

## Selagem de zamac anodizado

### Anodized zamac sealing

Carolina Dias da Costa<sup>1</sup>, Sandra Raquel Kunst<sup>2</sup> , Tamires Lovato<sup>1</sup>,  
Eduardo Luis Schneider<sup>3</sup>, Cláudia Trindade Oliveira<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Projeto de Fixação de Recursos Humanos, Programa de Formação de Recursos Humanos em Áreas Estratégicas Nível A. Sapucaia do Sul, RS, Brasil.

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, Agronomia, 91501-970. Porto Alegre, RS, Brasil.

e-mail: carooldc18@gmail.com, tessaro.sandra@gmail.com, lovatotamires.ciencias@gmail.com, prof.eduardo@ufrgs.br, cto@feevale.br

---

#### RESUMO

Estudos já demonstraram que a anodização de zamac é uma alternativa para minimizar os efeitos corrosivos da liga. Outros estudos, em alumínio, demonstraram que quando anodizado e selado pelo processo à quente, promove aumento da sua resistência à corrosão. No entanto, não se tem relatos na literatura sobre selagem à quente em zamac anodizado. O objetivo deste trabalho é identificar o efeito da selagem, quanto a resistência de corrosão, sobre zamac anodizado. Para tanto, peças de zamac 5 lixadas e polidas industrialmente foram anodizadas em eletrólito 0,3 M de ácido oxálico em diferentes tempos (5, 30 e 60 minutos), e posteriormente seladas em H<sub>2</sub>O destilada à 90°C por uma hora. As peças foram analisadas por técnicas morfológicas e de corrosão. Os resultados mostraram que com o aumento do tempo de anodização os cristallitos maiores dissolvem-se originando cristallitos menores até a formação de camada lisa. Além disso, o processo de selagem promoveu a hidratação dos produtos anodizados do zamac. No entanto, com o aumento do tempo de anodização, a camada de óxido ficou mais compacta, devido aos menores cristallitos, com diminuição da espessura, devido à camada lisa. Isso resultou no melhor desempenho anticorrosivo da amostra anodizada por 5 minutos e selada.

**Palavras-chave:** Zamac; Anodização; Selagem à quente.

---

#### ABSTRACT

Studies have already shown that zamac anodizing is an alternative to minimize the corrosive effects of the alloy. Other studies, in aluminum, demonstrated that when anodized and sealed by the hot process, it promotes an increase in its resistance to corrosion. However, there are no reports in the literature about heat sealing in anodized zamac. The objective of this work is to identify the effect of sealing, in terms of corrosion resistance, on anodized zamac. For this purpose, industrially sanded and polished pieces of zamac 5 were anodized in 0.3 M oxalic acid electrolyte at different times (5, 30 and 60 minutes), and subsequently sealed in distilled H<sub>2</sub>O at 90°C for one hour. The parts were analyzed using morphological techniques and corrosion tests. The results showed that with increasing anodization time, the bigger crystallites dissolve, originating smaller crystallites until the formation of a smooth layer. In addition, the sealing process promoted hydration of the anodized zamac products. However, with increasing anodizing time, the oxide layer became more compact, due to smaller crystallites, with a decrease in thickness, due to the smooth layer. This resulted in the best anti-corrosive performance of the 5-minute anodized and sealed sample.

**Keywords:** Zamak; Anodizing; Hot sealing.

## 1. INTRODUÇÃO

O Zamac é uma liga de zinco, alumínio, magnésio e cobre, que apresenta ótimas propriedades quando comparado ao latão (metal utilizado nas mesmas aplicações), como baixo ponto de fusão e boa fluidez para produzir peças de geometrias complexas e riquezas de detalhes pelo processo de injeção sob pressão [1–3]. O processo de injeção sob pressão para obtenção de zamac 5 permite maior produtividade associada a melhores características dimensionais, além de apresentar custo 30% menor do que o do latão. Entretanto, neste processo é comum que ocorra a formação de porosidades nas peças em razão dos gases que quando retidos na massa fluida não conseguem escapar totalmente [4]. Com o objetivo de reduzir a porosidade, própria do Zamac, alguns processos são realizados de modo a preencher esses poros [5].

Um dos processos mais recentes, consiste em uma oxidação eletrolítica em que o metal a ser tratado é usado como ânodo e o cátodo pode ser qualquer metal condutor não reativo ao eletrólito. Sobre o metal (ânodo) cresce uma camada de óxido que pode ser do tipo barreira ou do tipo porosa [6–8]. A camada de óxido obtida possui espessura maior que a formada naturalmente ao ar e apresenta as seguintes características: grande aderência, pouca elasticidade, grande resistência ao desgaste mecânico e à corrosão [5, 9–13].

Um estudo realizado por KUNST *et al.* [14] mostrou que o processo de anodização do zamac produz a formação de revestimento com melhor desempenho anticorrosivo quando comparado com zamac não anodizado. Este efeito foi atribuído às características do revestimento que induzem à formação de produtos de corrosão protetores sobre a superfície do zamac.

Em 1929, Setoh e Miyata, relataram um método de selagem em que os poros do alumínio foram obstruídos usando vapor pressurizado, melhorando a resistência à corrosão do filme. Desde então observaram-se diversos métodos de selagem, como selagem com água fervente e selagem com sais metálicos ou outros compostos adicionados (selagem à base de Ni e selagem à base de Cr (VI) [15, 16].

Portanto, sabe-se que, em anodização de alumínio, é feita a selagem visando melhorar ainda mais o processo corrosivo da liga. O processo de selagem em alumínio anodizado é realizado à quente, com a hidratação do óxido. No entanto, até o presente momento não se tem relatos de selagem em zamac anodizado. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo identificar o efeito da selagem, em relação à resistência à corrosão, sobre o zamac anodizado.

## 2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 2.1. Preparação das amostras

As amostras de zamac 5 foram preparadas superficialmente por meio de processo de lixamento e polimento industrial, com lixas de SiC na seguinte sequência: 1) lixamento com lixas SiC, granulometria 320, 2) vibro-acabamento por 2 horas em chip de poliéster e água e 3) polimento com massa de corte e escova de sisal. Depois disso, as amostras de zamac foram limpas com desengraxante eletrolítico a base de hidróxido de sódio e metassilicato de sódio com aplicação de 4,5 V por um minuto a 50°C. Em seguida, as peças foram lavadas em água e após ativadas em produto comercial a base de ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fluorídrico por 45 segundos e, por fim, lavadas em água para posterior anodização.

### 2.2. Anodizações das amostras de zamac

As anodizações das amostras de zamac foram realizadas com uso de uma fonte de tensão de 300 V – 500 mA, acoplada a um computador com software para registro de dados. O processo de anodização foi feito em 0,3M de ácido oxálico com cátodo de grafite. A anodização iniciou em modo galvanostático com aplicação de 10 mA/cm<sup>2</sup> até atingir o potencial de 100 V, passando a modo potencioestático com potencial de 100V [4], por 5, 30 e 60 minutos, à temperatura ambiente.

### 2.3. Selagem com água destilada

A selagem das amostras de zamac 5 anodizadas por tempos de 5, 30 e 60min foi feita por meio de imersão em H<sub>2</sub>O destilada à 90 ± 2°C, sem agitação, por 1h. Depois disso, as amostras foram secas com ar frio [15].

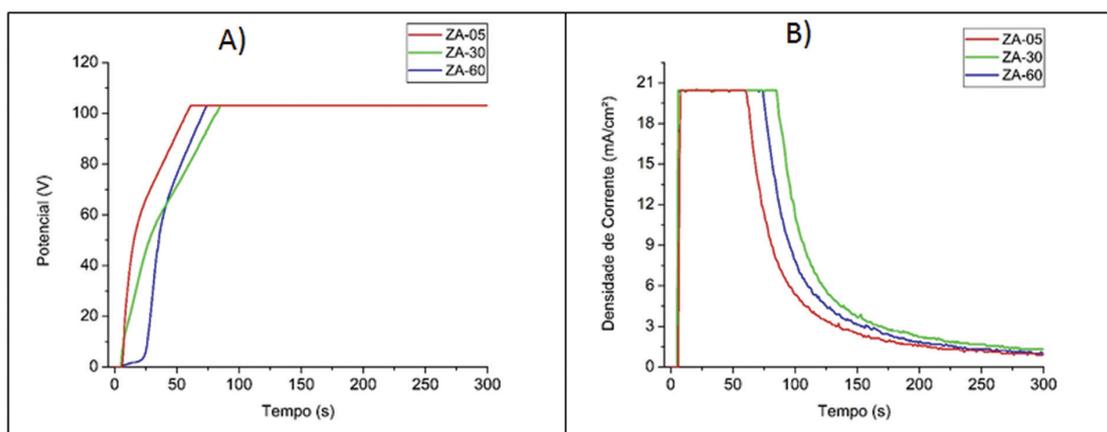
Para efeito de simplificação, foi utilizada a nomenclatura descrita na Tabela 1 para identificação das amostras.

### 2.4. Análise morfológica por meio de microscópio eletrônico de varredura

As amostras de zamac foram inicialmente metalizadas com fino filme de ouro para condução elétrica. Depois de metalizadas, as amostras foram analisadas em vista de topo em equipamento modelo JSM-6510LV *Scanning Electron Microscope*, marca JEOL.

**Tabela 1:** Nomenclatura e parâmetros utilizados nas amostras estudadas.

AMOSTRA	PARÂMETROS
ZA	Zamac puro – somente lixado e polido industrialmente
ZA-05	Zamac anodizado em 5 minutos
ZA-30	Zamac anodizado em 30 minutos
ZA-60	Zamac anodizado em 60 minutos
ZA-05-SH	Zamac anodizado em 5 minutos com selagem por 1h
ZA-30-SH	Zamac anodizado em 30 minutos com selagem por 1h
ZA-60-SH	Zamac anodizado em 60 minutos com selagem por 1h



**Figura 1:** Transientes de potenciais (A) e densidade de corrente (B) das amostras de zamac 5 anodizadas em 0,3 M de ácido oxálico com cátodo de grafite.

## 2.5. Análise eletroquímica de polarização potenciodinâmica

O comportamento eletroquímico das amostras de zamac foi avaliado por meio de polarização potenciodinâmica em eletrólito 0,6 M de NaCl, simulando atmosfera corrosiva com varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  iniciando em  $-200 \text{ mV}$  até  $+400 \text{ mV}$  com relação ao potencial de circuito aberto. Este ensaio foi realizado em um potenciostato, marca autolab, modelo PGSTAT 302.

## 2.6. Mapeamento químico

O mapeamento químico foi feito por meio de sonda de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) acoplada ao MEV realizado nas amostras de zamac em vista de topo após anodização de 5, 30 e 60 minutos e após anodização e selagem. O equipamento MEV utilizado para análise foi o modelo JSM-6510LV da marca Jeol.

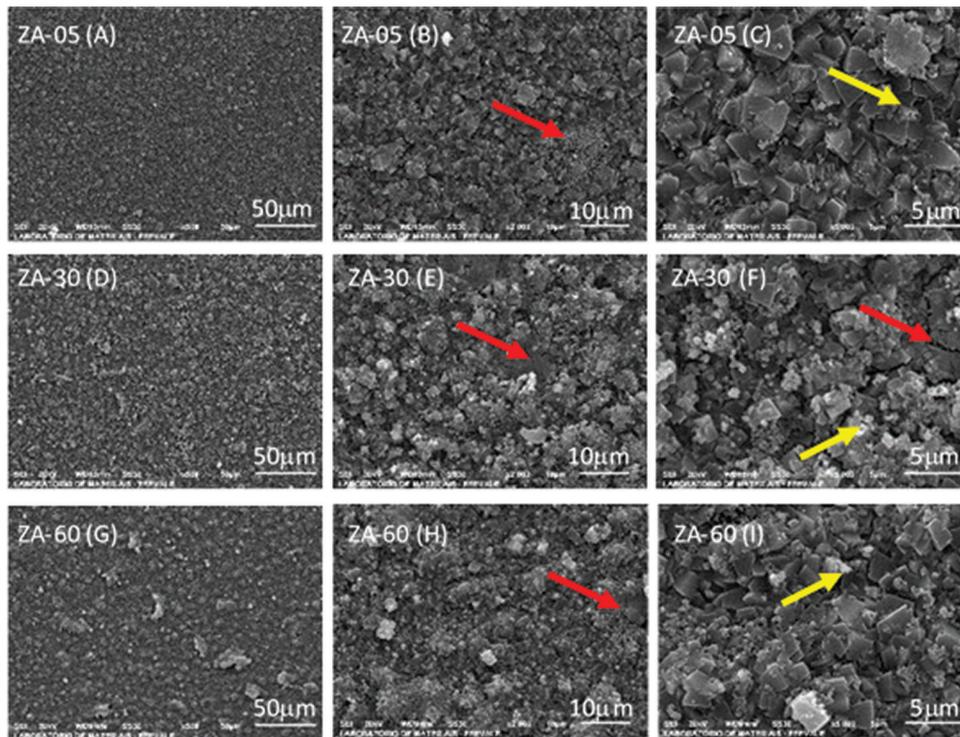
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Curvas de anodização das amostras de zamac 5

A Figura 1 mostra os transientes de potencial (A) e densidade de corrente (B) das amostras de zamac 5 anodizadas em 0,3 M de Ácido Oxálico. As curvas estão identificadas de acordo com o tempo de anodização, e os gráficos plotados até 300 segundos para melhor visualização.

Observa-se na Figura 1(A), que os transientes de potencial apresentam comportamento semelhante independente do tempo de anodização. No início da anodização, ocorre um atraso no transiente de potencial que, de acordo com LILOV *et al.* [17], foi atribuído ao período de indução com a formação de cristais de zinco na superfície em função do contato com o eletrólito. Segundo o autor, o período de indução diminui à medida que a concentração do eletrólito aumenta.

Após o período de indução, observa-se um aumento linear do potencial (até atingir 100 V) gerando uma constante ( $\partial V/\partial T$ ) chamada de taxa de anodização. Neste mesmo período a densidade de corrente diminui a um valor bastante pequeno, porém diferente de zero, o que pode estar associado à dissolução do óxido seguida da formação de porosidade [14].



**Figura 2:** Micrografia em vista de topo de ZA-05, ZA-30, ZA-60, nas magnificações de (A, D, G) 500×, (B, E, H) 2.000× e (C, F, I) 5.000×.

### 3.2. Análise morfológica de topo das amostras de zamac 5 anodizadas e seladas

A Figura 2 mostra a morfologia da superfície das camadas anodizadas em 5, 30 e 60 minutos, do zamac 5, em vista de topo.

Observa-se que todas as amostras anodizadas em diferentes tempos não apresentaram as ranhuras oriundas do lixamento e polimento industrial, indicando que o processo de anodização preenche todas as imperfeições da superfície do zamac.

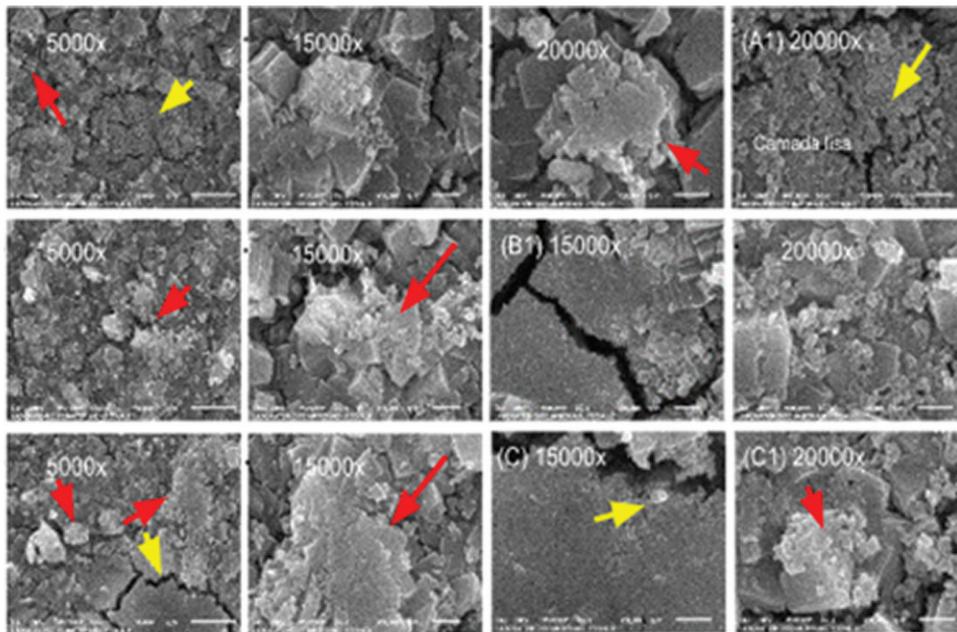
Em maiores magnificações percebe-se a formação de cristalitas (seta amarela) de oxalato de zinco e camada lisa (seta vermelha) de óxido de zinco. KUNST *et al.* [14], sugerem que a formação de cristalitas e camada lisa está relacionada com o tempo de anodização. Nos primeiros segundos de anodização forma-se o oxalato de zinco, na forma de cristalitas, devido às espécies provenientes do ácido oxálico. Como o oxalato de zinco é solúvel em meio aquoso, ele é solubilizado no eletrólito aquoso de ácido oxálico e convertido em  $\text{CO}_2$ , deixando  $\text{Zn}^{2+}$  em solução, ao mesmo tempo que zinco e alumínio começam a oxidar. Com o aumento do tempo de anodização, a oxidação de zinco e alumínio é favorecida em função da dissolução do oxalato de zinco, originando as camadas lisas.

Observa-se na amostra de zamac anodizada em 5 minutos (Figura 2(C)) a presença de cristalitas de tamanho maior do que aqueles verificados por KUNST *et al.* que anodizaram zamac na mesmas condições deste trabalho. No entanto, no trabalho de Kunst, antes de serem anodizadas, as amostras de zamac foram lixadas e polidas até acabamento espelhado, enquanto neste trabalho, as amostras ainda continham ranhuras do lixamento industrial o que pode ter influenciado no tamanho dos cristalitas. Sabe-se que durante o processo de anodização, ocorre uma distribuição de corrente ao longo da superfície da amostra.

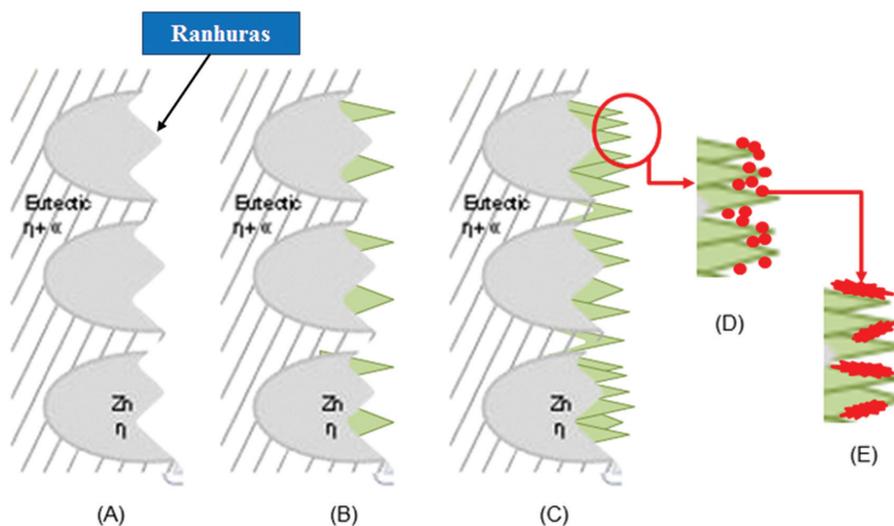
Portanto, quanto mais lisa e homogênea for a amostra melhor será a distribuição de corrente e portanto, menores ou melhor distribuídos serão os cristalitas que formam a camada durante a anodização do zamac. Com o tempo de anodização, observa-se que os cristalitas maiores, Figura 2C, dão lugar a cristalitas menores, Figura 2I, por um processo de dissolução [14], concordando com os transientes de densidade de corrente, Figura 1B, em que a densidade de corrente final não é nula.

Na Figura 3 estão mostradas as micrografias ao MEV, em maiores magnificações do zamac anodizado por 5, 30 e 60 minutos.

De acordo com a Figura 3, observa-se, que em todos os tempos de anodização, há formação de cristalitas menores (setas vermelhas) a partir dos cristalitas já existentes. Neste caso, os cristalitas menores podem se originar da dissolução do zinco [14] contido nos cristalitas maiores. Além disso, a camada lisa, indicada pelas



**Figura 3:** Micrografia em vista de topo de (A) ZA-05, (B) ZA-30, (C) ZA-60, nas magnificações de 5.000x, 15.000x e 20.000x.

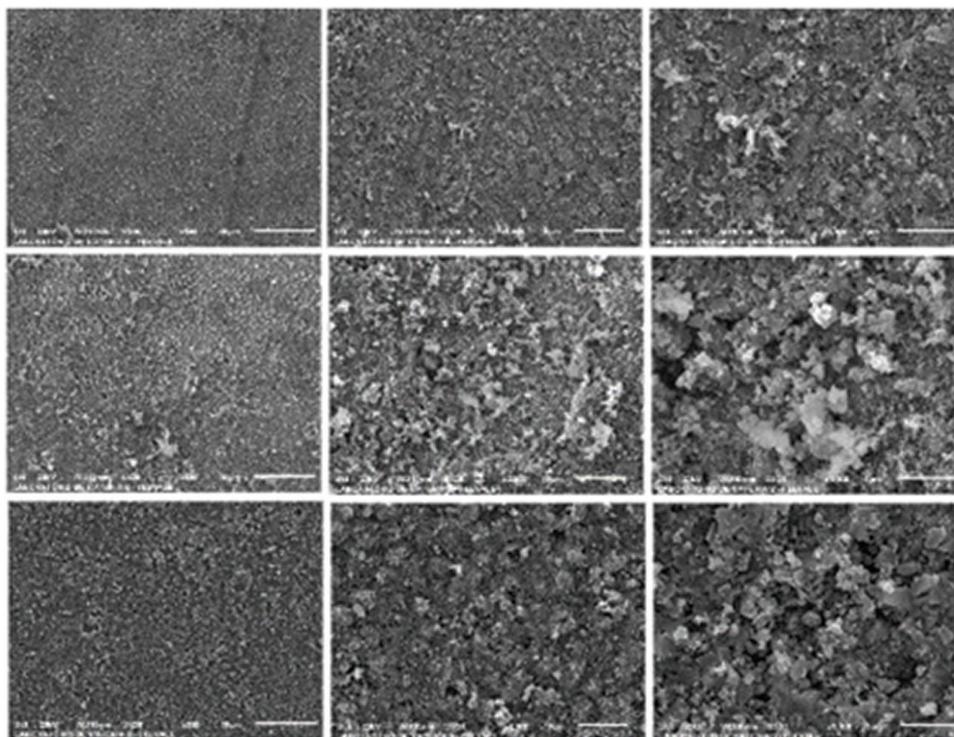


**Figura 4:** Modelo ilustrativo de formação da camada anodizada em zamac contendo ranhuras do lixamento e polimento industrial.

setas amarelas, parece ser formada por aglomerados de cristalitos e torna-se mais compacta com o tempo de anodização. Portanto, a formação dos cristalitos, a partir do período de indução [14] continua ocorrendo com o tempo de anodização, formando novos cristalitos.

Isto pode ser melhor ilustrado de acordo com o modelo de formação de camada anodizada em zamac sem preparação superficial, sugerido na Figura 4.

Conforme ilustração, Figura 4, a etapa (A) mostra o zamac contendo ranhuras oriundas do processo de lixamento industrial (indicada na Figura 4). Na etapa (B), com o início do processo de anodização, ocorre o início da formação de cristalitos, indicados pela seta verde, a partir das ranhuras da superfície do zamac. Na etapa (C) ocorre o aumento da quantidade de cristalitos na superfície do zamac até 5 minutos de anodização, passando para a etapa (D) que indica que, após 5 minutos inicia a dissolução dos cristalitos, originando cristalitos menores, indicado pelos pontos vermelhos. A etapa (E) mostra que a quantidade de cristalitos menores, obtidos a partir da dissolução (com aumento do tempo de anodização) dos cristalitos maiores se aglomeram formando uma camada lisa.



**Figura 5:** Micrografia em vista de topo de (A) ZA-05-SH, (B) ZA-30-SH, (C) ZA-60-SH, nas magnificações de (1) 500×, (2) 2.000× e (3) 5.000×.

A Figura 5 mostra a morfologia da superfície da amostra de zamac 5 anodizado após o processo de selagem à quente em água destilada pelo tempo de uma hora.

A amostra anodizada em 5 minutos após a selagem (Figura 5 (A1)) apresentou uma superfície aparentemente mais homogênea comparada às demais, em 30 minutos (Figura 5 (B1)) e 60 minutos (Figura 5 (C1)). Isso pode ter ocorrido devido à hidratação provocada pelo processo de selagem. Na selagem do óxido de alumínio poroso, como as paredes dos poros e a superfície do filme dissolvem por imersão em água fervente, a alumina hidratada precipita, devido a sua baixa solubilidade, como pequenos flocos uniformemente dispersos dentro dos poros e na superfície [18].

Analisando a Figura 5 (C3) é possível observar que a camada selada em maior tempo de anodização ainda contém cristalitos, porém pouco definidos comparados aos das amostras somente anodizadas, em sua superfície. Na selagem de alumínio, com o óxido imerso em água fervente, ocorre diminuição do pH nos poros, resultando em dissolução do filme e precipitação de alumina hidratada conhecida como boemita (Ono e Asoh, 2021). Conforme autores após completar o preenchimento dos poros, a reação de dissolução do filme anódico muda de expansão de poros para afinamento de filme formando uma estrutura de hidratação composta por camadas de boemita intermediárias, externas e ásperas no topo do filme poroso [18].

No caso do zamac, a formação de cristalitos é maior com o tempo de anodização. Portanto, na anodização de 60 minutos com selagem de uma hora é possível que tenha formado óxido de zinco hidratado pois à medida que o tempo de selagem aumenta, o topo das camadas de hidratação torna-se mais espesso enquanto a camada porosa torna-se mais fina [18].

Nos tempos de 30 minutos (ZA-30(F)) e 60 minutos (ZA-60(I)) na Figura 3, percebe-se espaços de superfície lisa, que já não são mais visíveis nos mesmos tempos na Figura 5 (B3) e (C3) após selagem, devido a formação de óxido de zinco da dissolução do oxalato de zinco [18].

A partir disso, a Figura 6 mostra uma ilustração de onde inicia o processo de selagem (identificado pela seta vermelha) no alumínio e no zamac após anodização. De acordo com a Figura 6, o processo de selagem no alumínio (A) atua primeiramente nos poros, enquanto que no zamac (B), atua nos cristalitos, resultando em uma camada hidratada distribuída na superfície anodizada.

### 3.3. Mapeamento químico em vista de topo do zamac puro e anodizado e selado

A Figura 7 mostra as análises de mapeamento químico ao MEV das amostras de Zamac puro (ZA, contendo lixamento e polimento industrial) e das amostras de zamac 5 anodizada (ZA-05) e selada (ZA-05-SH).

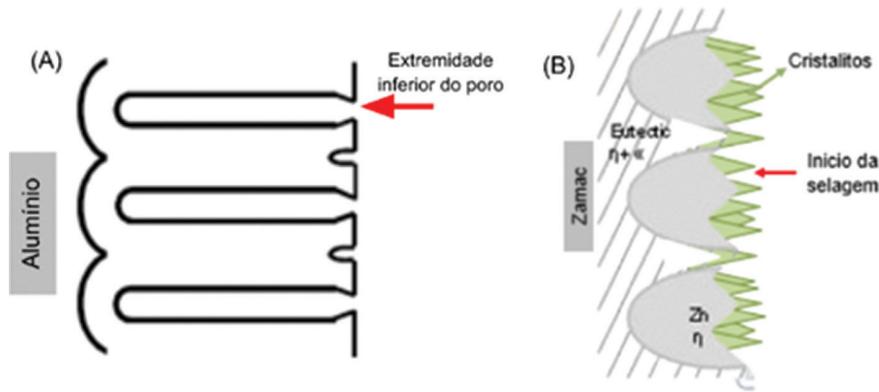


Figura 6: Ilustração do local onde inicia o processo de selagem em (A) alumínio anodizado e (B) zamac anodizado.

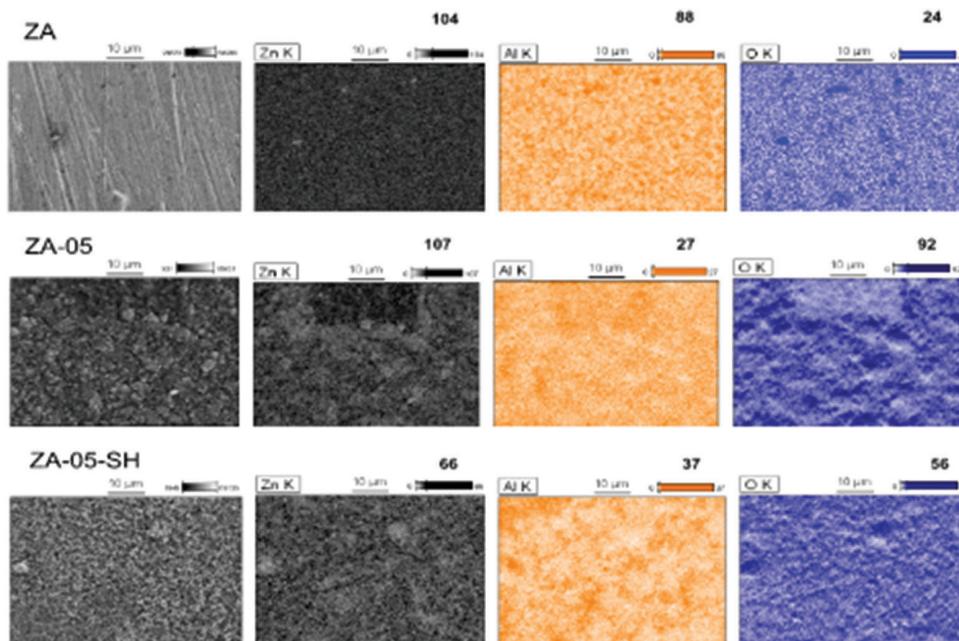


Figura 7: Mapeamento químico ao MEV da morfologia de topo das amostras ZA, ZA-05 e ZA-05-SH.

Comparando a amostra não anodizada (ZA) com a amostra anodizada (ZA-5), Figura 7, observa-se que a quantidade de zinco se manteve praticamente constante, enquanto a quantidade de alumínio diminuiu e a quantidade de oxigênio aumentou. Isto concorda com os resultados descritos de que a anodização do zamac promove a maior formação de oxalato de zinco em comparação aos óxidos de alumínio e de zinco [14].

Analisando o zamac anodizado (ZA-05) com o zamac anodizado e selado (ZA-05-SH), observa-se diminuição da quantidade de zinco, aumento da quantidade de alumínio e diminuição da quantidade de oxigênio. Esse comportamento concorda com o relatado para estas amostras após análises de morfologia ao MEV (Figura 5). Neste caso, a diminuição da quantidade de zinco com a selagem ocorre devido à dissolução do oxalato de zinco [14]. Já o aumento de alumínio e diminuição de oxigênio pode ser devido à dissolução da alumina e precipitação da alumina hidratada [18].

A Figura 8 mostra os mapeamentos químicos dos elementos (Zn, Al e O) obtidos ao MEV, das amostras de zamac anodizado por 30 minutos (ZA-30) e selado (ZA-30-SH).

Observa-se na Figura 8, que o aumento do tempo de anodização (ZA-30) promove aumento da quantidade de zinco, do alumínio e do oxigênio. Isso pode ser devido à formação de menores cristalitos de oxalato de zinco, pois ocorre a dissolução dos cristalitos formados inicialmente em 5 minutos (Figura 2 ZA-05(A)), e a formação de óxidos de alumínio e de zinco com o tempo de anodização [14]. Já o processo de selagem promove a diminuição de zinco e de oxigênio, e a quantidade de alumínio mantém-se estável. Neste caso, novamente a selagem promove a dissolução do oxalato de zinco e do óxido de zinco. Como a quantidade de alumínio parece aumentar com o tempo de anodização, a dissolução da alumina e sua posterior hidratação pode ser dificultada pela dissolução do oxalato de zinco ou do óxido de zinco, uma vez que a fase  $Al_2O_3$  é mais estável que o  $ZnO$  [19].

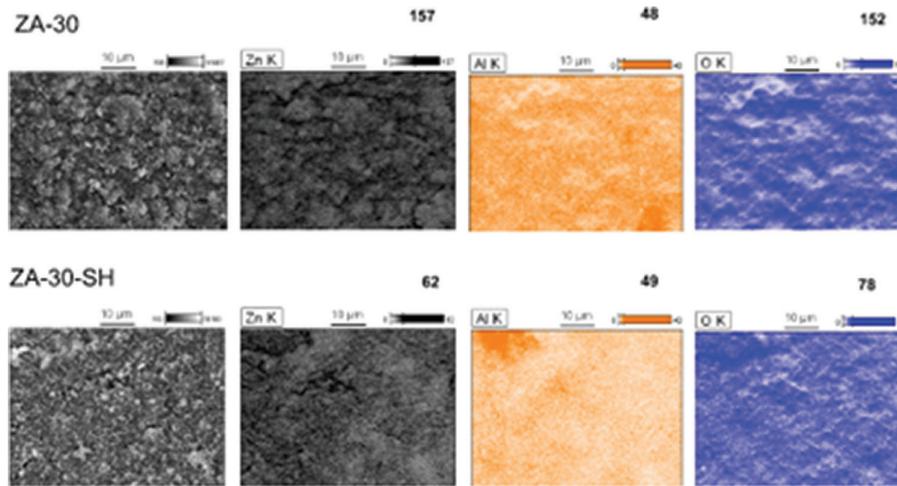


Figura 8: Mapeamento químico ao MEV da morfologia de topo das amostras ZA-30, ZA-30-SH.

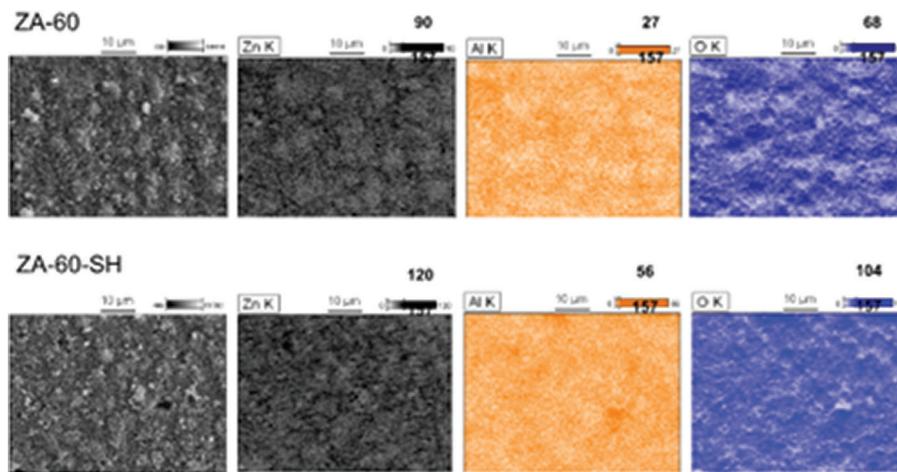


Figura 9: Mapeamento químico ao MEV da morfologia de topo das amostras ZA-60, ZA-60-SH.

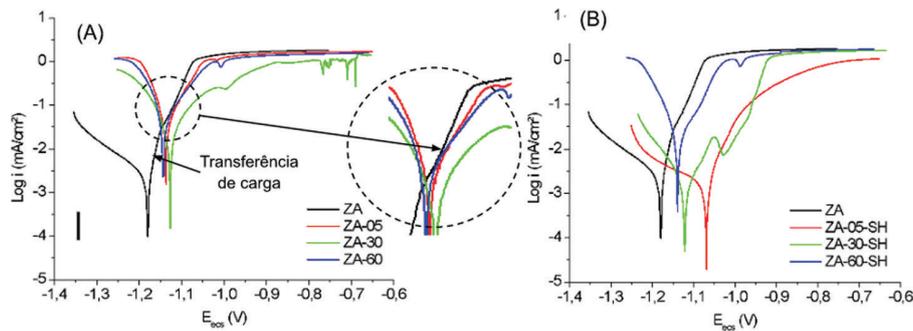
A Figura 9 mostra os mapeamentos químicos dos elementos (Zn, Al e O) obtidos ao MEV, das amostras de zamac anodizado por 60 minutos (ZA-60) e selado (ZA-60-SH).

Observa-se que o aumento do tempo de anodização para 60min (ZA-60, Figura 9) em comparação a 30min (ZA-30, Figura 8) promove a diminuição da quantidade de zinco, alumínio e oxigênio. Isso concorda com o processo de dissolução ocasionado com o tempo de anodização, em que se observou a diminuição do tamanho dos cristalitos (Figura 2). Além disso, é possível que ocorra a dissolução das camadas de óxido, principalmente de zinco, uma vez que a fase  $Al_2O_3$  é mais estável que ZnO. De acordo com Wood (apud Kunst *et al.*, 2019), a grande afinidade do Alumínio com o Oxigênio ocasiona a formação do  $Al_2O_3$  e, segundo Mah *et al.*, (apud Kunst *et al.*, 2019), essa afinidade é mais favorecida em comparação ao Zinco. Já com o processo de selagem (ZA-60-SH, Figura 9), se observa que ocorre aumento da quantidade de zinco, alumínio e oxigênio em comparação ao zamac não selado (ZA-60, Figura 9). Esse comportamento novamente pode estar associado ao processo de dissolução e de precipitação de oxalato de zinco ou óxido de zinco hidratado e alumina hidratada [18].

### 3.4. Análise eletroquímica das amostras de zamac 5 anodizadas por meio de curvas potenciodinâmicas de polarização

Na Figura 10 estão apresentadas as curvas potenciodinâmicas de polarização das amostras de zamac 5 anodizadas e com selagem.

As curvas de polarização potenciodinâmica das amostras sem selagem, Figura 10-A, ZA-05, ZA-30 e ZA-60, mostraram desempenho eletroquímico semelhante entre elas quanto ao potencial de corrosão (aproximadamente -1,1V) e mais nobre que o zamac não anodizado, ZA, (aproximadamente -1,2V). Esse comportamento



**Figura 10:** Curvas potenciodinâmicas de polarização das amostras de zamac 5, anodizadas em 0,3 M de Ácido Oxálico, sem selagem (A) e com selagem (B).

pode ser explicado devido à camada de oxalato e óxido formada na superfície do zamac durante a anodização, preenchendo e minimizando as imperfeições da amostra.

No entanto, se observa que o zamac puro, após iniciar o processo de transferência de carga (seta preta), apresenta comportamento similar às amostras anodizadas. O zinco imerso em eletrólitos de NaCl, forma uma camada passiva na superfície composta por óxido de zinco ( $ZnO$ ), hidróxido de zinco ( $Zn(OH)_2$ ) e um complexo de hidróxi-cloreto de zinco ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$ ) [20]. Neste caso, pode-se supor que o produto de corrosão formado no zamac se assemelha aos formados durante a anodização do zamac, o que explicaria o comportamento semelhante. Além disso, as amostras de zamac anodizadas apresentaram maior densidade de corrente de corrosão (aproximadamente  $10^{-1.5} mA/cm^2$ ) comparada à amostra pura (aproximadamente  $10^{-2.5} mA/cm^2$ ), o que representa aproximadamente 1 ordem de grandeza. Essa menor densidade de corrente de corrosão observada para a amostra pura (ZA), Figura 10, indica que a corrente de corrosão é limitada pela taxa de difusão, ou seja, se caracteriza pela ocorrência do processo corrosivo na interface produto de corrosão/liga metálica e consequentemente, diminui a resistência à corrosão [4].

Já as amostras ZA-05 e ZA-60 foram as que apresentaram potenciais mais ativos e maior densidade corrente corrosão em comparação à amostra ZA-30. De acordo com KUNST *et al.* [14], a camada anodizada de zamac, contém cristaltos de oxalato de zinco que são solúveis em eletrólito NaCl, enquanto os óxidos de alumínio,  $Al_2O_3$ , e  $ZnO$ , apresentam efeito de barreira ao eletrólito. Neste caso, a amostra de zamac anodizada em 5min, ZA-05 apresenta cristaltos de oxalato de zinco, Figura 5-A o que explicaria a maior densidade de corrente. Já a amostra de 30min apresenta a formação de cristaltos menores contendo camadas lisas (Figura 8), o que explicaria a menor densidade de corrente. Finalizando, a amostra anodizada em 60min, passou por um processo de dissolução de oxalato de zinco e formação de novos cristaltos, o que explicaria novamente o comportamento de maior densidade de corrente.

Além disso, observa-se que após a transferência de carga, as amostras anodizadas tendem a um processo discreto de polarização por concentração identificado por um “vale” em aproximadamente -1V (pontilhado verde). A polarização por concentração, também conhecida como polarização por transporte de massa indica uma condição de equilíbrio entre espécies oxidantes e reagentes, garantindo que mesmo que uma das espécies seja consumida por uma reação, o sistema reage instantaneamente e reestabelece o equilíbrio. No caso das amostras anodizadas, ocorre a permeação do eletrólito, indicada pela transferência de carga, seguida da formação de produtos de corrosão que protegem temporariamente a camada anodizada [14]. No caso da amostra anodizada em 30min, esse processo é mais evidente devido à formação de óxidos, além de oxalatos. Para potenciais maiores que -1V observa-se processo de passivação para as amostras anodizadas, o que é mais evidente para ZA-30, o que concorda com a maior quantidade de óxido presente nesta amostra. Além disso, observa-se que as amostras anodizadas em 05min (ZA-05) e 60min (ZA-60) tendem à densidade de corrente limite de corrosão semelhante ao zamac puro, o que concorda com os produtos de corrosão formados no zamac se assemelharem aos formados durante a anodização do zamac.

Nas amostras com selagem, Figura 10(B), observa-se que a amostra ZA-05-SH apresentou potencial de corrosão mais positivo e baixa densidade de corrente de corrosão (aproximadamente  $10^{-2.5} mA/cm^2$ ) em comparação às demais amostras anodizadas e seladas. Isso está de acordo com a hidratação do oxalato de zinco na superfície desta amostra após a selagem, com aspecto mais homogêneo (Figura 5-A1) em comparação às demais. Já a amostra ZA-30-SH mostra novamente um “vale”, com polarização por concentração em aproximadamente -1,05V, seguido de aumento da densidade de corrente até atingir a densidade de corrente limite de corrosão. Esse resultado concorda com formação de óxidos e sua posterior hidratação após selagem. Já a amostra ZA-60-SH

apresenta comportamento semelhante a amostra não selada (SA-60), o que pode ser devido a esta amostra ainda apresentar cristallitos em sua superfície após selagem e hidratação de óxido de zinco (Figura 5-C3).

#### 4. CONCLUSÕES

A anodização das amostras de zamac 5 realizadas em 0,3 M de Ácido oxálico com aplicação de 100 V, 10 mAcm<sup>2</sup> nos tempos de 5, 30 e 60 minutos apresentaram a presença dos elementos Zn, Al, e O, indicando a formação de camada anodizada.

As morfologias de topo em MEV das amostras de zamac anodizadas demonstraram que a anodização preenche as ranhuras presentes na amostra pura, oriundas do processo de lixamento e polimento industrial. Essas ranhuras favoreceram a formação de cristallitos grandes (em 5 minutos de anodização), os quais dissolveram-se parcialmente com o aumento do tempo de anodização (30 minutos) e resultaram parcialmente em camada lisa (60 minutos de anodização), resultando no modelo sugerido pelos autores.

Diante disso, as morfologias de topo ao MEV das amostras anodizadas com selagem à quente demonstraram que a amostra anodizada em 5 minutos apresentou camada mais homogênea quando comparada com os demais (30 e 60 minutos). Já em relação às análises de seção transversal, o aumento do tempo de anodização torna a camada de óxido mais compacta.

Os resultados obtidos por meio de polarização potenciodinâmicas mostraram que as amostras somente anodizadas apresentaram o mesmo comportamento eletroquímico, porém um melhor desempenho eletroquímico em comparação a amostra pura. Já para as amostras seladas, a amostra anodizada em 5 minutos mostrou melhor desempenho eletroquímico comparada às demais, o que foi atribuído à maior homogeneidade da camada anodizada.

#### 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: FAPERGS e FINEP. Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES/PROEX 88881.844968/2023/1061/2023) pelo apoio financeiro.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] YOSHINO, N.Y. (org), *Manual de fundição sob pressão*, São Paulo, Grupo Votorantim Metais, 2010.
- [2] 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. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/fsn3.2426>. PubMed PMID: 34401097.
- [3] SU, Z., ZHOU, W., “Porous anodic metal oxides”, *Science Foundation in China*, v. 16, n. 1, pp. 16–36, 2008.
- [4] 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. e12630, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1030>.
- [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. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100289>.
- [6] REVEKO, V., MOLLER, P., “Special aspects of electrodeposition on zinc die castings”, *Nasf Surface Technology White*, v. 82, n. 8, pp. 1–9, 2018.
- [7] GOODWIN, F., “Desenvolvimento de ligas de zinco com propriedade de fluidez melhorada”, *Revista Fundição e Serviços*, v. 210, pp. 20–31, 2010.
- [8] GHOMASHCHI, M.R., VIKHROV, A., “Squeeze casting: an overview”, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 101, n. 1–3, pp. 1–9, 2000. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00291-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00291-5)
- [9] 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. doi: <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20212070>
- [10] 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. doi: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.899.458>

- [11] 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. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.032>
- [12] DIETER, F.B., SCHEFFEL, L.F., MORISSO, F.D.P., *et al.*, “Análise dos efeitos da adição de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na microestrutura e dureza do Zamak 5 fundido por gravidade”, *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 17, n. 4, pp. e1963, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20201963>
- [13] KANANI, N., *Electroplating-basic principles, processes and practice*, Berlin, Germany, Elsevier, 2004. 354 p.
- [14] KUNST, S.R., BIANCHIN, A.C.V., MUELLER, L.T., *et al.*, “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.
- [15] ZHU, P., MA, Y., LI, K., *et al.*, “Sealing of anodized AA2099-T83 Al-Cu-Li alloy with layered double hydroxides for high corrosion resistance at reduced anodic film thickness”, *Surface and Coatings Technology*, v. 394, pp. 125852, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125852>
- [16] EL-KAHIR, M.T.A., DAOUD, A., ISMAIL, A., “Effect of different Al contents on the microstructure, tensile and wear properties of Zn-based alloy”, *Materials Letters*, v. 58, n. 11, pp. 1754–1760, 2004. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2003.10.058>
- [17] LILOV, E., LILOVA, V., GIRGINOV, C., *et al.*, “Induction periods during anodic polarization of zinc in aqueous oxalic acid solutions”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 223, pp. 727–736, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.044>
- [18] ONO, S., ASOH, H., “Mechanism of hot water sealing of anodic films formed on aluminum”, *Corrosion Science*, v. 181, pp. 109221, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109221>
- [19] MEHRABIAN, M., NAYEBI, B., DIETRICH, D., *et al.*, “Characteristics of dynamically formed surface oxide layers on molten zinc–aluminum alloys: a multimodality approach”, *Thin Solid Films*, v. 667, pp. 34–39, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2018.10.008>
- [20] MOUANG, M., BERÇOT, P., RAUCH, J.Y., “Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: corrosion layer characterization”, *Corrosion Science*, v. 52, n. 12, pp. 3984–3992, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.08.003>