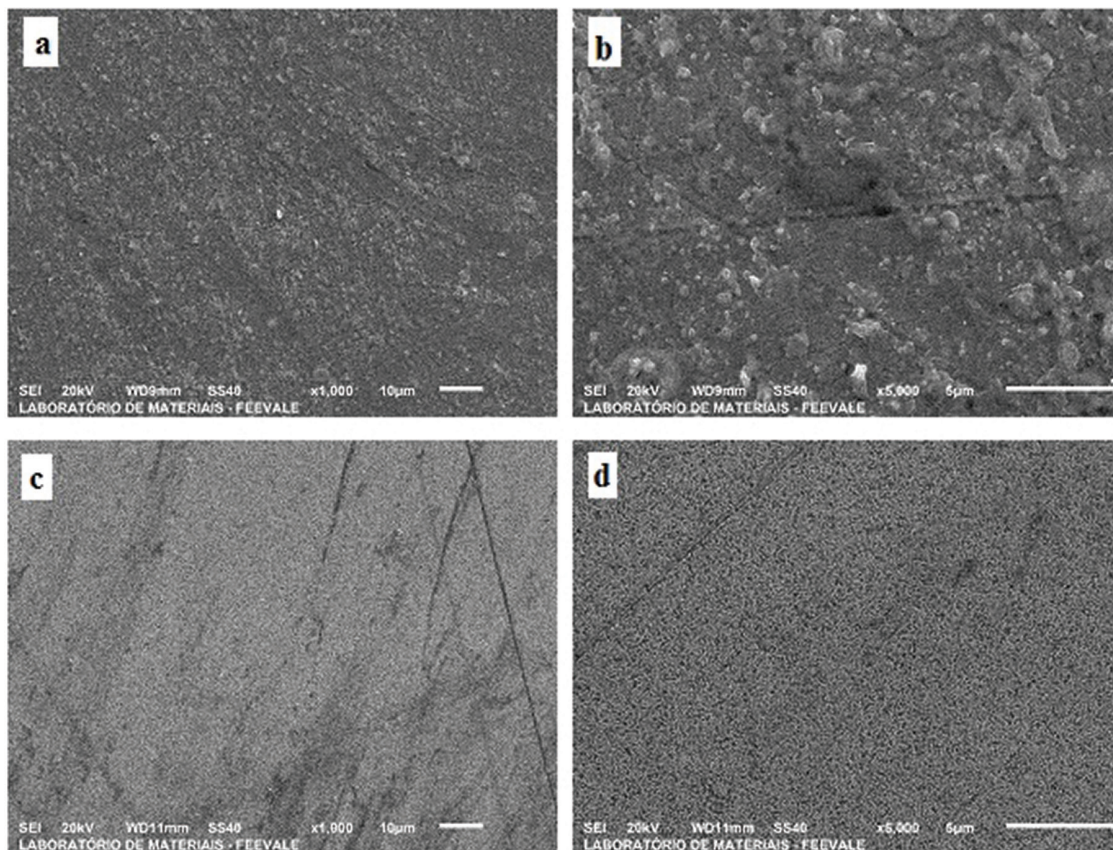


Figura 10: Micrografia das amostras de zamac não anodizado e eletrodepositado até cobre ácido (a-b) e zamac anodizado e eletrodepositado até cobre ácido (c-d), magnificações de 1000× e 5000×.

Na Figura 11 é apresentada a micrografia em corte transversal das amostras de Zamac não anodizado e eletrodepositado até cobre ácido (a-b) e Zamac anodizado e eletrodepositado até cobre ácido (c-d-e), em diferentes magnificações.

Na Figura 11 para o Zamac não anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino e cobre ácido, a espessura total de camada é de $17,734 \pm 0,249 \mu\text{m}$. Descontando a camada de cobre alcalino, somente a camada de cobre ácido é de aproximadamente $11,661 \mu\text{m}$.

Já para o Zamac anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino e cobre ácido, a espessura total de camada é de $36,601 \pm 0,163 \mu\text{m}$ e a espessura somente do cobre ácido é de aproximadamente $23,333 \mu\text{m}$.

Observa-se que existe um aumento de aproximadamente o dobro da espessura para as amostras de Zamac anodizadas. Isso pode ser devido a maior uniformidade da camada, como consequência da cobertura das porosidades durante o processo de anodização. Em células de Hull, a corrente varia com a distância entre o cátodo e o ânodo, em que distâncias menores proporcionam correntes maiores [25]. Neste caso, pode-se fazer uma analogia aos buracos presentes no Zamac como sendo a parte mais afastada da célula de Hull, dificultando a eletrodeposição nos buracos. Portanto, superfícies niveladas levariam a melhor distribuição de corrente, e consequentemente maior espessura de camada.

Na Figura 12 é ilustrado as micrografias das amostras de Zamac não anodizado e eletrodepositado até níquel (a-b) e Zamac anodizado e eletrodepositado até níquel (c-d), em magnificações de 1000× e 5000×.

Nas morfologias da Figura 12, pode-se observar que a superfície da amostra de Zamac não anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino, cobre ácido e níquel já não apresenta tanta rugosidade quanto na etapa anterior, em que foi depositado o cobre ácido. No entanto, comparando a amostra não anodizada com a anodizada, observa-se que a não anodizada apresenta certa rugosidade quando comparada à anodizada.

O níquel é eletrodepositado após o banho de cobre ácido e possui alta resistência aos ataques químicos. Além de conferir aparência brilhante, quando em peças decorativas, também protege o metal contra corrosão aumentando as propriedades mecânicas da superfície e nivelando-as.

O níquel possui eletrólitos com boa micro difusão, capazes de depositar camadas de níquel nas cavidades de um micro perfil com espessura suficiente, possibilitando um bom nivelamento geométrico à peça [1, 13].

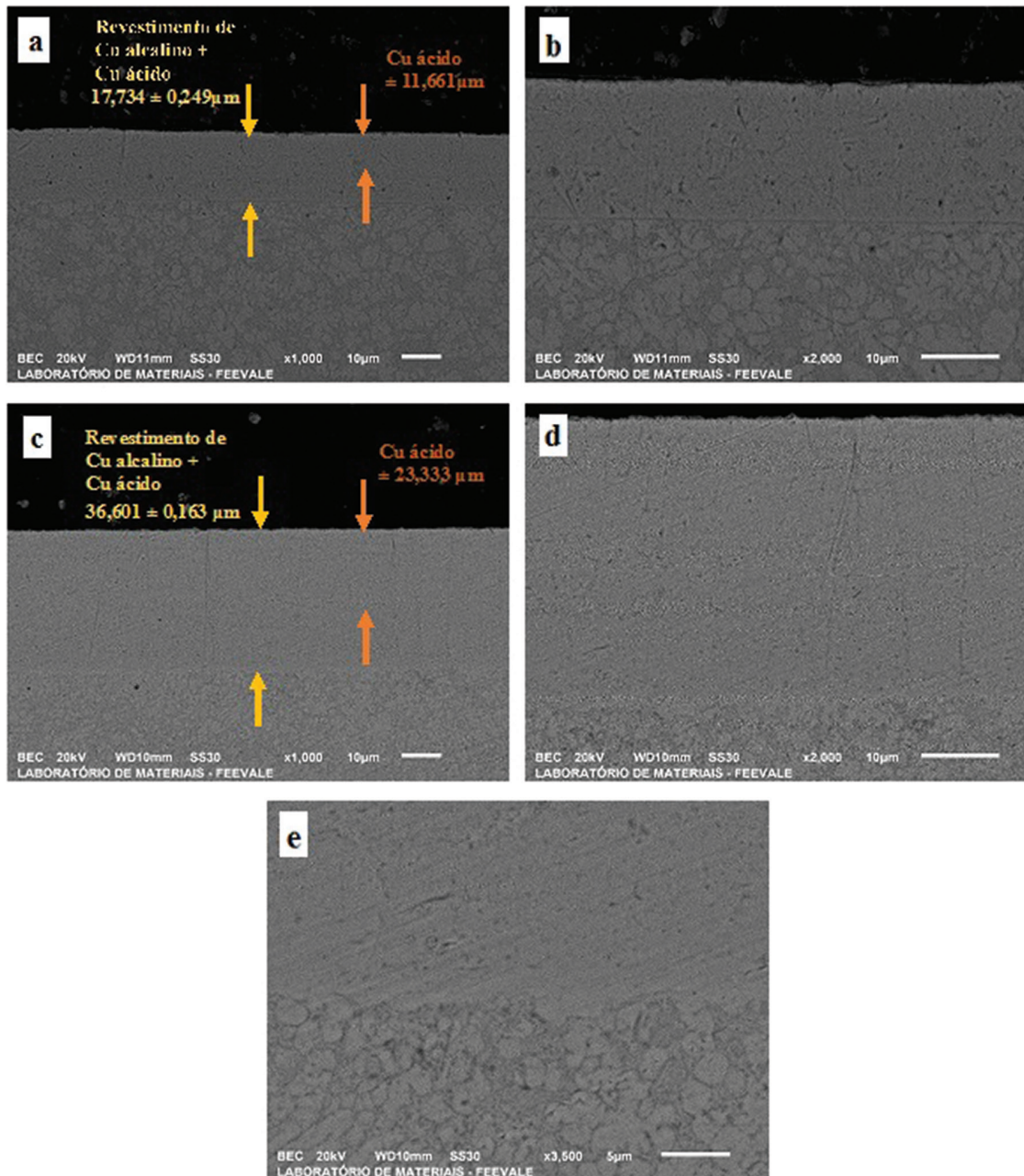


Figura 11: Micrografia em corte transversal das amostras de zamac não anodizado e eletrodepositado até cobre ácido (a-b) e zamac anodizado e eletrodepositado até cobre ácido (c-d-e), em diferentes magnificações.

No caso deste trabalho, observa-se que o níquel teve menor efeito nivelador na amostra não anodizada, a qual apresentou morfologia mais rugosa no banho de cobre ácido. Portanto, as rugosidades observadas no depósito de níquel são provenientes do depósito anterior.

Já na Figura 13 é apresentado as micrografias em corte transversal das amostras de Zamac não anodizado e eletrodepositado até níquel (a-b) e Zamac anodizado e eletrodepositado até níquel (c-d), em diferentes magnificações.

A amostra de Zamac não anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino, cobre ácido e níquel apresenta a espessura de camada de $28,278 \pm 0,098 \mu\text{m}$ (Figura 13). Descontando as camadas dos revestimentos anteriores, cobre alcalino e cobre ácido, a camada de níquel é de aproximadamente $10,544 \mu\text{m}$. Já a amostra de Zamac anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino, cobre ácido e níquel apresenta a espessura de camada de $46,534 \pm 0,093 \mu\text{m}$.

Descontando as camadas dos revestimentos anteriores, cobre alcalino e cobre ácido, a camada de níquel é de aproximadamente $9,933 \mu\text{m}$. Observa-se que, apesar de haver diferença na morfologia dos depósitos, quase

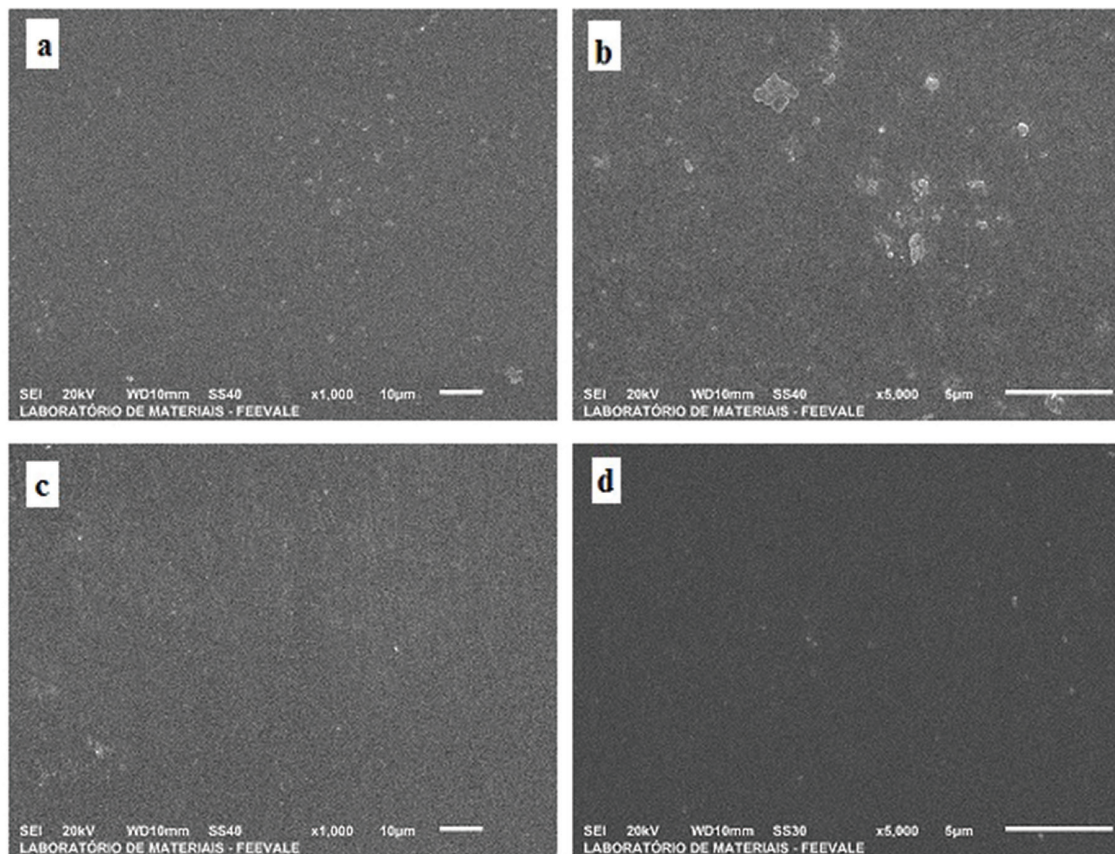


Figura 12: Micrografia das amostras de zamac não anodizado e eletrodepositado até níquel (a-b) e zamac anodizado e eletrodepositado até níquel (c-d), em diferentes magnificações de 1000× e 5000×.

não existe diferença entre as espessuras das camadas de níquel, o que pode ser devido a boa micro difusão do depósito, que copia a superfície.

A Figura 14 apresenta as morfologias das amostras de Zamac não anodizado e anodizado com processo de eletrodeposição de cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo. Este último revestimento, de cromo, forma uma fina camada de óxido de cromo quando em contato com o ar, formando uma barreira que tem como princípio evitar a possível oxidação na camada de níquel depositada anteriormente, com alteração da cor, deixando-a mais escura e brilhante [11, 16].

Após a sequência de eletrodeposições até o cromo é possível observar que em ambas as amostras, visivelmente, há nivelamento da superfície, como já esperado.

A Figura 15 mostra as seções transversais das amostras de Zamac não anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo e Zamac anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo.

Na Figura 15 observa-se que a amostra de Zamac não anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo apresenta a espessura de camada de $31,212 \pm 0,096 \mu\text{m}$. Descontando as camadas dos revestimentos de cobre alcalino, cobre ácido e níquel, a camada de cromo é de aproximadamente $2,933 \mu\text{m}$. Já a amostra de Zamac anodizado e eletrodepositado com cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo apresenta a espessura de camada de $49,268 \pm 0,338 \mu\text{m}$. Descontando as camadas dos revestimentos de cobre alcalino, cobre ácido e níquel, a camada de cromo é de aproximadamente $2,733 \mu\text{m}$. Novamente não se observa variação entre as camadas de cromo, assim como as de níquel. Nesse caso, a deposição de cromo está relacionada com a camada anterior, de níquel.

Para melhor visualização dos resultados de espessura de camada, os valores foram plotados no gráfico da Figura 16, para Zamac não anodizado e anodizado após processo de eletrodeposição.

Observa-se de acordo com o gráfico da Figura 16, que o revestimento obtido em Zamac após a anodização possui maior espessura em todos os processos de eletrodeposição, com cerca de 36,64% na espessura final, comparado ao não anodizado. Isso possivelmente está associado a melhor cobertura do processo inicial de cobre alcalino, em função do fechamento da porosidade com a anodização pois o processo bem como os

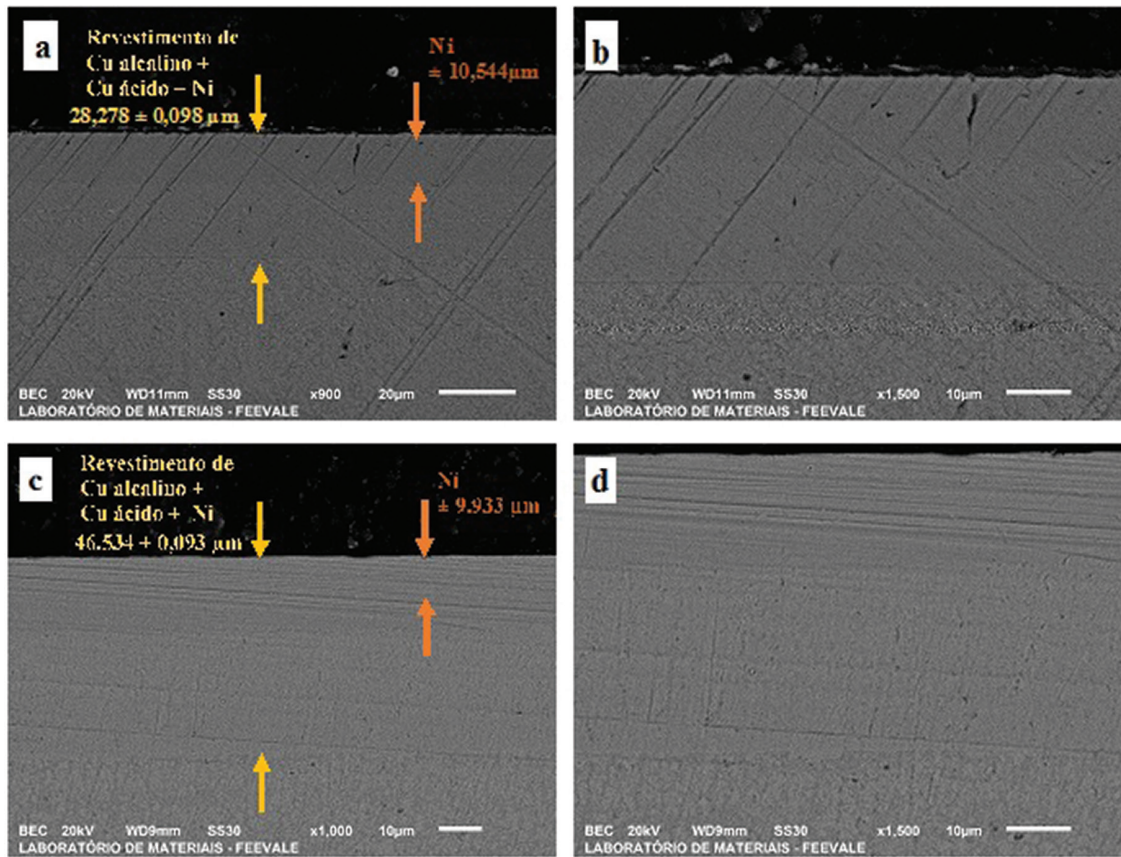


Figura 13: Micrografia em corte transversal das amostras de zinco não anodizado e eletrodepositado até níquel (a-b) e zinco anodizado e eletrodepositado até níquel (c-d), em diferentes magnificações.

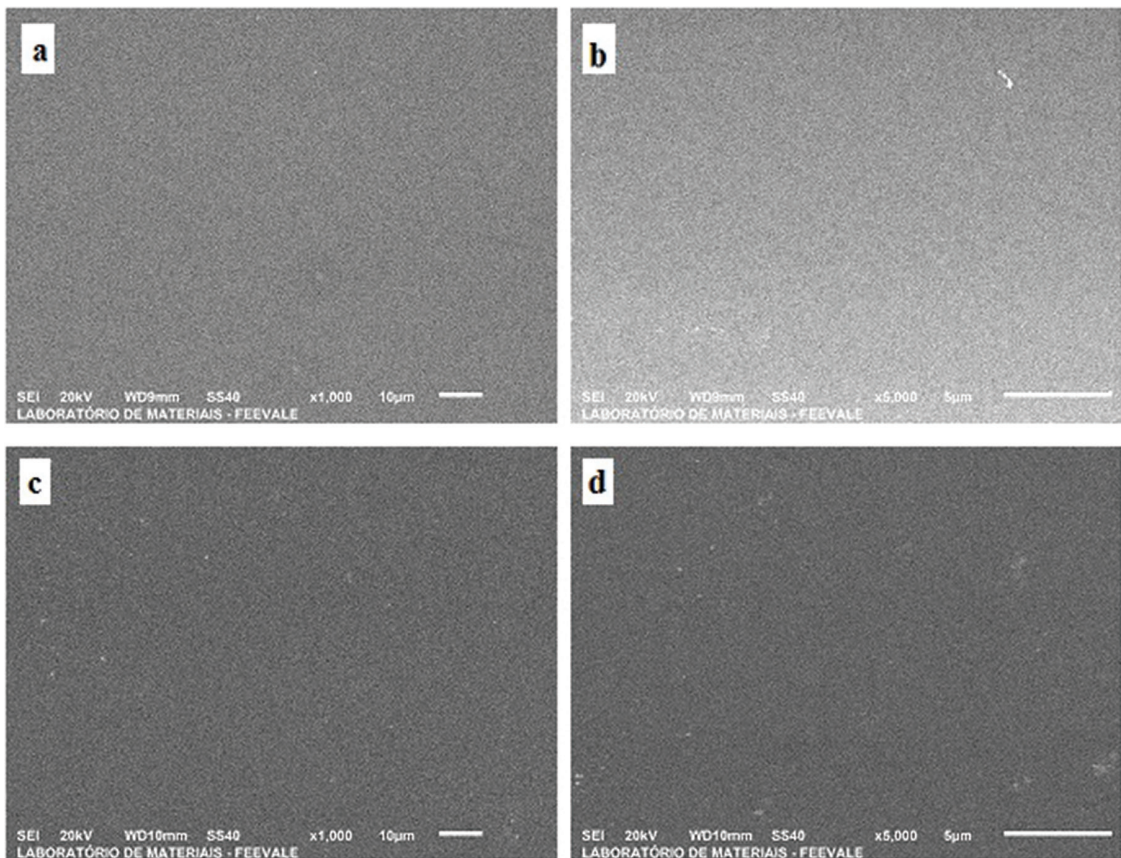


Figura 14: Micrografia das amostras de zinco não anodizado e eletrodepositado até cromo (a-b) e zinco anodizado e eletrodepositado até cromo (c-d), em diferentes magnificações de 1000x e 5000x.

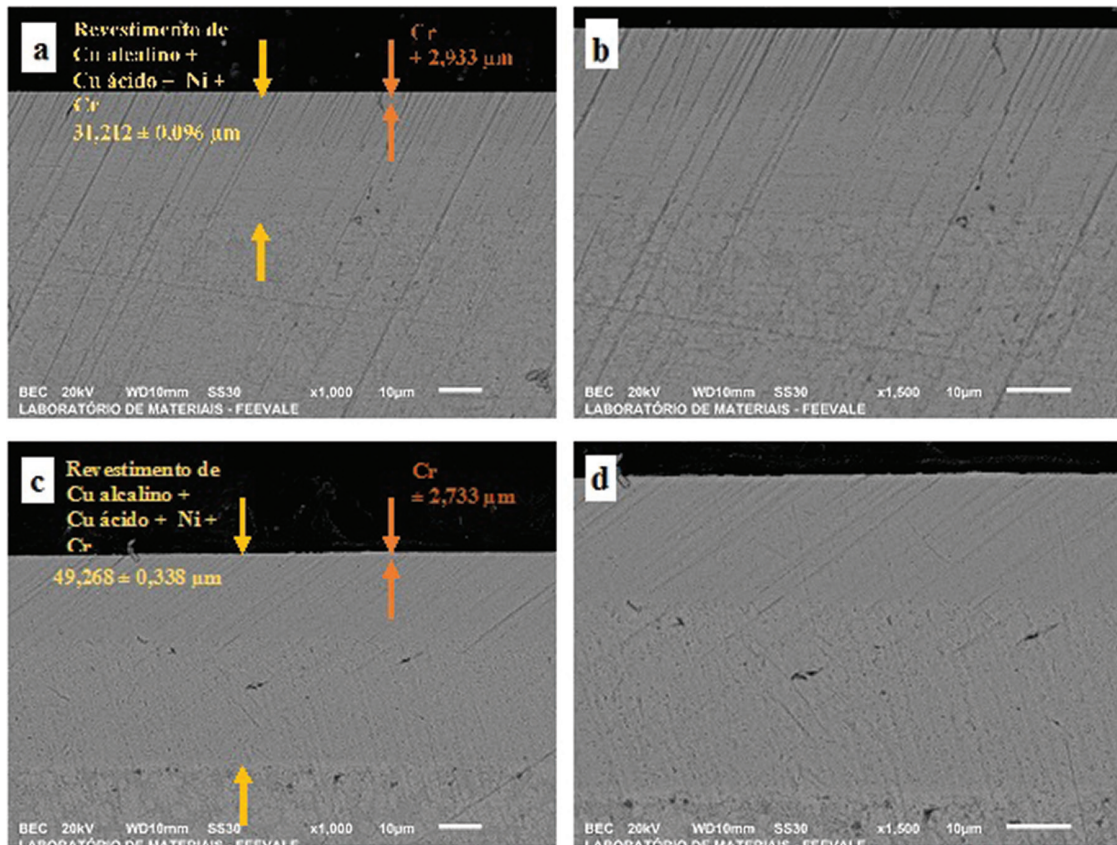


Figura 15: Vista em corte transversal das amostras de zamac não anodizado e eletrodepositado até cromo (a-b) e zamac anodizado e eletrodepositado até cromo (c-d), em diferentes magnificações.

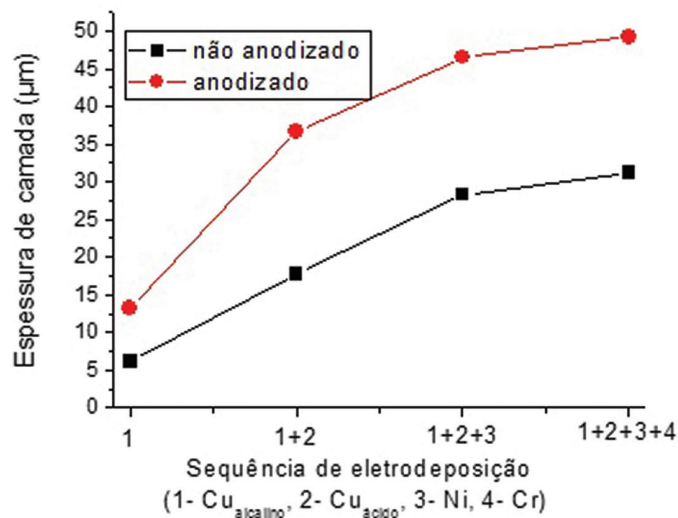


Figura 16: Espessura total dos revestimentos eletrodepositados nas amostras de zamac não anodizado e anodizado, após cada sequência de eletrodeposição, sendo: 1 - Cu_{alcalino}, 2 - Cu_{ácido}, 3 - Ni e 4 - Cr.

parâmetros de eletrodeposição não interferiram na espessura da camada tendo em vista que as peças foram “banhadas” juntas, ou seja, nas mesmas condições de processo, não ocorrendo variações de tempo, corrente e da gancheira.

Na Figura 17 são mostradas as espessuras de camada dos revestimentos de cada etapa do processo de eletrodeposição, em forma de gráfico, das amostras de Zamac não anodizado e anodizado.

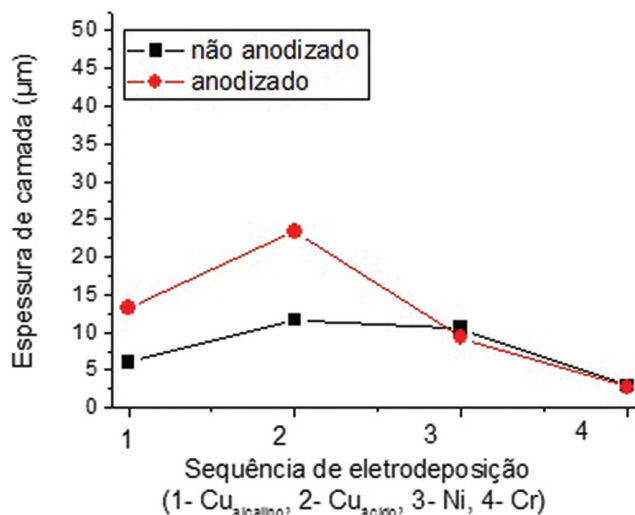


Figura 17: Espessura de camada total dos revestimentos em cada etapa do processo de eletrodeposição nas amostras de zamac não anodizada e anodizada.

De acordo com a Figura 17, se observa que os revestimentos de cobre ácido e cobre alcalino, obtidos por eletrodeposição são os que apresentam praticamente o dobro da espessura para as amostras anodizadas. Isto concorda com o fechamento dos poros do Zamac com o processo de selagem, permitindo que o revestimento se deposite de forma mais homogênea.

4. CONCLUSÕES

O processo de anodização forma cristalitas de oxalato de zinco e óxidos de zinco e alumínio na superfície do Zamac que cobrem as imperfeições da superfície da amostra, fechando as porosidades, o que influencia nos processos de eletrodeposição.

Após os processos de desengraxe e ativação, houve a dissolução parcial da camada anodizada de Zamac, resultando em estruturas lamelares superficiais possivelmente com maior quantidade de Al_2O_3 do que de oxalato e óxido de zinco.

No entanto, o processo de limpeza (desengraxe e ativação) não foi suficiente para dissolver a camada anodizada formada nas porosidades da superfície do zamac, favorecendo o nivelamento do revestimento de cobre alcalino eletrodepositado sobre o zamac. Isso resultou no dobro da espessura da camada de cobre alcalino na amostra de zamac anodizada em comparação à não anodizada.

Neste caso, para o Zamac não anodizado, é possível que a nucleação do cobre tenha iniciado em zonas de menor energia (zonas onde não havia porosidade). Com o decorrer da eletrodeposição, esses núcleos apresentaram crescimento planar, se sobrepondo, cobrindo a superfície do Zamac sem cobrir a porosidade.

O nivelamento do revestimento de cobre alcalino sobre a superfície de Zamac favoreceu a eletrodeposição com cobre ácido para a amostra anodizada, resultando em maior espessura de camada de cobre.

As amostras de Zamac sem e com anodização, eletrodepositada com cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo apresentaram espessuras de camada de níquel e de cromo muito próximas, o que pode ser explicado pela boa micro difusão do níquel, que copia a superfície da amostra. As amostras de Zamac sem e com anodização e com o processo de eletrodeposição de cobre alcalino, cobre ácido, níquel e cromo apresentaram espessuras de camada de cromo muito próximas, assim como na eletrodeposição níquel, com posterior nivelamento.

Portanto, conclui-se que o maior benefício do processo de anodização em zamac foi a redução e/ou eliminação dos defeitos de porosidade, proporcionando a obtenção de revestimentos de cobre com maior nivelamento, resultando em revestimentos finais de cromo mais espessos quando comparados ao processo industrial de Zamac não anodizado.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CNPq, entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: CAPES, FAPERGS e FINEP.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ASM Handbook Committee, “Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials”, Vol. 2, Materials Park, Editora ASM, 1990.
- [2] YOSHINO, N.Y. (coord.), *Manual de fundição sob pressão*, São Paulo, Grupo Votorantim Metais, 2010.
- [3] TAMIMI, N., NAFCHI, A.M., MOGHADDAM, H.H., *et al.*, “The effects of nanozinc oxide morphology on functional and antibacterial properties of tapioca starch bionanocomposite”, *Food Science & Nutrition*, v. 9, n. 8, pp. 4497–4508, 2021. <http://dx.doi.org/10.1002/fsn3.2426>. PMID:34401097.
- [4] SU, Z., ZHOU, W., “Porous anodic metal oxides”, *Science Foundation in China*, v. 16, n. 1, pp. 16–36, 2008.
- [5] RASHID, K., KHADOM, A., “Sulfosalicylic/oxalic anodizing process of 5854 aluminum-magnesium alloy: influence of sealing time and corrosion tendency”, *Results in Chemistry*, v. 4, pp. 100289, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100289>
- [6] DIENSTMANN, F.K., FUHR, L.T., SCHEFFEL, L.F., *et al.*, “Tratamento térmico em Zamac visando diminuir defeitos de porosidade”, *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 18, pp. e2070, 2021. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20212070>
- [7] MARCOLIN, P., KUNST, S.R., OLIVEIRA, C.T., *et al.*, “Effects of the Casting Temperature in the Leakage of Zamac 5”, *Materials Science Forum*, v. 899, pp. 458–462, 2017. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.899.458>
- [8] HU, X.G., ZHU, Q., MIDSON, S.P., *et al.*, “Blistering in semi-solid die casting of aluminium alloys and its avoidance”, *Acta Materialia*, v. 124, pp. 446–455, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.032>
- [9] DIETER, F.B., SCHEFFEL, L.F., MORISSO, F.D.P., *et al.*, “Análise dos efeitos da adição de alumina (Al₂O₃) na microestrutura e dureza do Zamac 5 fundido por gravidade”, *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 17, n. 4, pp. e1963, 2020. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20201963>
- [10] KANANI, N., *Electroplating- basic principles, processes and practice*. Berlin, Germany, Elsevier, 2004. 354 p.
- [11] FUHR, L., BIANCHIN, A., VECCHIA, F., *et al.*, “Influência dos defeitos de solidificação na resistência à corrosão do Zamac 5 obtido por injeção sob pressão”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 25, n. 2, pp. 1, 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1030>
- [12] ARNOLD, S., KUNST, S.R., FUHR, L.T., *et al.*, “Resistência à corrosão em diferentes tratamentos de superfície sobre ligas de zinco utilizados em metais sanitários”, *Revista Tecnologia e Tendências*, v. 10, n. 2, pp. 185–209, 2019. <http://dx.doi.org/10.25112/rtt.v10i2.1899>
- [13] VALANDRO, L., KUNST, S.R., COSTA, C.D., *et al.*, “Influência dos parâmetros de eletrodeposição de cobre e níquel sobre o zamac”, *Revista Tecnologia e Tendências*, v. 10, n. 2, pp. 159–184, 2019. <http://dx.doi.org/10.25112/rtt.v10i2.1891>
- [14] KUNST, S.R., BIANCHIN, A.C.V., MUELLER, L.T., SANTANA, J.A., VOLKMER, T.M., MORISSO, F.D.P., CARONE, C.L.P., FERREIRA, J.Z., MUELLER, I.L., OLIVEIRA, C.T., “Model of anodized layers formation in Zn-Al (Zamak) aiming to corrosion resistance”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 12, pp. 831–847, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.027>
- [15] SCHNEIDER, G.J., “Caracterização de superfície de zamac anodizado”, Monografia, Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul, 2022.
- [16] FOLDES, P.A., *Galvanotécnica prática*, v. 2. São Paulo, Polígono, 1971.
- [17] REUSS, F., *Desengraxamento e limpeza de metais. Corrosão e tratamentos superficiais dos metais*, Cap. 2, São Paulo, Associação Brasileira dos Metais, pp. 33–44, 1971.
- [18] REVEKO, V., MOLLER, P., “Special aspects of electrodeposition on zinc die castings”, *Nasf Surface Technology White*, v. 82, n. 8, pp. 1–9, 2018.
- [19] MAH, C.F., BEH, K.P., YAM, F.K., *et al.*, “Rapid formation and evolution of anodized Zn nanostructures in NaHCO₃ solution”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, v. 10, n. 5, pp. M105-M112, 2016.
- [20] MEHRABIAN, M., NAYEBI, B., DIETRICH, D., *et al.*, “Characteristics of dynamically formed surface oxide layers on moltenzinc–aluminum alloys: a multimodality approach”, *Thin Solid Films*, v. 667, pp. 34–39, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2018.10.008>

- [21] MALLORY, G.O., HAJDU, J.B., *Electroless plating: fundamentals and applications*, William Andrew, Norwich, NY, 1990.
- [22] FUCKNER, E.O., “Nucleação e crescimento de cobre eletrodepositado em silício”, Tese de M.Sc., Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2000.
- [23] SPIER, L.R. *Curso de Galvanoplastia ABTS. Apostila 10 Eletrodeposição de cobre e suas ligas*. São Paulo, SP, Editora: e-tec rede brasil, pp.104, 2010.
- [24] SILVA, G.P., SANTOS, A.G., CUNHA, R.S., *et al.*, “Avaliação de propriedades físicas e químicas de eletrodepósitos de Ni-W-P obtidos em célula de Hull”, *Química Nova*, v. 38, n. 10, pp. 1253–1259, 2015.
- [25] CECCONELLO, E.L.S., “Morfologia e porosidade de níquel eletrodepositado em cobre”, Tese de M.Sc., Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2006.