

## **INFLUÊNCIA DOS DEFEITOS SUPERFICIAIS DE FUNDIÇÃO EM FERRO FUNDIDO NODULAR NA EXUDAÇÃO DE SAIS DO PROCESSO DE ZINCAGEM**

D. R. Menegon, G. B. Barp, D. Petri, C. R. L. Lessa, A. L. Gasparin

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul,  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais - PPGTEM  
Endereço: Rua Avelino Antônio de Souza, 1730, Bairro Nossa Senhora de Fátima,  
CEP 95043-700, Caxias do Sul/RS.

Email: [danurm@hotmail.com](mailto:danurm@hotmail.com)

**Resumo:** *Este trabalho tem como finalidade pesquisar a influencia dos defeitos superficiais do ferro fundido nodular no aparecimento de pontos de corrosão na superfície do material após o processo de zincagem eletrolítica. Ao comparar as peças fundidas e as mesmas após processo de zincagem, através de análise metalográfica, análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e micro análise química (EDS), verificou-se a presença de não conformidade no fundido (substrato), caracterizada pela presença de óxidos que se propagando para a superfície do componente. Mediante os resultados obtidos constatou-se que os defeitos superficiais estão associados a problemas microestruturais, resultantes pela incrustação de sílica (SiO<sub>2</sub>), dross e outros óxidos que ocorrem na interface entre a peça e o revestimento de zinco. Por consequência, acarreta em fissuras na camada e exudação de sais oriundos da zincagem eletrolítica, que afloram para a superfície. Tal aspecto foi confirmado através da Análise de EDS, onde foi encontrado a presença dos elementos sódio (Na) e potássio (K,) oriundos dos processos de limpeza anteriores ao processo de zincagem. Da avaliação da camada superficial, pós processo de zincagem, foi constatada a uniformidade do revestimento de zinco eletro depositado sem indícios de não conformidades correlacionadas a defeitos superficiais.*

**Palavras chave:** defeitos de fundição, ferro fundido nodular, exudação de sais

**Abstract:** *This work aims to investigate the influence of surface defects of nodular cast iron in the appearance of corrosion points on the surface of the material after the process of electrolytic zinc plating. When comparing the castings and the same after galvanizing process through metallographic analysis, analysis by scanning electron microscope (SEM) and micro chemical analysis (EDS), there was the presence of non-compliance in the molten (substrate), characterized the presence of oxides that spreading to the component surface. From the results obtained it was found that surface defects are associated with microstructural problems resulting fouling by silica (SiO<sub>2</sub>), dross and other oxides occurring at the interface between the workpiece and the zinc coating. Consequently, results in cracks in the layer and salts derived exudation of the electrolytic galvanizing, which emerge to the surface. This was confirmed by EDS analysis, where it was found the presence of the elements sodium (Na) and potassium (K) arising from the previous cleaning processes to the galvanizing process. The evaluation of the surface layer, after process of galvanizing, was found uniform electro zinc coating deposited without nonconformity evidence correlated with surface defects.*

**Key Words:** *casting defects, nodular cast iron, exuding salts*

A propriedade técnica mais importante das camadas de zinco é sua resistência à corrosão. Isto é justificado através da camada protetora que se forma em contato com a atmosfera. Esta camada protetora uniforme e bem aderente é formada, principalmente de óxido de zinco, carbonato de zinco, bem como sulfato de zinco e cloreto de zinco (FOLDES, 1973). O zinco apesar de ser mais eletronegativo do que o aço ( $E^0\text{Zn}^{++}/\text{Zn} = -0,77\text{V}$  e  $E^0\text{Fe}^{++}/\text{Fe} = -0,44$ ) apresenta, na maioria dos meios naturais, taxas de corrosão inferiores ao aço. Assim, sua adequação como revestimento protetor do aço é devida a dois fatores:

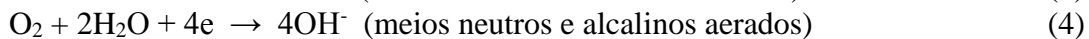
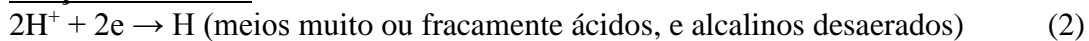
- Proteção catódica oferecida ao aço nas descontinuidades do revestimento;
- Taxas de corrosão no meio considerada relativamente baixa, permitindo poder de proteção por períodos relativamente longos.

Existem dois tipos de reações eletroquímicas responsáveis pela corrosão do zinco em meios naturais:

Reação anódica:



Reações catódicas:



De maneira geral o zinco apresentará desempenho satisfatório em meios de pH variando de 6 a 12. Por ser um material anfótero, apresentará altas taxas de corrosão em meios com pH abaixo de 6 e acima de 12. Ácidos fracos e fortes e bases fortes tendem a atacar o zinco prontamente, mas ele tem uma resistência geral às bases fracas. Ambientes industriais podem ser corrosivos ao zinco, especialmente de contiverem dióxidos de enxofre. O zinco é suscetível à corrosão por dióxido de enxofre, cloretos, e glicerina de baixo grau, mas é resistente a cloretos secos e ao ácido sulfídrico (PANOSSIAN, 1993).

O ataque dos diferentes climas sobre a camada de zinco é variável. Enquanto com o ar do campo e com o ar marinho há um pequeno ataque, pode-se dizer que em outros climas o ataque é mais intenso. A atmosfera industrial que contém dióxido de enxofre forma, através de oxidação, o sulfato, que é solúvel que é eliminado com a chuva. No caso do clima de marinho, as partes que estão em contato com a água são fortemente atacadas. A corrosão em névoa salina não é tão intensa, uma vez que a camada protetora não é influenciada pela presença da atmosfera de cloreto. Porém no clima tropical a camada é influenciada pela formação da umidade, apresentando-se assim um forte ataque (FOLDES, 1973).

Segundo a norma DIN 50960:2006, encontram-se os seguintes valores para a perda por ano da camada de Zinco expostas a atmosfera na Europa Central e na Europa Ocidental. Estes valores são mostrados na Tabela 1:

**Tabela 1 - Perda da Camada de Zinco em diferentes atmosferas**

Ambiente de exposição	Perda de Camada ( $\mu$ /ano)
Atmosfera Rural	1,0 a 3,4
Atmosfera de Cidade	1,0 a 6,0

Atmosfera Industrial	3,8 a 19
Atmosfera Marítima	2,4 a 15

---

Fonte: FOLDES, 1973

O produto de coloração avermelhada que é formado na corrosão do ferro e suas ligas, em um determinado ambiente, conhecido popularmente como ferrugem, esse é composto basicamente por óxido de ferro hidratado. O zinco também apresenta um produto de corrosão de cor e aparência característica, que formam um material de coloração branca. Ambos podem se formar pela ação do processo de corrosão atmosférica, porém, apresentam diferentes velocidades em função das condições de umidade, temperatura e principalmente dos constituintes do ar (PANOSSIAN, 1993).

A zincagem eletrolítica é um processo de revestimento anódico, que consiste em aplicar uma camada de zinco a um metal a fim de protegê-lo contra a corrosão. A deposição de metais acontece em uma célula eletrolítica, através da passagem de corrente elétrica, que com ajuda dos retificadores é separada em duas partes, a positiva e a negativa (Anodo e Catodo). A área anódica constituída por Zinco formará uma solução eletrolítica em meio ácido, sendo eletrodepositado na peça (catodo), formando a camada desejada de acordo com a corrente aplicada.

No processo de deposição de zinco sobre o substrato metálico se faz necessário à preparação do substrato para assegurar uma boa qualidade na camada do revestimento. Qualquer revestimento de acabamento pode apresentar baixo desempenho devido à qualidade dos banhos e a à preparação da superfície do substrato. Apenas uma peça bem limpa, isenta de óleos, óxidos ou outras sujidades pode desenvolver a formação de uma camada de revestimento com boa aderência.

O processo de zincagem eletrolítica consiste em uma sequência de banhos que envolvem basicamente três etapas: o pré-tratamento, o revestimento e a passivação e/ou cromatização.

O material metálico primeiramente deve ser desengraxado para a remoção de gorduras e graxas. Posteriormente é submetido à decapagem ácida, realizada para remover óxidos sobre a superfície. Nessas etapas estão intercaladas águas de lavagem para não ocorrer problemas de contaminação e arraste de sujeiras nos próximos procedimentos. Somente então, o material é zincado e cromatizado.

Durante o pré-tratamento a peça passa por desengraxe químico, a base de sais alcalinos, logo depois pela decapagem, mergulhando-se em solução ácida para remover óxidos, carepas de laminação, ferrugem e incrustações da superfície metálica. Após a etapa de desengraxe eletrolítico anódico, que é mais eficaz que a simples imersão a quente, devido à obtenção de bolhas de gás provenientes da eletrólise da água sobre a superfície metálica. Assim essas bolhas ao se desprenderem exercem uma ação mecânica, o que facilita a remoção das sujidades com ação mecânica da eletrólise (MARTINS, 2009). Na sequência, a última etapa de limpeza, o desengraxe por ultrassom. Quando sujeito ao ultrassom, o líquido de limpeza começa a oscilar numa alta frequência, esta oscilação causa uma ondulação típica padrão no líquido enquanto que o transdutor gera alternadamente pressão negativa e positiva. Durante a fase de pressão negativa, minúsculas cavidades são formadas no líquido exposto ao ultrassom, estas cavidades, então, sofrem um colapso na subseqüente fase de pressão positiva. Este procedimento é conhecido como cavitação e é o pré-requisito básico e indispensável para processos de limpeza por ultrassom, enquanto as cavidades estão em colapso, fortes ondas e turbulência aparecem na área em volta das cavidades. Esta turbulência é que remove a sujidade da peça (FOLDES, 1973).

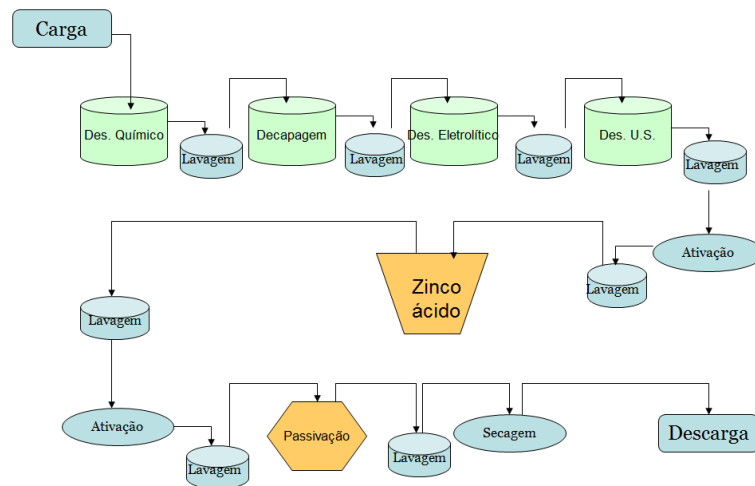
Após cada etapa de desengraxe e decapagem, as peças passam por enxágues em água. Se possível sugere-se que os últimos sejam compostos por água com alta pureza (deionizada), garantindo a total limpeza das peças e evitando a contaminação dos banhos seguintes. Depois do desengraxe as peças passam por uma neutralização, a última etapa do pré- tratamento, cuja função é eliminar restos de líquidos e restos salinos dos poros, ou outras imperfeições. Nesta etapa, chamada de ativação clorídrica, utilizam-se líquidos com reações fracamente ácidas.

Inicia-se então a etapa do processo de deposição eletrolítica de zinco (o revestimento) de zinco propriamente dito. Neste processo é usado o banho de zinco (Zn), onde as peças ficam submersas por um tempo e amperagem aplicada de acordo com a camada final desejada. Esta etapa é responsável por aumentar a resistência à corrosão. A peça passa novamente pelo enxágue, uma ativação nítrica e segue para a passivação. A passivação contém nitratos de cromo e cobalto que tem por finalidade melhorar a aparência dos depósitos e aumentar a proteção contra a corrosão.

Após essas etapas as peças passam por um enxágue e em seguida são encaminhadas para secagem em estufa.

Os fluxos do processo de zincagem são apresentados na Figura 1.

Figura1- Etapas da Zincagem Eletrolítica



Fonte: Autor, 2016.

Ferros fundidos são ligas ferrosas que contém na sua totalidade ferro, carbono, silício, manganês, fósforo e enxofre. São normalmente classificadas como ferro fundido ligas, cujo teor de carbono está acima 2,14%, porém, na prática, a grande parte dos ferros produzidos contém entre 2,5 e 4,5% de carbono. Essas ligas apresentam uma reação eutética durante a solidificação (CALLISTER, 2002).

Esta liga apresenta sua grafita na forma de nódulos ou esferoides que podem ser obtidos através da adição de pequena quantidade de certos elementos de liga como cério ou magnésio ou através de condições particulares de fabricação. A característica principal desse ferro fundido é a sua ductilidade, que chega a ser aumentada por um fator de até 20 vezes e a sua resistência chega a dobrar de valor (SHACKELFORD, 2008), No ferro fundido nodular observam-se três fases, perlita, ferrita e grafita (CHIAVERINI, 1996).

A estrutura de fundição de ferro fundido nodular inclui normalmente não apenas partículas esféricas de grafite, mas também outros desvios censuráveis de a maior compacidade, resultante de muitas causas diferentes (FONSECA, 2007 e RIPOSAN et al, 2008).

As falhas podem ter várias origens, desde a composição incorreta da liga, tipo e quantidade de inoculante adicionado, formação de dross, dos controles da temperatura do processo de fusão e solidificação, velocidade de vazamento, bem como reações entre o metal e o molde no momento da solidificação, conforme apresentado na Tabela 1, (RIPOSAN et al, 2008).

Peças fundidas que apresentam defeitos superficiais específicos, ao serem submetidas ao processo de zincagem eletrolítica, apresentam diminuição da resistência a corrosão, com aparecimento de pontos de corrosão característicos, com a presença de exsudação de sais do processo galvânico. Tal não conformidade permite durante a imersão das peças no processo de zincagem eletrolítica a absorção dos líquidos (sais), com posterior Exsudação. Os sais apresentam características higroscópicas e, portanto absorvem umidade do ar, favorecendo a oxidação superficial dos componentes.

O aparecimento da corrosão com exsudação de sais do processo galvânico em um componente automotivo de ferro fundido nodular é o ponto de partida para a avaliação do mecanismo dessa falha, correlacionando o sistema filme de zinco, interface e substrato com as etapas de fabricação do componente.

#### **MATERIAIS E MÉTODOS**

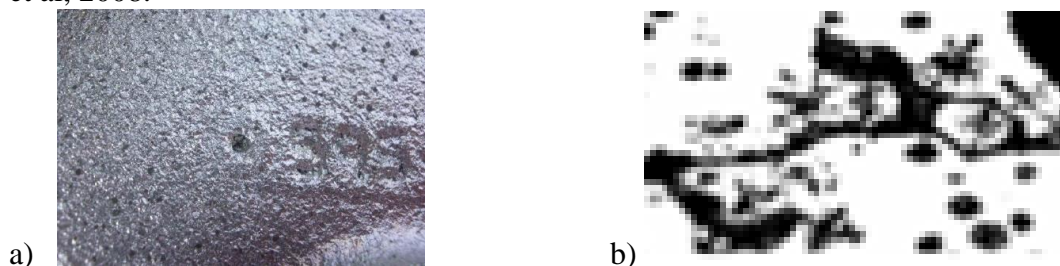
O microscópio óptico (MO) marca Zeiss, modelo Digimed Plus versão 5.0 G com ampliações de 100X até 1000X foi utilizado para avaliação do defeito de corrosão sobre a camada de zinco. A análise por MO foi utilizada após o ataque da amostra cortada na seção transversal, com ataque químico com Nital 2%. Observando-se também a região da interface do filme de zinco e substrato de ferro fundido nodular.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Hitachi, modelo TM 3000 com ampliações de 60X até 1200X foi utilizado para avaliação das fases ao redor e no defeito. Esse estava equipado com dispositivo para espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sendo utilizado para análise química elementar sobre o defeito.

As etapas do processo de zincagem foram também analisadas a partir dos resultados de microscopia.

#### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

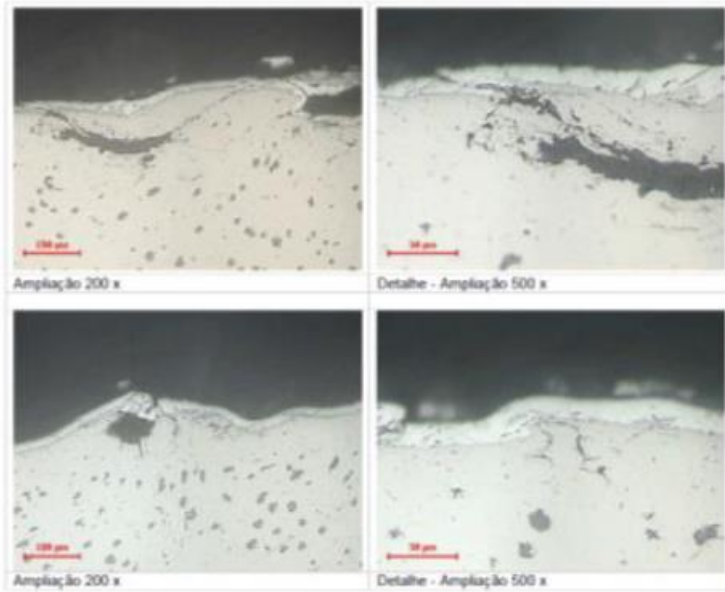
A partir do ensaio metalográfico e, através da comparação visual na região com a presença de exsudação de sais do processo galvânico mostrada na Figura 2, foi possível caracterizar o defeito tipo dross, comparando-se as Figuras 2a da microscopia com a 2b do RIPOSAN et al, 2008.



**Figura 2 – Ferro fundido nodular zincado com exsudação de sais (Fonte: a) AUTOR, 2016; b) RIPOSAN et al, 2008).**

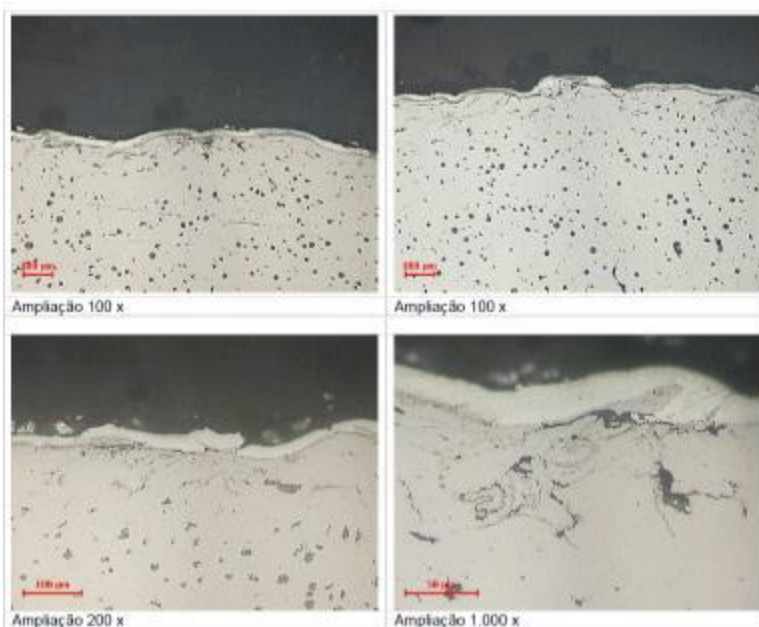
Nas Micrografias da Figura 3 evidencia-se a presença de não conformidades microestruturais no fundido (substrato), na interface com a camada de zinco,

caracterizado pela presença de óxidos de propagando para a superfície do componente, causando fissuras na camada. Sem o ataque metalográfico.



**Figura 3 – Análise metalográfica sem ataque**

Nas micrografias ópticas da Figura 4 evidencia-se novamente a presença de não conformidades microestruturais na interface com a camada de zinco, do tipo óxidos. Importante ressaltar ainda, que foi registrada uma uniformidade da espessura da camada de zinco, não sendo observados indícios de irregularidade ou não conformidades no revestimento superficial.



**Figura 4 – Análise metalográfica sem ataque**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para verificar as diferenças de fases na superfície. Na Figura 5 observa-se o aspecto geral da peça zincada evidenciando regiões de oxidação, com ampliação de 30x e de 300x. Nessa última, feita na periferia da oxidação superficial, apresenta um aspecto muito semelhante ao processo de exsudação de sais do processo galvânico.

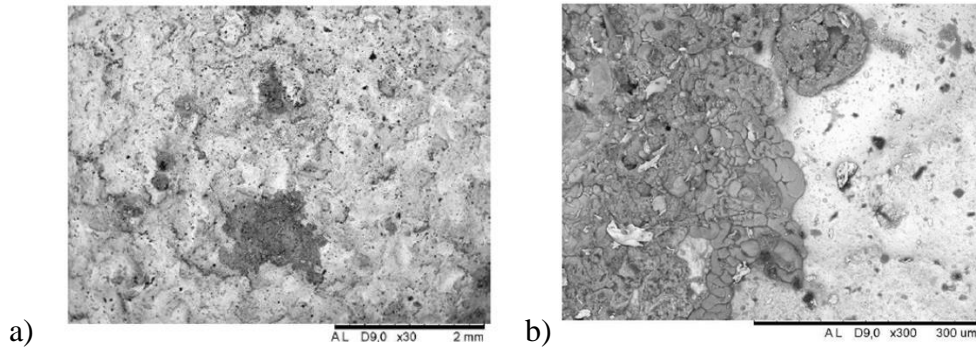


Figura 5 – a) Análise MEV ampliação 30x e b) Ampliação 300x (Fonte: Autor, 2016).

Durante análise no MEV foi possível através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) fazer uma avaliação química básica nos locais de ocorrência de oxidação. Na Figura 6 observa-se o ponto de oxidação, identificando a região de caracterização química (círculo em amarelo), ampliação 60x.

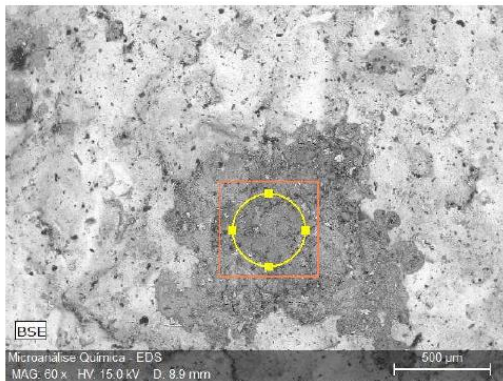


Figura 6 – Região de caracterização química por EDS (ampliação 60x)

Os resultados da análise quantitativa com os respectivos valores obtidos estão representados na Figura 7. Nota-se a presença de zinco (Zn), natural da camada zincada, e os Elementos Sódio (Na) e Potássio (K), resultantes na exsudação de sais do processo de revestimento superficial, causando a reação de oxidação observada na superfície do componente. Os demais componentes são típicos da liga de ferro fundido.

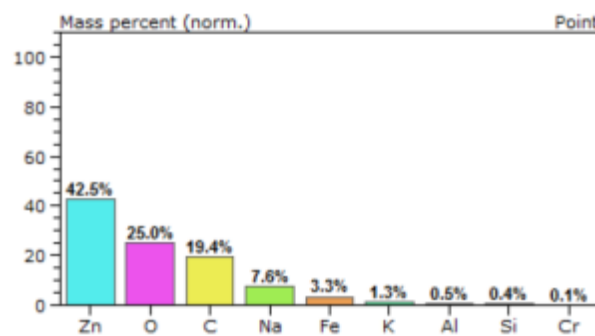


Figura 7 – Percentual de massa dos componentes da caracterização química

Na Figura 8 observa-se identificando a região de caracterização química (círculo em amarelo) em ponto de heterogeneidade encontrada no substrato, na interface da camada de zinco. Ampliação 1200x.

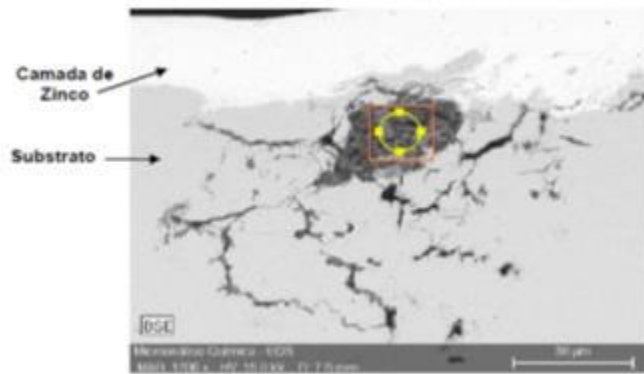


Figura 8 – Região de caracterização química (Ampliação 1200x)

A Figura 9 apresenta os resultados da análise quantitativa com os respectivos valores obtidos. Nota-se elevados percentuais do elemento oxigênio (O) e Silício típicos da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), resultante do processo de fundição do componente.

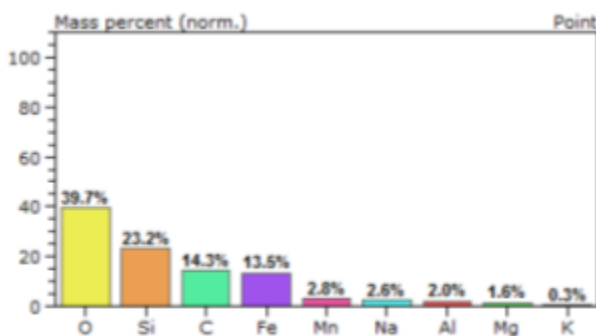


Figura 9 – Percentual de componentes da caracterização química

## CONCLUSÕES

Através do estudo realizado pode-se observar que os defeitos superficiais no substrato fundido afetam a qualidade do componente automotivo. Dos resultados das Análises realizadas, podemos concluir que o aparecimento de pontos de oxidação na superfície do componente, está associado à presença de defeitos superficiais no fundido, identificados como incrustação de Sílica ( $\text{SiO}_2$ ), rugosidade, assim como falhas microestruturais presentes na interface entre o metal de base e a camada zincada, promovendo fissuras na mesma. Tais não conformidades permitem a exsudação de sais do processo galvânico para a superfície do componente, sendo que todos os elementos químicos identificados por EDS confirmam a correlação entre estes cristais purgados e os sais da zincagem. Para isso é importante se ter um controle íntimo dos parâmetros e etapas do processo de fundição, a fim de garantir a qualidade final do fundido a fim de eliminar o problema de corrosão de zinco sobre o substrato de fundido nodular.



## REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia dos Materiais Uma Introdução**. 5ª. Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002. cap. 9 e 11.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 6ª Edição, ABM, 1988.

FOLDES, Peter Albert. **Galvanotécnica: prática**. 2 v. São Paulo: Polígono, 1973.

FONSECA, M. T. **Formação de Defeitos em peças de ferro fundido cinzento e nodular**. SENAI, São Paulo, 2007.

MARTINS, Douglas F. **Estudo de Banhos Ácidos para a substituição de Banho Alcalino Cianídrico na Eletrodeposição de Zinco sobre Pregos**. (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PANOSSIAN, Zehbour. **Manual corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo, 1ª Edição, vol II: IPT, 1993.

RIPOSAN, I; CHISAMERA, M; STAN,S; SKALAND, T. **Surface graphite Degeneration in Ductile Iron Castings for Resin Molds**. TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY ISSN 1007-0214 08/20 pp157-163 Volume 13, Number 2, 2008.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. SCHEUNEMANN, R. **Regeneração de areia de fundição através de Tratamento químico via processo fenton**. 2005.