

PROGRESSOS EM ANTICORROSIVOS: CAMADAS METÁLICAS E NÃO METÁLICAS ^{(1) (2)}

WILLIBALD MACHU ⁽³⁾

RESUMO

O Autor, conhecido especialista, faz revisão sucinta dos novos desenvolvimentos no campo das camadas metálicas e não-metálicas, citando os depósitos de metal brilhante, camada duplex de níquel, o SRHS, depósitos de cromo livres de rachaduras, camadas de níquel sem eletrólise, anodização dura e brilhante e automatização desses processos.

No campo da fosfatização, aborda as camadas finas de fosfato, o "Wash-Primer" e a fosfatização do alumínio. Acena a novos progressos no campo de pinturas e camadas resistentes a altas temperaturas.

1. INTRODUÇÃO

Os processos naturais que causam a transformação dos metais em seus compostos, se iniciam quase sempre na superfície; são de natureza eletro-química. Entre eles, o da *corrosão* tornou-se problema de grande importância econômica, dado que pesquisas mostraram que, direta ou indiretamente, causa ao mundo prejuízos da ordem de US\$ 10 bilhões/ano.

De outro lado, verificou-se que a reatividade intensa de certos metais pode ser mais ou menos atenuada; diz-se que o metal foi *passivado*, pela formação de camadas protetoras, compactas e aderentes, na superfície. A maioria dessas camadas passivadoras, apesar de sua eficiência, tem espessura pequena, entre 30 e 200 Å. O esforço dos técnicos em corrosão é dirigido para a produção de tais filmes protetores, de forma mais fácil e a fim de torná-los aderentes, densos e insolúveis. E nisso, muitos desses processos imitam a natureza.

Usualmente, essas camadas protetoras são de metais mais estáveis do que o metal base; para o ferro, por exemplo, usa-se

(1) Contribuição Técnica n.º 414. Apresentada na Comissão «E» do XV Congresso da ABM; São Paulo, julho de 1960.

(2) Originais recebidos em inglês; versão do Eng. Alexandre Foldes.

(3) Dr. Techn. habil.; Dipl. Ing.; Catedrático na Escola de Engenharia da Universidade do Cairo, Egito.

níquel, cromo, zinco ou cádmio. Outras vêzes, a camada é de natureza orgânica (pinturas, lacas ou vernizes), ou de compostos inorgânicos insolúveis (fosfatos, óxidos ou silicatos). Mostraremos os mais recentes progressos no campo da anticorrosão, pelas camadas metálicas e não-metálicas. Daremos, apenas, um aceno dos processos; seus detalhes aqui não se justificam.

Duas são as causas principais pelas quais aplicamos camadas sintéticas sôbre metais: técnicas e estéticas. Dos propósitos técnicos, certamente um dos mais importantes é o da melhoria do metal contra a corrosão, e a do aumento da aderência, resistência e durabilidade de uma pintura. Essa última finalidade pode, por exemplo, ser realizada por uma camada prévia de fosfato.

Outra finalidade técnica visada pode ser a da produção de uma superfície dura, resistente ao desgaste, como, por exemplo, o cromo em galvanoplastia, ou as camadas de fosfatos ou óxidos de alumínio contra desgaste pela fricção e atrito.

2. GALVANOPLASTIA: DEPÓSITOS DE METAIS BRILHANTES

Processo de maior projeção nos últimos decênios foi o de que certos metais podem ser depositados eletroliticamente sôbre uma base áspera, a qual, anteriormente, necessitava de um prévio polimento mecânico. Hoje êsses metais podem ser depositados com aspecto brilhante, mesmo em superfícies sem polimento prévio. É o que se realiza pela adição dos chamados "*levelling agents*", substâncias que têm a propriedade de provocar o depósito de mais metal nos poros e recessos da superfície a revestir, no que no cimo de seus micro-sulcos: é o que mostra a figura 1. Muito trabalho de preparo e polimento é assim poupado, ante a produção direta de depósitos brilhantes.

Hoje, praticamente, todos os metais podem ser eletroliticamente depositados, diretamente, em condições de brilho especular, sem necessidade de nenhum polimento ulterior. Êsses banhos podem ser usados em instalações automáticas, produzindo em grande escala peças e artigos brilhantes. Nos EE. UU., por exemplo, metade dos banhos de níquel são os de níquel brilhante.

Os banhos de metal brilhante têm a vantagem de poderem ser operados com mais alta densidade de corrente, conduzindo a uma maior produção. Depósitos brilhantes são mais resistentes contra ataques de corrosão, desde que tenham uma menor área geométrica e não sejam facilmente umedecidos pelos agentes corrosivos. Algumas vêzes, entretanto, têm a desvantagem de serem mais duros e quebradiços do que depósitos ásperos, isso

devido à co-deposição de substâncias orgânicas. Mas, agora, é possível usar-se brilhadores, os quais não endurecem e nem tornam quebradiços os depósitos do metal.

O mecanismo da ação de *brilhadores* e "*levelling agents*" não foi totalmente compreendido. Atualmente, a eletro-deposição realiza-se de modo completamente contraditório da que era normal; por exemplo, mais metais é depositado nos poros ou recessos do que nas micro-saliências da superfície. (Ver fig. 1).

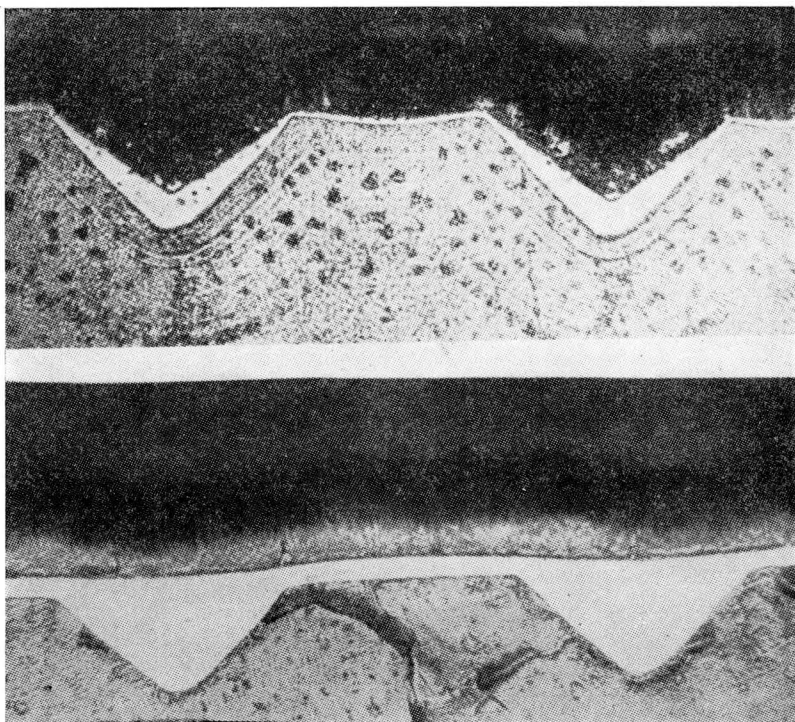


Fig. 1 — Efeito dos agentes de nivelção em um banho de níquel. Base de cobre. Acima, começo da galvanização; em baixo, depois do acabamento da galvanização. Profundidade de poros 32 microns; 5 Amp/dm²; 55°C; pH 4,8; 400×. (Riedel & Co.; Bielefel, Alemanha).

Em pesquisas (W. Machu e I. H. Morcos¹) sôbre mecanismo do efeito do brilho, mostramos que os brilhadores formam na superfície do metal um filme de resistência ôhmica. Se êste filme permanece durante a eletrólise, depende da corrente elétrica e da partícula do brilhador. As cadeias de moléculas dessa substância dividem a área catódica em inúmeros e peque-

nos compartimentos, com forma de estreitos e longos canais. Os íons do metal são forçados a movimentar-se ao longo desses estreitos canais e podem formar, depois de sua descarga, cristais dirigidos, mais ou menos em uma só direção e de tamanho muito pequeno.

Dado que o crescimento lateral dos cristais de metal não é possível, o resultado dessa estrutura do filme absorvido do brilhador será a de cristais dirigidos, em forma de fibras pequenas, cujo tipo favorece o lustro do depósito. É necessário mencionar que há outros fatores, não conhecidos, influenciando o crescimento do cristal, sua forma, tamanho, orientação e lustro. Por exemplo, foi encontrado que depósitos de cobre, de estrutura de granulação fina, são somente de semi-brilho. Para depósitos de níquel, I. H. Keller e I. H. Reads² mostraram, por análises por raio X, que alguns depósitos de granulação fina e brilhantes são formados por cristais orientados em diferentes direções. É também conhecido que depósitos de níquel obtidos por processos não eletrolíticos, usando-se hipofosfito de sódio, darão pequenos cristais quase amorfos e superfície opaca. Somente depois da adição de brilhadores (orgânicos ou inorgânicos) também o níquel não eletrolítico torna-se brilhante (W. Machu e S. El-Gendi³). Provavelmente não existe relação entre o brilho e o efeito de nivelamento do "levelling"; foi demonstrado que banhos de níquel semi-brilhantes têm um melhor efeito de nivelção do que outros de brilho real.

3. GALVANOPLASTIA EM NÍQUEL E CROMO; NÍQUEL DUPLEX

O método mais comum para se proteger ferro e aço é o de revesti-los com depósitos de cobre-níquel-cromo: têm bom efeito decorativo e são extensivamente usados nas indústrias de carros, motocicletas e bicicletas, e na de artigos domésticos. Dado que os carros vão sendo cada vez mais longamente usados, torna-se necessária uma resistência sempre maior contra a corrosão das partes de brilho dos metais, para manter-lhes o bom aspecto.

Essa finalidade pode ser atingida duplicando-se a espessura do depósito de níquel, isto é, acima de 40-50 microns, e omitindo-se totalmente as camadas de cobre intermediárias. Cobre foi usado previamente durante o processo níquel-cromo de galvanoplastia somente com o propósito de poupar o níquel, então mais escasso e mais dispendioso. Experiências provaram que o cobre diminui a resistência da corrosão na combinação Cu-Ni-Cr. Desde que a produção de níquel tem aumentado muito, não existem mais razões para economizá-lo, exceto do ponto de vista

econômico. Esta objeção, entretanto, prevalece pela tendência de aumentar a durabilidade das partes metálicas.

Além do aumento da espessura da camada de níquel, foi encontrado que a porosidade dos depósitos de níquel pode ser diminuída se este é depositado em dois passos: assim, a primeira metade da camada de níquel é mecânicamente polida, depois limpa e repetidamente níquelada. Por este polimento mecânico, todos os poros do depósito de níquel são fechados; a resistência à corrosão aumenta (C. H. Sample⁴).

Desde que depósitos mais espessos de níquel brilhante possuem tensão interna (a qual causa rachaduras, levando a uma diminuída resistência à corrosão) um melhoramento foi realizado, pelo depósito da primeira parte da camada de níquel (cêrca de 24-36 microns) em um semi-brilho, de forma mais dúctil e livre de rachaduras; deposita-se o resto da camada de níquel (cêrca de 12 microns) em estado brilhante. Para este propósito, banhos contendo adições de "levelling" (tais como cumarina ou theiourea) são usados. Neste "Duplex-Process" não é necessário polimento mecânico da base de aço ou da primeira camada de níquel; todo processo pode ser executado em instalações automáticas, sem mudar de quadro ou polimento. É suficiente esmerilhar a base de aço com rodas de esmeril de partículas do tamanho de 180 mesh.

A resistência à corrosão da camada "Duplex-níquel" é aumentada devido ao fato de que o níquel brilhante é cêrca de 100-300 mV mais negativo do que o níquel semi-brilhante. A camada mencionada em segundo lugar, age assim como catodo no local da cela entre os dois tipos de níquel e é assim protegida (Du-Rose, A. H. Pears e W. J. Pear⁶; B. Oiggin⁷). A porosidade do semi-brilhante ou camada fôscas de níquel (a qual pode também ser usada no processo Duplex) pode ser melhorada por contrôle da filtração, ou pela adição de substâncias, diminuindo a porosidade. Mesmo na fundição, sob a pressão do zinco, o processo Duplex trouxe uma melhoria de cêrca de 30%, comparada com a mesma espessura de níquel (M. R. Cal Well⁸, Desconhecido⁹ e O. E. Weimer¹⁰).

4. CROMEACÃO SEM RACHADURAS

Um melhoramento da resistência à corrosão com as combinações Cu-Ni-Cr; Ni-Cr ou Ni-Ni-Cr, foi conseguido aumentando-se a espessura do depósito de cromo de 0,25-0,5 microns até 0,8-2,0 microns e depositando aquêle metal em condição livre de rachaduras. A corrosão usualmente origina-se de rachaduras ou poros; dado que depósitos normais de cromo mos-

tram, infelizmente, muitas rachaduras (causadas pelo grande desenvolvimento de hidrogênio durante a deposição), sua diminuição leva ao melhoramento de resistência contra corrosão. Enquanto as mais finas camadas de cromo contribuem muito pouco para a resistência contra a corrosão, o aumento de sua espessura para além de 2,0 microns, e seu depósito livre de rachaduras, melhorou essencialmente a camada tôda.

Outra combinação de níquel com cromo é a da deposição dêsse metal (em condição livre de rachaduras) entre duas camadas de níquel (Ni-Cr-Ni); deu excelentes resultados nos testes. Em lugar do cromo, o cobalto ou liga de cobalto-tungstênio pode ser usado como camada intermediária entre as duas camadas de níquel; essas novas combinações provaram ser melhores do que o comum Ni-Cr (B. B. Knapp¹¹; H. Borwn e M. Weinberg¹²).

5. DEPOSIÇÃO DO NÍQUEL SEM ELETRICIDADE

O níquel pode também ser depositado de soluções de seus sais pela redução catalítica, causada pelo hipofosfito de sódio, e sem ser eletrodo de um circuito. Êste processo torna-se cada vez mais usado; é um procedimento simples e produz camadas de níquel homogêneas, de cristalização muito fina, quase amorfas e compactas. Estão livres de poros quando a espessura é de sòmente 8 microns, comparada com cêrca de 30 microns quando depositada eletroliticamente.

Dado que eletrodos não são usados, a fôrça de penetração da solução é excelente; mesmo estreitos buracos, concavidades ou tubos, podem ser cobertos por dentro com uma camada homogênea. Atualmente cêrca de 30 instalações trabalham com êsse processo.

6. BANHO DE CROMO "S. R. H. S."

Um novo tipo de banho de cromo é o chamado "*Banho regulado por si mesmo e de alta velocidade*" (SRHS), no qual o radical de sulfato (necessário para deposição de cromo no estado metálico) é introduzido por sulfato sólido de estrôncio. Felizmente, a solubilidade daquele sal é suficientemente grande para o ajuste do necessário "*ratio*" $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4 = 100 : 1$.

A fôrça de penetração e a eficiência da corrente são também aumentadas pela adição do sulfato de estrôncio. Êste comportamento é uma nova prova de que anions ou cations (os quais não são depositados ou descarregados no catodo, como

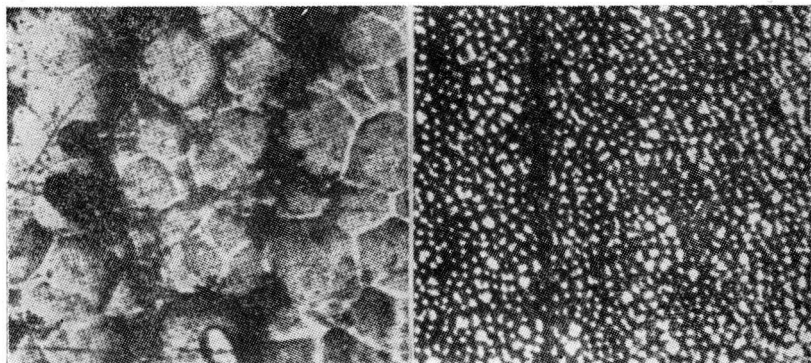


Fig. 2 — Depósito do banho normal de cromo duro com ácido sulfúrico como catalisador: 1% do CrO_3 ; 20° Be; 55° C; 65 Amp/dm²; 275×. A direita: depósito de cromo duro do banho SRHS; 20° Be; 55° C; 65 Amp/dm²; 275×. (E. Kiesow, Detmold; Alemanha).

os íons de estrôncio) influenciam muito a deposição de cromo. Aparentemente os íons de estrôncio estão presentes em uma concentração mais alta no filme de cátodo, nos quais as reações de descarga se processam. Eles têm então alguns efeitos favoráveis na desidratação e descarga dos íons de cromato e a formação do metal entrelaçado, visto que a estrutura do depósito de cromo é mais finamente granulada do que no banho de cromo standard (fig. 2).

É possível também obter-se no banho SRHS, em certas condições, depósitos de cromo livre de rachaduras; além de sulfato de estrôncio, também potássio silicofluorídrico é usado como catalizador no banho.

7. DEPÓSITO DE CROMO DURO

A grande dureza dos depósitos de cromo é muito usada em galvanoplastia de cromo duro. Depósitos de cromo duro (em ferro, aços e ligas de alumínio) não são somente muito resistentes contra ataques de corrosão, mas têm uma alta resistência contra desgaste e fricção. Dado que os óleos não molham e não aderem ao cromo, a lubrificação de objetos com camadas de cromo duro causa dificuldades. Mas, na base do aço tornada áspera mecânicamente, os depósitos de cromo saem do banho providos de muitos poros e rachaduras; também pela decapagem anódica e química do depósito normal de cromo, pequenos buracos na camada de cromo são produzidos, os quais têm a função

de reter algum óleo. Estes pequenos reservatórios de óleo atuam para lubrificação e evitam o atrito e a fricção da lubrificação insuficiente.

Os grandes depósitos de cromo possuem alta resistência contra desgaste e corrosão pelos gases, ácidos e vapores, ocorrendo na combustão de gases e máquinas de explosão; provém meios para proteger as paredes das máquinas diesel e outras de combustão, sendo assim mais longa sua duração.

Depósitos de cromo duro têm a vantagem de que a dureza do aço não é afetada pela temperatura da operação de galvanoplastia; assim, aço carbono pode ser usado na galvanização. Ferramentas para estiragem e estampagem de fios e resinas têm, por exemplo, uma duração de 5-10 vezes maior do que as não cromeadas. O mesmo ocorre para aparelhos de medida, pistões, anéis de pistões, etc.

8. CAMADAS DE ÍNDIO, TITÂNIO E AÇO INOXIDÁVEL

Como é vasta a possibilidade de aplicação de eletro-deposição, pode ser claramente observada em camadas de índio: metal raro, macio, que, entretanto, resiste bem contra gases ácidos em máquinas de combustão, preferivelmente quando em combinação com camadas de chumbo e prata. Foi mostrado que o desgaste causado por gases ácidos, de combustão, é muito mais alto do que o mecânico nos pistões: camadas de índio provaram ser úteis para evitar aquela corrosão.

Outra nova possibilidade para a indústria de eletro-deposição é a do titânio, em camadas de aço inoxidável e por solução aquosa: Titânio pode ser depositado usando-se uma concentrada solução aquosa de floreto de titânio potássio (W. Machu e K. Venice Gouda¹³). Os depósitos são muito resistentes contra a corrosão. Camadas consistindo do aço comum 18/8 Fe-Cr-Ni podem ser depositados (W. Machu e M. F. M. El Ghan Dour¹⁴) usando-se eletrólitos contendo cromo-III-sulfato, uréia e ácido bórico, e os sulfatos de ferro e níquel.

A deposição de ligas parece ter boas possibilidades, dado que muitas propriedades (tais como certas côres, dureza, resistência à corrosão, etc.) não podem ser obtidas usando-se simples sais de metais, mas sim usando-se combinações de certos metais. Importantes ligas (tais como latão, bronze, especulum, níquel-estanho), são praticamente eletro-depositáveis. Certos depósitos de ouro duro, ou de côres semelhantes, podem ser somente obtidos quando níquel, cobre, prata ou sais de zinco são adicionados ao banho de ouro, dando assim depósitos de ligas.

9. A AUTOMATIZAÇÃO NA GALVANOPLASTIA

Um dos mais notáveis progressos em eletro-galvanização foi o da introdução da automatização. O grande aumento na produção de partes de metais decorativos (os quais precisam ser, ao mesmo tempo, resistentes contra corrosão nas indústrias de carros, motocicletas e bicicletas) aumentou a demanda de partes niqueladas e cromadas destes veículos. Do aumento da produção de carros resulta o aumento de instalações de eletro-deposição, as quais, por outro lado, só poderiam ser eficientes por uma forte racionalização e melhora de produção. Essa finalidade somente pôde ser realizada pela introdução da semi ou total automatização do trabalho em instalações de galvanoplastia para a deposição de cobre, níquel e cromo (A. Hoch¹⁵ e Fr. Lohrie¹⁶).

Nas instalações semi-automáticas, somente operações de galvanoplastia são executadas automaticamente; tratamentos preliminares e posteriores são feitos por operações manuais, ou separadamente. Nas instalações de automatização completa, todos os processos (incluindo os de limpeza, decapagem, lavagem, secagem, etc.) são feitos automaticamente.

As peças a serem galvanizadas entram no automático algumas vezes em condições inadequadas. Elas são então, se ne-

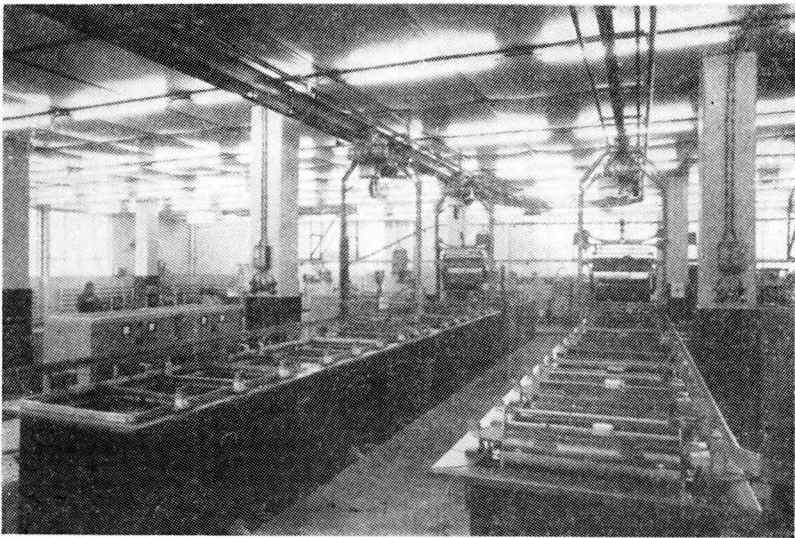


Fig. 3 — Instalação de série de tambores para a estanhagem de artigos elétricos na indústria de rádios. (Schering AG., Berlin, Alemanha).

cessário, esmerilhadas automaticamente, depois polidas, limpas ou decapadas, e então galvanizadas (cobre, níquel e cromo) incluindo tôdas as operações de lavagem e passagem em soluções ácidas. Algumas vêzes mais de 20 operações têm de ser efetuadas pela máquina, controlada sòmente por uma pessoa. Alguns dêsses automáticos têm grades dimensões; nos E.E. UU., na firma PONTIAC, por exemplo, uma máquina automática para galvanoplastia está operando: tem um comprimento de mais de 100 m; sòmente o banho de níquel inclui tanques de uma capacidade de 260.000 litros. A aplicação da automatização em galvanoplastia, fosfatização ou anodização, exige um completo domínio de todos os processos individuais, os quais, em sua integração, produzem o produto acabado. Sòmente com uma boa colaboração entre cientistas e técnicos da indústria é que a automatização pode ser realizada.

A produção automática de materiais já é econômica quando superfícies de cêrca de 20 m² por hora devem ser tratadas.

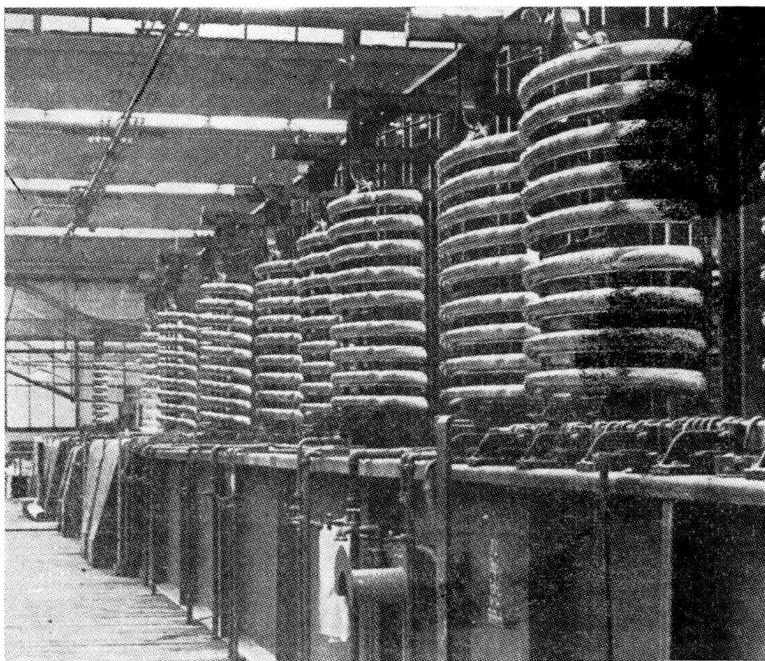


Fig. 4 — Equipamento de trabalho automático para deposições de níquel e cromo na Volkswagen Werk GMBH: comprimento 52 m; largura 6,8 m; altura 5,8 m; conteúdo do banho de níquel 94.000 litros; do banho de cromo 21.000 litros; aparelhos de um só comando. (Deinert & Co.; Alemanha).

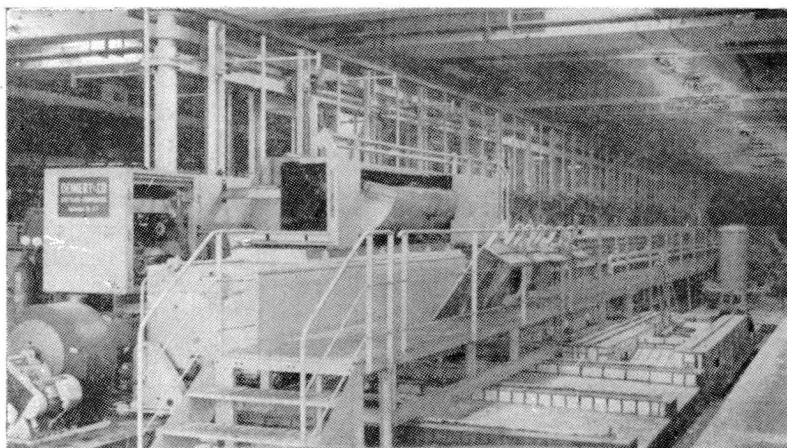


Fig. 5 — Instalação automática de anodização; comprimento 42,5 m; largura 4,4 m; altura 3,65 m; conteúdo do banho de ácido sulfúrico 12.300 litros. Simca, Nanterre, França. (Leinert & Co.; Alemanha).

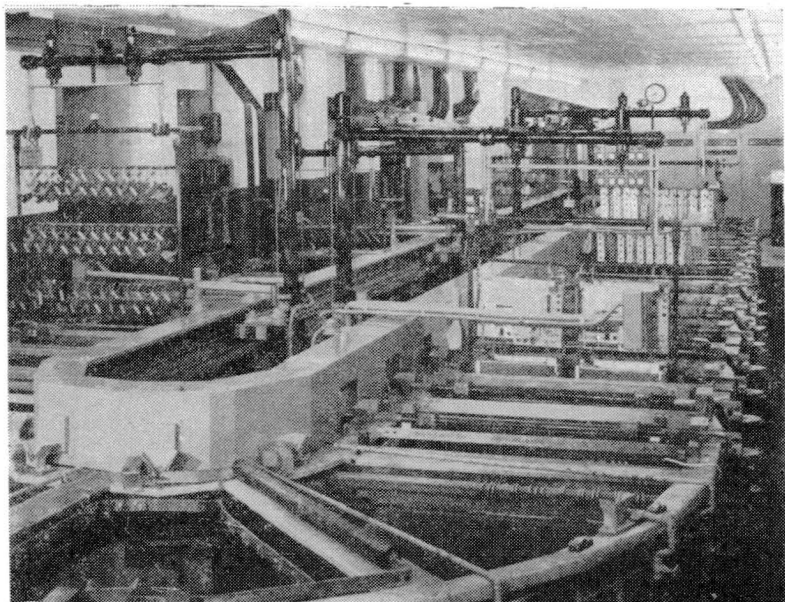


Fig. 6 — Instalação automática para cobre-cádmio na galvanoplastia para artigos eletrotécnicos na indústria de rádio. (Schering AG.; Berlin).

Automatização pode ser usada para peças grandes e pequenas. Artigos pequenos são, preferivelmente, tratados em tambores, operados automaticamente, em uma longa seqüência, para aumentar a produção (fig. 3).

Os tambores (contendo artigos pequenos) giram dentro dos diferentes banhos individuais e soluções, para limpeza, decapagem, galvanização, lavagem, etc. Quando o tratamento é terminado, todo o conteúdo de um tanque é transferido para o próximo, e assim por diante. Ao fim da série de tambores, os artigos, acabados e secos, deixam a linha. Essas linhas de tanques ocupam pequeno espaço e têm um grande rendimento; o número de tambores pode ser facilmente aumentado.

Distinguimos, de acôrdio com o sistema de transporte de instalações automáticas, as automáticas longitudinais, as de reversão e as circulares. Nas instalações longitudinais (figs. 4 e 5),

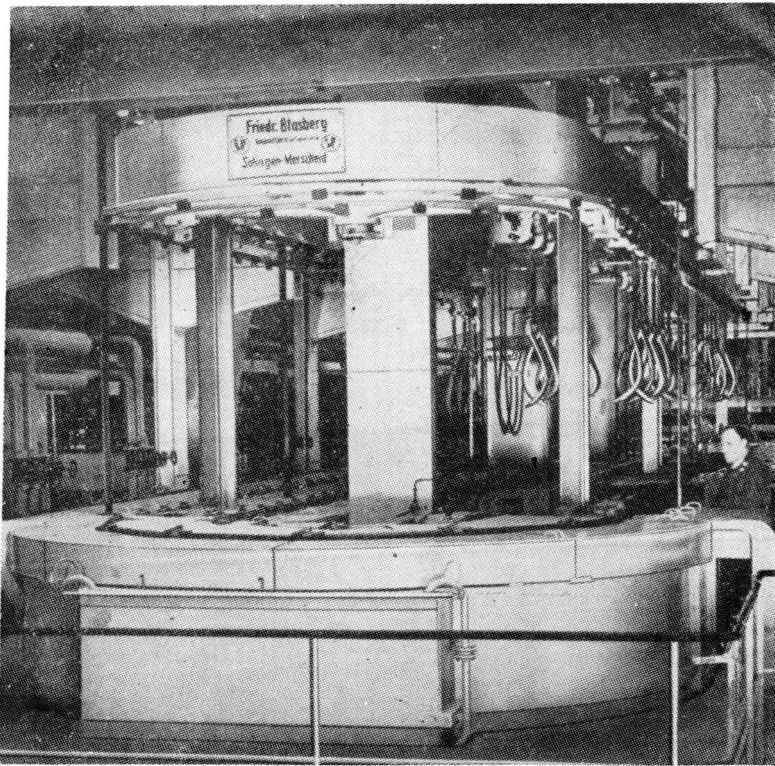


Fig. 7 — Instalação automática em forma de elipse. (Friedr. Blasberg GMBH; Solingen, Alemanha).

os tanques são arranjados em uma ou mais fileiras paralelas, um atrás do outro. Nas instalações de reversão, têm a forma de uma elipse (figs. 6 e 7), cujo comprimento pode ser mais de 50 m. Nas automáticas circulares, os tanques são arranjados em forma de círculo: em seu centro há uma haste, a qual pode ser levantada em certos intervalos e girada. Os cabides carregam as peças; se elas são de tamanho maior, são penduradas em longos braços fixos à haste. O ritmo do processo de levantamento e do giro é ajustado aos tempos de tratamento nos tanques individuais. Arames ou fitas podem ser tratados continuamente, enquanto passam em filas paralelas através de banhos individuais, onde mais de 72 arames podem ser tratados ao mesmo tempo.

As principais vantagens da automatização em galvanoplastia são as da economia de trabalho manual e garantia de uma produção homogênea: tempo de tratamento, densidade da corrente e velocidade da passagem através dos tanques individuais podem ser melhor controlados. Irregularidades devido a erros de operários são eliminados. Os depósitos são muito mais homogêneos, compactos e dúcteis. É possível também poupar espaço e diminuir o custo de produção. A desvantagem da automatização é de ser muito rígida, de não permitir, de momento, certas mudanças, por exemplo, da espessura de um dos depósitos ou a espécie do metal a ser depositado. Essa desvantagem é agora superada por instalações mais modernas, especialmente pela construção de sistemas de transporte mais apropriados.

10. ANODIZAÇÃO BRILHANTE

Novos desenvolvimentos no campo da anodização do alumínio e suas ligas, são os da possibilidade de produzir camadas de óxidos muito brilhantes, muito duras e de maior espessura: são obtidas camadas brilhantes de óxidos sobre alumínio, tendo espessuras de até 10 microns, necessárias para uma proteção satisfatória contra corrosão. O processo necessita das mais puras e homogêneas matérias-primas (99,99% Al). Se ligas de alumínio devem ser usadas, somente aquelas produzidas de Al 99,99%, com cerca de 0,2-2% de magnésio, são apropriadas como material puro para anodização brilhante. A força de reflexão do alumínio anodizado é altamente diminuída já com pequenas concentrações de impurezas no alumínio; somente em alguns casos pode ser usado um metal com uma pureza de 99,90% Al.

Antes da anodização brilhante, a base de alumínio (ou liga de alumínio) deve primeiramente ser polida, mecânica e quimi-

camente. A razão dessa dupla operação de polimento consiste em que, durante o polimento mecânico, pequenas partículas de esmeril e abrasivo são incrustadas na superfície macia do alumínio. Quando anodizada, a camada de óxido torna-se opaca e não brilhante, dado que é turvada pelas citadas partículas. Quando, porém, a parte superior da camada de alumínio é removida por via química, são obtidas camadas de anodização brilhante do óxido.

Foi verificado recentemente que este polimento duplo pode ser evitado, se o polimento mecânico é efetuado molhado e não a seco; nenhuma partícula abrasiva é então incrustada na superfície do alumínio.

Outro processo de fabricação de alumínio diretamente com uma pureza de 99,85% Al foi achado, usando-se alumina pura e eletrodos praticamente isentos de cinza. Este alumínio de 99,85% é mais barato, pois necessita somente uma eletrólise e produz também camadas brilhantes de óxido, de espessura de cerca de 10 microns e alta refletividade.

12. ANODIZAÇÃO DURA

Camadas duras de óxido de alumínio foram obtidas somente quando um eletrólito de cerca de 15% de ácido sulfúrico, com adições de ácido oxálico, a 60 V, em 3,8 Amp/dm² e a uma temperatura de somente 5-10°C. Devido a essa baixa temperatura (a qual requer, entretanto, equipamentos de esfriamento), a força da dissolução do ácido sulfúrico para óxido de alumínio e hidróxido é tão diminuída que é possível produzir grossas e bem aderentes camadas de óxidos, de 25-50 micros. A formação desta camada de óxido efetua-se naquela baixa de temperatura cerca de três vezes tão depressa do que a da temperatura ambiente. Esse processo tem sido melhorado por P. Lelong; um eletrólito consistindo de 240 g/l de bisulfato de sódio; 100 g/l de ácido cítrico ou 80 g/l de ácido oxálico e 55 g/l de ácido acético, foi usado. A densidade da corrente pôde ser aumentada acima de 20 Amp/dm² e a temperatura para cerca de 40°C; assim, não é preciso sistema de esfriamento. Camadas de óxido, de espessura acima de 100 microns, foram assim produzidas.

Estas camadas de óxido de alumínio duro podem mesmo substituir os depósitos de cromo duro; mas não podem ser usadas para fins decorativos, pois não podem ser coloridas. A porosidade destas camadas duras de óxido é muito pequena; assim, nenhuma alumina pode ser incorporada dentro da camada de óxido. Mas estas camadas de óxido de alumínio têm uma dureza Vickers de cerca de 520 kg/mm², a qual é cerca de dez

vêzes a da camada comum de óxido de alumínio. Dado que o custo para anodização dura é menor do que a de cromo duro, estas camadas duras de óxido de alumínio são freqüentemente usadas para fabricação de superfícies duras e resistentes ao desgaste, em instrumentos, ferramentas, válvulas, pistões, etc. As propriedades de deslizamento destas camadas são também muito boas; podem ainda ser melhoradas pelo uso de lubrificantes.

13. TEORIA E PROGRESSOS NO CAMPO DA FOSFATIZAÇÃO

No campo da fosfatização, alguns importantes progressos foram alcançados nos últimos anos. Estes são: a fosfatização em finas camadas; o "*Wash-Primer*"; fosfatização de alumínio e suas ligas. Camadas de fosfato não são somente apropriadas para melhorar a adesão de pinturas orgânicas e para prolongar sua durabilidade. Facilitam, também, a deformação a frio de ferro, aço, zinco, alumínio e suas ligas; diminuem a fricção durante o deslizamento das partes de metal contra metal (figs. 8 a 13). Um novo desenvolvimento é o do uso de camadas de fosfatos-alcalino-ferrosos nas chapas ou fitas de ferro ou aço.

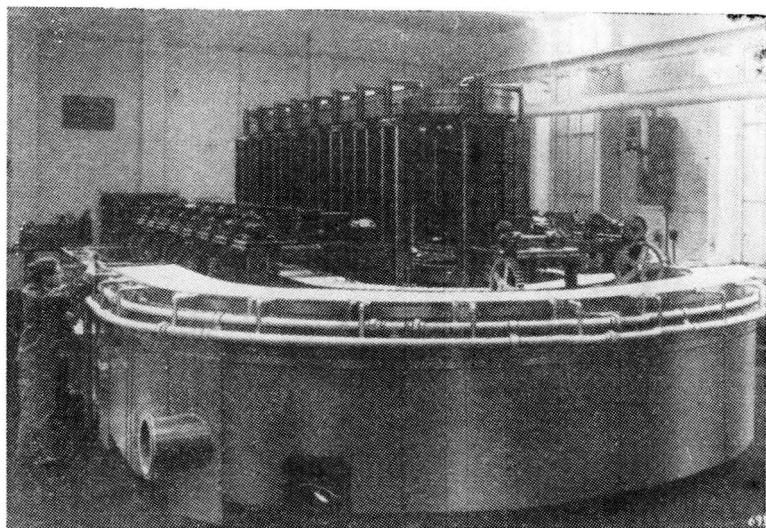


Fig. 8 — Fábrica automática de fosfatização com equipamentos giratórios nos braços de transporte. (Langbein-Pfanhauser Werke AG.; Neuss-Rhein, Alemanha).

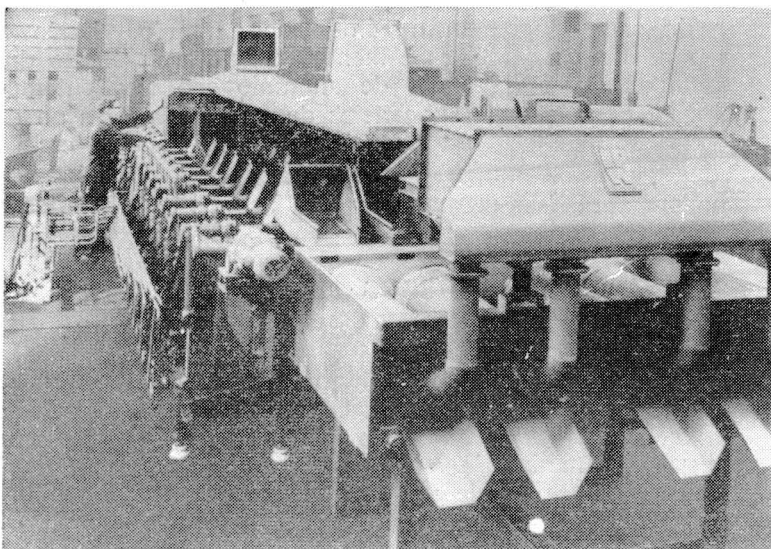


Fig. 9 — Automático «Beaker» para a fosfatização de pequenos artigos. (Langbein-Pfanhauser Werke AG.; Neuss-Rhein, Alemanha).

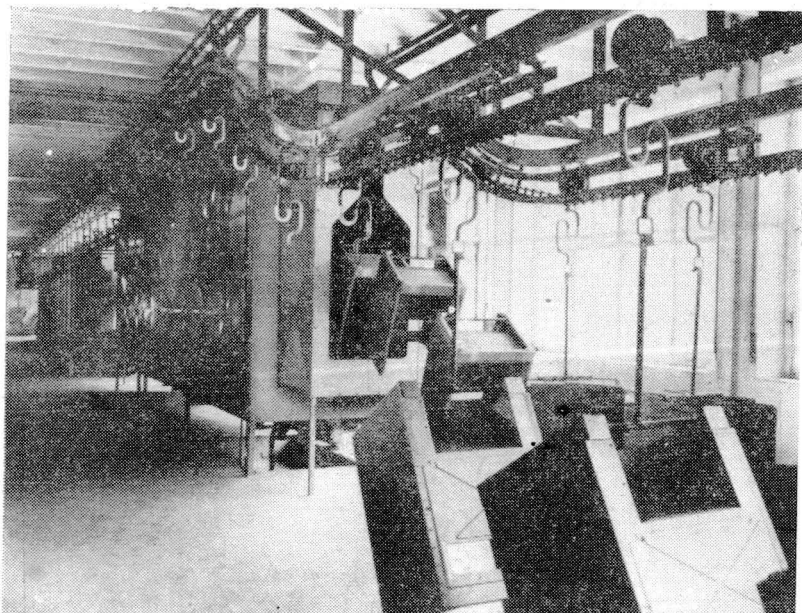


Fig. 10 — Máquina de pulverização para limpeza de carcaças de refrigeradores: aquecimento a vapor com junção de canal para secagem de água. (Werner & Pfleiderer Werke; Stuttgart; Alemanha).

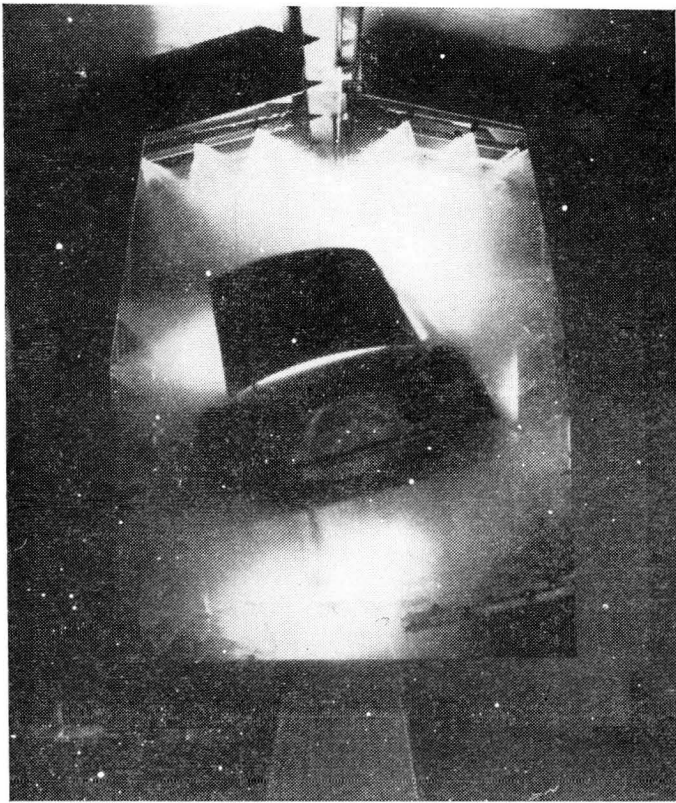


Fig. 11 — Vista interna da câmara de pulverização de uma instalação de fosfatização e limpeza para carrocerias. (Werner e Pfleiderer Maschinenfabriken e Ofenban Werke; Stuttgart, Alemanha).

O mecanismo do processo de fosfatização, as porosidades das camadas obtidas, a influência dos sais de ferro no banho e na camada, o efeito dos aceleradores, o envelhecimento dos banhos durante a operação, efeito da corrente elétrica, elementos de ligas, etc., foram investigados científica e praticamente, em detalhe, pelo autor (ver W. Machu¹⁷). Poderia provar que o processo de fosfatização (o qual consiste praticamente na formação de uma camada insolúvel de fosfato de zinco secundário e terciário, ferro ou manganês na superfície do ferro, aço, zinco, cádmio, alumínio e suas ligas) é atualmente uma reação eletroquímica. A formação da camada de fosfato realiza-se somente no cátodo local, enquanto que no ânodo local somente ferro, etc., é dissolvido. Fosfatização é uma reação tópo-química.



Fig. 12 — Vista frontal de uma instalação para acabamento de carrocerias de automóveis. A direita: instalação de fosfatização e limpeza; ao centro: lugar de aplicação de "filler"; à esquerda: secador para o "filler". (Werner e Pfeleiderer Maschinenfabriken e Ofenban Werke; Stuttgart, Alemanha).

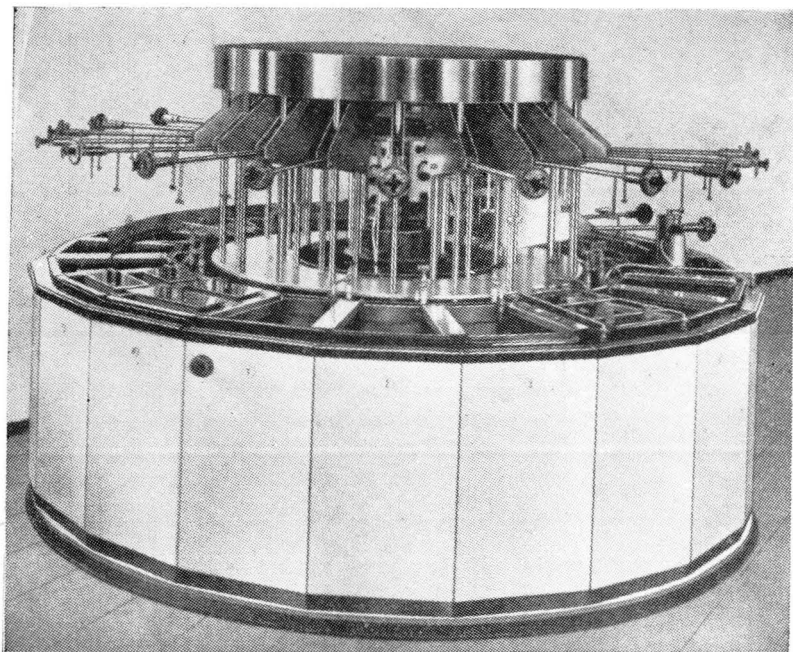


Fig. 13 — Pequeno automático circular para eletro galvanoplastia, anodização e fosfatização. (Deinert & Co.; Berhausen bei Stuttgart, Alemanha).

Estudou também a cinética da formação das camadas de fosfato (W. Machu^{18, 20}), onde foi encontrado que o índice da formação de fosfato é proporcional à área dos ânodos locais, apesar de que o próprio processo da formação de camada realiza-se somente nos cátodos locais. A velocidade constante do processo da formação da camada de um fosfato, é expressa pela seguinte fórmula:

$$K = \frac{2,3}{t} : \log \frac{F_{A_0}}{F_A} ,$$

onde t significa o tempo; F_{A_0} a área dos ânodos locais no começo do processo de fosfatização e F_A a área dos ânodos locais ao tempo t .

O processo de fosfatização é assim anòdicamente controlado. É interessante mencionar que a porosidade de diferentes camadas de fosfato é praticamente a mesma; independe do processo de fabricação e composição (W. Machu²¹).

14. CAMADAS FINAS DE FOSFATO

Como foi admitido antes, que camadas espessas de fosfato têm melhor resistência à corrosão, foi mais tarde encontrado que é suficiente quando uma fina camada de fosfato é produzida, a qual melhora a adesão de uma pintura e pode evitar o enferrujamento em baixo. Essa finalidade pode ser realizada, quer usando as comuns soluções de fosfato de zinco (mas tendo somente pequenas concentrações de 20-40 pontos, em 50-80°C e por 1-5 minutos), dando camadas de fosfato de 1-5 microns, ou usando soluções de álcali ou fosfatos de amônia, sem zinco, ferro ou manganês. Essas soluções produzem finas camadas de 0,15-0,35 microns, as quais dificilmente podem ser vistas, pois são somente penetrantes. O fosfato obtido contém 40-50% de óxido de ferro.

As soluções de fosfato de álcali são usadas, em maior parte, por pulverização; sua concentração é de 7,5-30 g/l; temperatura 60-90°C; pH 3,5-4,5. Para se remover graxas ligeiras das superfícies a serem fosfatizadas, adicionam-se a essas soluções também agentes umectantes. Camadas espessas de graxa têm que ser removidas pelos métodos comuns de limpeza, por soluções de álcalis ou pelos limpadores à base de emulsão ou solventes orgânicos. Outras adições às soluções de fosfato álcali são complexas, formando substâncias tais como polifosfatos, os quais evitam a formação de compostos insolúveis. Assim, a obstrução dos bicos do pulverizador é evitada.

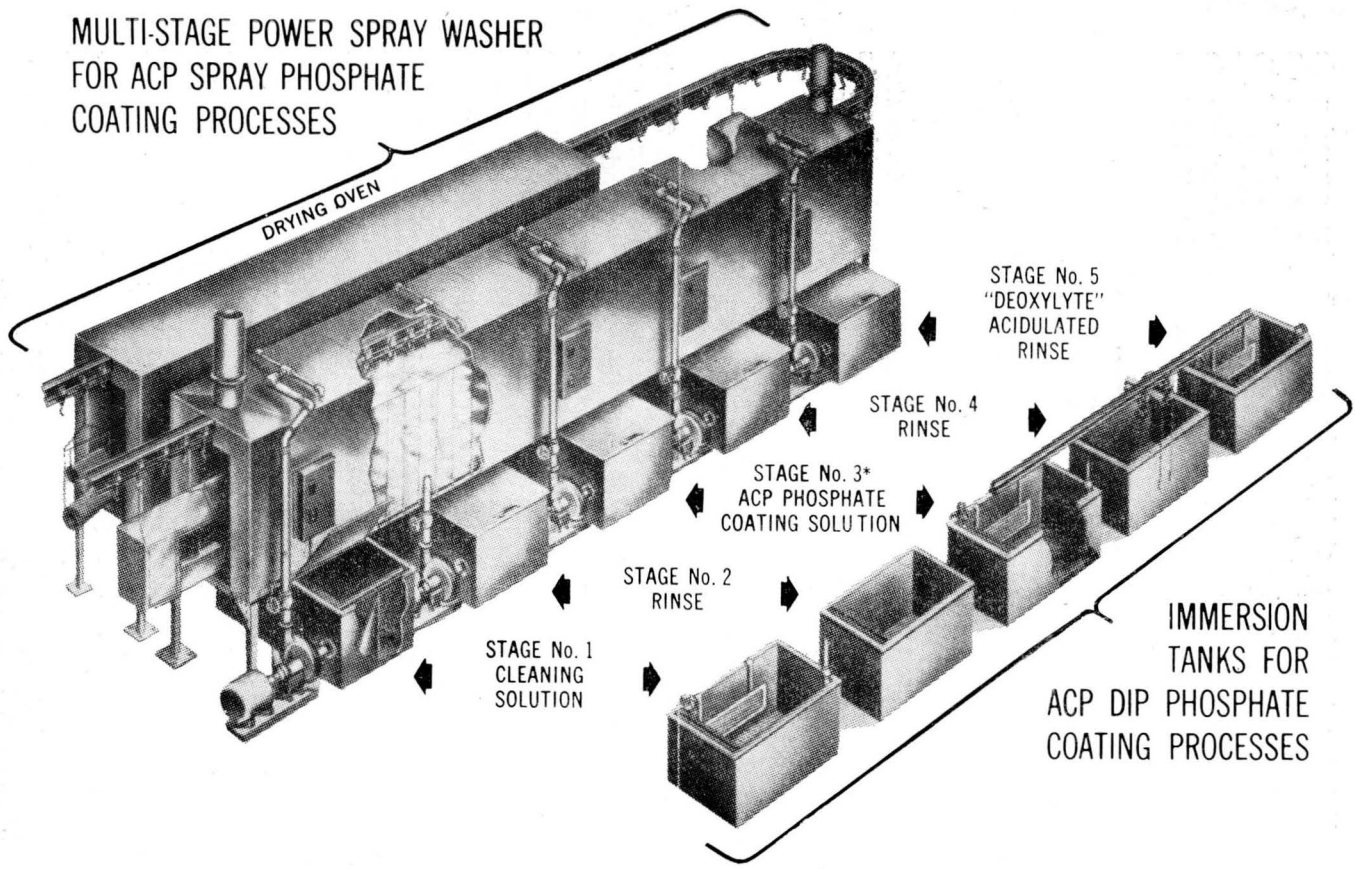


Fig. 14 — Máquina de cinco estágios de pulverização para processo de fosfatização (esquerda) e tanques de imersão para processo de imersão de fosfato (direita). (Achem Products Inc.; Ambler, Pennsylvania, Estados Unidos).

As instalações para a produção de finas camadas de óxido-fosfato são muito simples e relativamente baratas. Consistem de somente 3 ou 4 zonas para o desengraxamento, lavagem, fosfatização (fig. 14). O consumo de produtos químicos é muito pequeno; para uma área de 1 m² a ser tratada, somente 5-7 g de álcali fosfato são necessárias. O poder anti-corrosivo destas camadas de fosfatos-óxidos extremamente finos é de certo muito pequeno; mas eles estão aptos a garantir a adesão de camadas orgânicas. Eles podem também ser usados para o tratamento de objetos feitos de alumínio, zinco, cádmio, magnésio e suas ligas.

15. O "WASH-PRIMER"

Outros meios para melhorar a adesão de pinturas nas superfícies de metais, é o chamado "*Wash-Primer*": é a combinação de uma camada fina de fosfato e uma camada de primer, consistindo de uma resina sintética obtida de polyvinyl-butylal.

O "*Wash-Primer*" não é, entretanto, nenhum Primer real; não é indicado para substituí-lo. Seu propósito é auxiliar a adesão de "*Primer*" e seu efeito. Camadas de "*Wash-Primer*" têm usualmente uma espessura de 7,5-12,5 microns; são consideravelmente mais finas do que o usual "*Primer*", o qual tem espessuras de 15-30 microns. Com o "*Wash-Primer*" é possível aplicar tinta mesmo em superfícies de metais completamente não secos, dado que ele contém alguma água. Também pequenas camadas de óxido na superfície do metal não são prejudiciais. Deve ser mencionado que superfícies muito molhadas não podem ser tratadas pelo "*Wash-Primer*" e também maiores camadas de ferrugem ou casca deveriam ser removidas antes da aplicação "*Wash-Primer*". Suas facilidades residem na aplicação de tintas em dias chuvosos, quando a superfície do metal está completamente seca. O "*Wash-Primer*" pode ser usado para melhorar a adesão de pinturas em cerâmicas ou objetos de alumínio, zinco, magnésio ou suas ligas.

16. FOSFATIZAÇÃO DE ALUMÍNIO

À primeira vista parece estranho que alumínio possa ser fosfatizado, dado que este elemento é um veneno muito conhecido para as reações de fosfatização: apenas 0,3 g/l de sais de alumínio evitam completamente a formação de uma camada de fosfato de zinco em superfícies de ferro. Se acrescentarmos fluoretos alcalinos a soluções de fosfato de zinco, o alumínio pode ser coberto por uma camada de fosfato, visto que os com-

postos prejudiciais de alumínio são precipitados como sais insolúveis.

As melhores camadas de fosfato para alumínio podem ser obtidas de soluções contendo metais não pesados, mas somente ácido crômico, ácido fosfórico e ácido hidrofúorídrico. As camadas obtidas têm uma cor verde, devido a presença de óxido crômico; contém, além disso, fosfato de alumínio e água. As camadas são amorfas, compactas e isolantes. Seu valor de anticorrosão é também satisfatório, em uma espessura de 2 microns.

17. FOSFATIZAÇÃO PARA FACILITAR DEFORMAÇÃO A FRIO E DIMINUIÇÃO DE FRICÇÃO

Pelo menos a mesma importância como anticorrosivo, é a habilidade de camadas de fosfato para facilitar a deformação a frio, tais como estiragem de arames, tubos ou perfis. Também para prensagem profunda, fabricação de parafusos e agulhas, as camadas de fosfato provaram ser muito úteis. A razão para esta propriedade é a boa adesão dessa camada de fosfato, seu ancoramento na superfície do metal, mais sua habilidade de absorver (ou quimicamente ligar) os lubrificantes usados para operações pesadas de deformação. A camada do lubrificante permanece

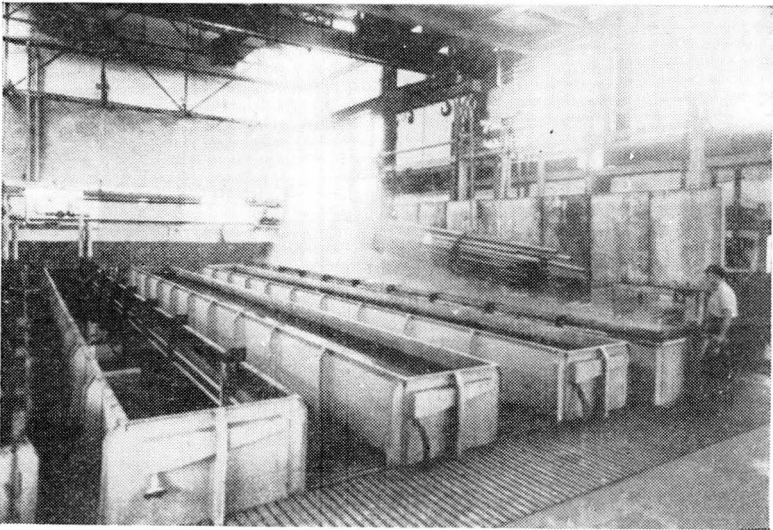


Fig. 15 — Instalação para decapagem e fosfatização de tubos de aço, antes de estiragem. (Metallgesellschaft AG.; Frankfurt — Main, Almenha).

assim intacta durante todo o procedimento de deformação, e pode executar sua ação lubrificadora. Mesmo as altas pressões prevalecendo nas ferramentas, não podem remover a camada de fosfato; torna-se de uma aparência vítrea, mas ainda assim adere continuamente à superfície do metal.

Devido à presença da camada de fosfato, a velocidade de trabalho de deformação pode ser aumentada; a durabilidade da ferramenta torna-se de 3 a 8 vezes mais longa; a condição da superfície dos objetos deformados é melhor; as pressões na deformação são menores; o número das operações de deformação (sem recozimento intermediário e decapagem) pode ser muito aumentada para arames, barras ou tubos; metal, ácido e também calorias são economizados.

Camadas de fosfato foram inventadas, na Alemanha, durante a segunda guerra mundial; provaram ser de grande importância para a fabricação de granadas e cartuchos de ferro e aço em lugar de latão (fig. 15). Para esse propósito, somente fosfatos de zinco são usados. A espessura da camada depende da pressão que será usada durante a deformação. Lubrificantes são: cal, óleos sulfonados ou sebo, etc. (W. Machu²²).

Camadas de fosfato de manganês têm a propriedade útil de diminuir a fricção das partes de deslizamento dos metais, tais como pistões e anéis de pistão, rodas de engrenagem, etc. A camada de fosfato assegura a formação de uma superfície plana durante o princípio do processo de deslizamento e evita atrito, mesmo em casos onde pouco lubrificante é usado.

18. MELHORAMENTOS NO CAMPO DE TINTAS

No campo de tintas ampliam-se os conhecimentos, mostrando que o pré-tratamento da base do metal e a completa remoção de ferrugem e casca são de fundamental importância para uma boa durabilidade da pintura. A melhor operação de limpeza, antes de uma pintura, é a do jato de areia, aplicado até aparecer o metal branco; com ela, a durabilidade de uma tinta pode ser aumentada de 3 a 5 vezes.

Outra nova constatação foi a de que o "Primer" para ferro deve conter um pigmento ativo, tal como o minio. Para esse e outros pigmentos, bons ligadores são os óleos secativos, combinados com borracha clorada, resinas fenólicas, resinas ftálicas e asfaltos (K. Lorenbler²³).

Para camadas protetoras externas da pintura, é tendência hodierna substituir os pigmentos ativos de óxido de zinco e de chumbo pelos inativos, de mica escamosa, de ferro e de pó de alumínio. Sua estrutura peculiar lhes confere maior durabilidade e maior resistência ao envelhecimento.

As tintas betuminosas mostraram ser mais econômicas para muitos casos, além de bastante duráveis. São usadas em escala crescente, para construções em água e na indústria pesada, em camadas de até 200 e 300 microns; mostram-se resistentes aos ataques químicos, efeitos do calor, esforços mecânicos e luz intensa.

Dificuldades quanto a certos problemas de corrosão podem ser vencidas com o uso de certas tintas novas, especiais, tais como o epicote; a desmofendesmodur "DD"; de poliéster vinil ou de ciclocatchu; de suspensões ou dispersões de tetrafluoretileno ou de trifluorocloroetileno; etc. Possuem grande resistência contra meios severos e agressivos; resistem onde as pinturas mais comuns falhariam. Explicação para essa grande resistência seria a da ausência de poros no filme, a qual somente pode ser obtida pela limpeza da peça em jato de areia e a aplicação (em quatro demãos) de um filme de pelo menos 120 microns.

Outro melhoramento na indústria de pintura foi a da aplicação do método de pulverização eletro-magnético: é usado um forte campo eletro-magnético, o qual distribui a pintura por meio de pulverizadores na forma de finas gotículas. A camada da pintura torna-se mais homogênea, poupando-se tempo e tinta na importância de 50-70%.

19. PROTEÇÃO CONTRA TEMPERATURAS ALTAS POR CAMADAS; "CERMETS"

Um campo completamente novo é o da aplicação de camada, a fim de proteger os metais contra altas temperaturas. A luta para o aumento da produtividade na técnica e na indústria, levou a um aumento de trabalho em altas temperaturas, resultando altas demandas de materiais que possam resistir a altas temperaturas. Mas, aumentando-se a temperatura, as propriedades mecânicas de todos materiais metálicos abaixam; ao mesmo tempo a corrosão e o desgaste tornam-se maiores.

Podem ser usadas acima de uma temperatura de 550°C, camadas metálicas de níquel e ligas de cádmio (H. J. Noble e W. M. Sharp²⁴; acima de 700°C, camadas de alumínio (W. Machu²⁵). Camadas de cromo-níquel protegem o molibdênio acima de 1.100°C (J. J. Hawood²⁶); camadas pulverizadas, consistindo de ligas de silício, cromo, alumínio ou Ni-Cr, Si e boro ou Ni, Si e B conferem a outros metais resistência acima de 1.200°C²⁶. Ligas de aço, ligas resistentes ao calor podem ser protegidas por camadas de cerâmica. Essas camadas consistem de esmaltes de alta temperatura ou camadas de altos óxidos fundidos, carbonetos ou os chamados "cermets", os quais

são aplicados por pulverização. Esses esmaltes têm uma temperatura de amolecimento de 700°C, a qual é pelo menos 200°C mais alta do que a dos esmaltes de porcelana. As fritas básicas têm um menor conteúdo de fluxos, mas contêm mais óxidos fundidos de alta temperatura, tais óxido de cálcio, óxido de berílio e óxido de bário. Outros óxidos fundidos a alta temperatura (tais como óxido de cromo, dióxido de cério e óxido de alumínio) são, além disso, acrescentados ao fundente. Estas altas temperaturas de esmaltes rendem camadas compactas, as quais protegem contra corrosão por oxigênio e corrosão intercrystalina acima de 750°C (A. C. Werner, J. J. Shyne, H. H. Barr e B. Trifflemann²⁷).

O aço Cr-Ni dos tipos 18/8 e 25/20, o inonel e o hastalloy podem ser protegidos por esmaltes de altas temperaturas (acima de 1.000°C) contra a corrosão intercrystalina e o ataque por brometo de chumbo dos gases de máquinas de combustão e motores de aeronaves.

Novo desenvolvimento é o dos "cermets", constituídos de uma combinação de óxidos (praticamente insensíveis à oxidação) e de metais e ligas atuando como agentes de ligação; podem ser aplicados em camadas finas, de espessura até 0,5 mm²⁸.

Esses óxidos, por si, não são entretanto muito resistentes contra choques mecânicos e térmicos; a maior tenacidade e ductilidade dos metais ligantes compensam essas desvantagens.

Tais "cermets" consistem, por exemplo, numa mistura de 65% de níquel e 35% de óxido de magnésio²⁹; de uma parte de carboneto de titânio, de três partes de níquel, uma parte de cobalto e uma parte de cromo³⁰. Esses "cermets" têm suficiente ductilidade, além de sua resistência a altas temperaturas: um, de carboneto de titânio e uma liga Ni-Al-Mo-Cr, resistiu durante cem horas a 870°C, a uma tensão de 35 kg/mm². Outro, também de carboneto de titânio e de uma liga Ni-Cr-W, mostrou um alongamento de 3% a 870°C.

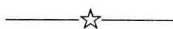
Uma das aplicações importantes do "cermets" é a das paletas de turbinas de gás, nas quais permitem temperaturas de operação bem mais altas do que as primitivas, sem perder suas propriedades mecânicas. Outros metais resistentes ao calor (W, Mo e Ta) nelas seriam facilmente oxidados.

O molibdênio e suas ligas, por exemplo, mantêm suas propriedades mecânicas mesmo a uma temperatura de 1.300°C; nela, porém, oxida-se e começa a queimar. Por essa razão, é protegido por camada de cromo ou de cromo-níquel, eletroliticamente depositadas, as quais fazem com que o conjunto resista a temperaturas de cerca de 1.000°C. Outras ligas resistentes, em camadas pulverizadas, protegem o molibdênio, mesmo acima de 1.300°C.

BIBLIOGRAFIA

1. W. MACHU e IKRAN H. MORCOS — Werkstoffe und Korrosion, **11**, H. 2, 1960, 81-87; **11**, H. 3, 1960, 156-162.
2. J. H. KELLER e H. J. READS — Plating, **35**, 1949, 355.
3. W. MACHU e SOLIMAN EL-GENDI — Metalloberflache, **13**, 1959, H. 4, 97-103.
4. C. H. SAMPLE — Spec. Tech. Publ., **197**, ADTM, 1956.
5. AP 2635076; DRP 957615.
6. DU ROSE, A. M. e W. J. PEARS — Met. Finishing, **57**, 1959, Nr. 3,44.
7. B. DIGGIN — Metal Progress, **73**, 1958, June, p. 95.
8. M. R. CALDWELL — Iron Age, **183**, 1959, June, p. 143-153.
9. UNKNOWN — Metal Progress, **75**, 1959, June, p. 78-81.
10. D. E. WEIMER — Electroplating and Metal Finishing, **12**, 1959, Sept., 340-343, 1348.
11. B. B. KNAPP — Inst. Metal Finishing 1958, preprint 1 of Spring-Meeting.
12. H. BROWN e M. WEINBERG — Lecture Hel in Summer Meeting of AES, Detroit, June, 1959.
13. W. MACHU e VENICE K. GOUDA — Werkstoffe und Korrosion, **10**, 1959, 14-26.
14. W. MACHU e M. F. M. EL-GHANDOUR — Ebenda, im Druck.
15. A. HOCH — Jahrbuch der Oberflächentechnik, **13**, 1957, 306-323.
16. FR. LOHRIE — Das Industrieblatt, **59**, Heft 12, 633-638, 1959, Industrie-Anzeiger N.º 84 vom 20-10-1959.
17. W. MACHU — Die Phosphatierung, Verlag Chemie, 1950.
18. W. MACHU — Korrosion und Metallschutz, **18**, 1942, 89-103.
19. W. MACHU — Archiv F. Metallkunde, **3**, 1949, 1-6; 203-208; Osterr-Chem. Ztg., **50**, 1949, 283-286.
20. W. MACHU — Korrosion und Metallschutz, **17**, 1941, 157-174,
21. W. MACHU — Die Phosphatierung, Verlag Chemie, 1950, S. 24, 35, 38, 42, 64, 196, 245, 252, 291, 292; 34, 40, 47, 55, 63, 67.
22. W. MACHU — Archiv für Eisenhüttenwesen.
23. K. KRENKLER — Werkstoffe und Korrosion, **10**, 1959, 1-14.
24. H. J. NOBLE e W. M. SHARP — Soc. Automotive Engr., 1955, June, nr. 529.

25. W. MACHU — Metallische Übersüge, Akadem. Verlagsges., 3. Aufl., 1948 S. 366-376.
26. J. J. HARWOOD — Materials and Methods, **44**, 1956, nr. 6, 84-89.
27. A. C. WERNER, J. J. SHYNE, H. H. BARR e B. TRIFFLEMAN — Wright Air Development Center, Tech., Report 56-521, April 1957, 46 pages; P-B. 131062.
28. A. PETZOLD — Werkstoffe und Korrosion, **9**, 1958, 761-765.
29. UNKNOWN — Corrosion, Prevention, Control **3**, 1956, nr. 11, 47-48, 56.
30. J. M. WARDE — Materials and Methods **44**, 1956, nr. 2, 121-124.



DISCUSSÃO ⁽¹⁾

George Ahrling ⁽²⁾ — Perguntaria se a galvanização a frio, com solução de 97% de zinco e 3% de «polymer» de alto pêso molecular, tem alguma vantagem em comparação com a galvanização a quente e eletrolítica?

A. Földes ⁽³⁾ — O Prof. Machu responde que, em geral, a aplicação de camada a frio não tem vantagem, porque a porcentagem de pesos moleculares orgânicos pode exatamente causar inconvenientes. Por isso acha recomendável a galvanização a quente. Em último caso, faz-se a pintura onde é feita essa zincagem em galvanização a quente.

Ernesto Leo Mehlich ⁽⁴⁾ — Qual a fosfatização mais indicada, qualitativa e economicamente — fosfato de zinco ou de alcalino?

A. Földes — A pergunta foi respondida da seguinte forma: que as camadas fosfato-alcálinas são camadas amorfas, que têm estrutura máxima de 0,3 e 0,5 microns de espessura; sua adesão à pintura pode melhorar. Mas, quanto à resistência à corrosão, o Prof. Machu acha que é sempre menor do que em uma camada de zinco.

F. R. Hirata ⁽⁵⁾ — Qual o efeito do S contido nos abrillantadores de banho de Ni, em relação à resistência à corrosão? Favor fazer comparação com Ni fôscio.

A. Földes — Responde o Prof. Machu que a presença do enxôfre geralmente é prejudicial em abrillantadores de banho de níquel; que a

(1) Contribuição Técnica n.º 414, publicada neste Boletim. Discutida na Comissão «E» do XV Congresso Anual da ABM; São Paulo, julho de 1960.

(2) Engenheiro de Aços Sandvik S/A.; São Paulo, SP.

(3) Membro da ABM e intérprete nos trabalhos da Comissão; Presidente da Sunbeam do Brasil S/A.; São Paulo, SP.

(4) Engenheiro da Willys Overland do Brasil SA.; São Paulo, S/P.

(5) Engenheiro do Laboratório de Esmaltação da General Motors; São Paulo, SP.

mesma espessura do níquel fôco tem a mesma resistência à corrosão na mesma proporção de níquel brilhante.

P. Balogh (6) — Pergunta: 1) Se está completamente abandonada a combinação níquel-cobalto; 2) Qual a espessura de camada que seria recomendável para as diferentes finalidades, em fosfato de zinco e fosfato de manganês.

A. Foldes — A resposta foi dada de tal forma que acredito ter trazido erradamente a pergunta. A meu ver, entretanto, sobre a pergunta a respeito da combinação níquel-cobalto, a resposta é a de que essa é a combinação mais em uso no momento do que abrillantadores de níquel. Quanto à espessura normal para pintura, a resposta foi esta: é até 5 micros, indo até 20 ou 25 micros em casos especiais. A espessura de fosfato de zinco é sempre maior. No caso de manganês e ferro, as camadas são mais finas que as de fosfato de zinco.

Raul Brito Franco (7) — Qual a influência da composição química da chapa sobre a uniformidade da camada de fosfato? Em outras palavras: influi a pureza do aço sobre a formação da camada de fosfato?

A. Foldes — A resposta é que a composição do aço tem influência sobre a camada de fosfato porque, geralmente, quando o teor de carbono é mais alto, a camada é mais áspera. Em ligas de ferro, o teor de cromo, até 8% ou 9%, não tem nenhuma influência na composição.

Temos outra pergunta do Sr. Raul Brito Franco, que deseja saber qual é o melhor meio de se avaliar a uniformidade e a espessura de uma camada de fosfato. A resposta é esta: o único meio é o método micrográfico. Não existe, praticamente, método para medir granulação de camada de fosfato.

Newton Miller Rangel (8) — Considerando-se o carbono entre o ouro e a prata, no sistema de potencial elétrico de metais nobres, quais as experiências e estudos feitos para o uso de carbono como protetor anticorrosivo?

A. Foldes — A resposta do Prof. Machu é a de que o sistema eletro-positivo a carvão tem valor de proteção relativamente baixo, devido à influência muito grande de oxigênio.

(6) Engenheiro da Philco do Brasil S/A.; São Paulo, SP.

(7) Engenheiro da General Motors do Brasil; São Paulo, SP.

(8) Membro da ABM e Engenheiro Militar; do Instituto Militar de Engenharia; Rio de Janeiro, GB.