

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS-PPGEM

***ESTUDO DA CORROSÃO LOCALIZADA DO MAGNÉSIO PURO E DA  
LIGA AZ91 HP EM SOLUÇÕES CONTENDO CLORETO***

Cristina Rejane Weber

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre  
2000

ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS-PPGEM

***ESTUDO DA CORROSÃO LOCALIZADA DO MAGNÉSIO PURO E DA  
LIGA AZ91 HP EM SOLUÇÕES CONTENDO CLORETO***

Cristina Rejane Weber  
Engenheira Química

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2000

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador

Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Banca Examinadora:

- 1) Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick
- 2) Prof. Dr. Gerhard Hans Knörnschild  
Depto.: Metalurgia- PPGEM/Ufrgs
- 3) Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder  
Depto.: Metalurgia- PPGEM/Ufrgs
- 4) Prof. Dr. Emilse M. Agostini Martini  
Depto.: Química/Ufrgs
- 5) Prof. Dr. Denise Azambuja  
Depto.: Química/ Ufrgs

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
Coordenador do PPGEM

Dedico a minha mãe, que esteve presente  
em todos os momentos, pelo apoio, amor,  
compreensão e estímulo.

“ É melhor tentar e falhar, do que preocupar-se a vêr a vida passar.  
É melhor tentar ainda que em vão que sentar-se fazendo nada até o final.  
Eu prefiro na chuva caminhar que em dias tristes em casa me esconder.  
Prefiro ser feliz, embora louco que em conformidade viver.”

Martin Luther King

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick, pela amizade, orientação e apoio com que se fez presente em todas as etapas da realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Gerhard Knörnschild, pela coorientação, auxílio e presteza demonstrados.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação, pela dedicação e colaboração.

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (Eletrocorr), antigo LPFH: Luciano, Magali, Valdomiro, Marcelo, Jair e, com carinho especial, à Nara pela amizade e apoio.

Aos estagiários do Eletrocorr, em especial à Miriam, Mikele e Márcio, pela amizade e ajuda na etapa de preparação de amostras, e também à Cláudia, na etapa final de testes.

À minha mãe pelo apoio e incentivo que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho e, aos amigos, em especial à Jú pela atenção, carinho e incentivo durante este trabalho.

Às amigas Francis R. F. Darsie e Regina pela amizade, cumplicidade, carinho e apoio nos momentos mais difíceis e aos amigos Antônio e Marcus Vinicius pela amizade, companheirismo e apoio.

Ao Centro de Microscopia da UFRGS, pela possibilidade da observação das amostras no Microscópio Eletrônico de Varredura e, em especial, às operadoras Miriam e Francis, pelo apoio.

Aos funcionários do PPGEM e também à bibliotecária Janice, que sempre se mostraram atenciosos e solícitos.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XV
RESUMO.....	XVIII
ABSTRACT.....	XX
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Corrosão localizada.....	3
2.1.1 Corrosão por pite.....	3
2.1.1.1 Potencial de pite.....	4
2.1.1.2 Potencial de repassivação.....	5
2.1.1.3 Potencial de inibição.....	5
2.1.2 Estágios da corrosão por pite.....	5
2.1.2.1 Nucleação do pite.....	5
2.1.2.1.1 Adsorção.....	6
2.1.2.1.2 Penetração.....	6
2.1.2.1.3 Quebra mecânica.....	7
2.1.2.2 Propagação do pite.....	9
2.1.2.3 Repassivação do pite.....	10
2.1.3 Formação da célula local.....	11

2.1.4	Influência de alguns fatores na corrosão por pite.....	12
2.1.4.1	Efeito do pH.....	12
2.1.4.2	Efeito da concentração e do íon agressivo.....	13
2.1.4.3	Efeito da velocidade de varredura.....	13
2.1.4.4	Modelo de Galvele.....	13
2.2	Estrutura do magnésio e ligas.....	15
2.2.1	Influência de elementos de liga na estrutura e na corrosão do magnésio e liga.....	17
2.3	Estrutura do óxido sobre magnésio e ligas.....	20
2.4	Corrosão do magnésio e ligas.....	23
2.4.1	Corrosão generalizada do magnésio.....	23
2.4.2	Corrosão localizada do magnésio.....	28
2.4.3	Efeito do desprendimento de hidrogênio no crescimento do pite.....	33
2.4.4	Efeito da diferença negativa.....	36
2.5	Processos corrosivos precedidos pela corrosão por pite.....	41
2.5.1	Corrosão filiforme (CF).....	41
2.5.2	Corrosão sob tensão (CT).....	44
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
3.1	Material.....	46
3.2	Preparação dos corpos de prova para os ensaios de corrosão.....	47
3.2.1	Magnésio puro.....	47
3.2.2	Liga AZ91HP.....	47



3.2.3 Caso prático de corrosão da liga AZ91 HP.....	49
3.3 Soluções e reagentes.....	50
3.3.1 Eletrólitos de Medida.....	50
3.3.2 Solução para revelação de fase.....	51
3.4 Células para os experimentos eletroquímicos e volumétricos.....	52
3.4.1 Célula eletroquímica.....	52
3.4.2 Célula volumétrica.....	53
3.5 Limpeza da célula eletroquímica e corpos de prova, após os testes.....	54
3.5.1 Célula eletroquímica.....	54
3.5.2 Célula volumétrica.....	54
3.5.3 Corpos de prova.....	54
3.6 Métodos experimentais.....	55
3.6.1 Testes galvanostáticos.....	55
3.6.2 Testes potenciodinâmicos.....	56
3.6.3 Testes volumétricos: Determinação da corrente de redução de hidrogênio, $i_{H_2}$ .....	56
3.6.4 Teste para revelação de fase.....	57
3.6.5 Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	57
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
4.1 Ensaio do potencial de pite em solução de NaCl.....	58
4.1.1 Influência da concentração de cloreto.....	58
4.1.2 Influência da composição do material.....	60

4.1.3	Influência do pH.....	63
4.1.4	Influência do acabamento superficial.....	65
4.2	Ensaio na solução de borato.....	67
4.3	Polarização catódica em NaCl, na presença e ausência de O <sub>2</sub> .....	69
4.4	Ensaio volumétrico: Determinação da corrente parcial de redução de hidrogênio.....	74
4.4.1	Determinação dos parâmetros necessários para o cálculo de $i_{H_2}$ .....	74
4.4.2	Ensaio no potencial de corrosão.....	79
4.4.3	Ensaio sob polarização galvanostática anódica.....	80
4.5	Morfologia do ataque localizado (pite) e da revelação de fase.....	85
4.5.1	Microestrutura da liga AZ91 HP.....	85
4.5.2	Morfologia do ataque nos testes galvanostáticos.....	86
4.5.3	Morfologia do ataque nos testes potenciodinâmicos catódicos.....	90
4.6	Morfologia da corrosão para o caso prático, na Liga AZ91 HP, proveniente da indústria Stihl.....	93
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>98</b>
	<b>PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS.....</b>	<b>99</b>
	<b>ANEXO</b>	
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: (a) Curva típica de passivação, densidade de corrente de corrosão ( $i_c$ ) vs potencial ( $E(V)$ ), para o Fe. (b) Pite hemisférico com os potenciais dentro pite ( $E_a$ , estado ativo:  $E_a < E_F$ ), fora do pite ( $E_p$ , estado passivo:  $E_p > E_F$ ) e  $E_F$  (potencial de Flade).

Figura 2.2: Esquema da distribuição dos defeitos de ponto no filme passivo.

Figura 2.3: Diagrama de equilíbrio Mg-Al.

Figura 2.4: Esquema do filme de óxido em duas camadas.

Figura 2.5: Esquema das três camadas do filme óxido em presença de água: No Mg puro, visualizam-se as camadas: celular, intermediária densa e placas.

Figura 2.6: Esquema das três camadas do filme óxido e suas interfaces, liga AZ91, em 1N NaCl e pH=11.

Figura 2.7: Diagrama de equilíbrio pH vs  $E(V)$  (*Pourbaix*), do sistema Mg/H<sub>2</sub>O, com os domínios teóricos da corrosão para o magnésio, a 25°C.

Figura 2.8: (a) Diagrama de equilíbrio (sistema Mg/H<sub>2</sub>O) na presença das espécies Mg<sup>+</sup> e MgH<sub>2</sub>. (b) Domínios de estabilidade dos compostos de magnésio em solução aquosa com sobrepotencial de hidrogênio de  $\eta=-1V$ ; linha (a): potencial abaixo do qual o hidrogênio se desprende. Números circulos: reações citadas no texto.

Figura 2.9: Esquema do mecanismo de ataque localizado da liga MgAl (Processo de solidificação rápida- PSR), contaminada com partículas de Cu, e o respectivo desprendimento de H<sub>2</sub>.

Figura 2.10: Fluxo convectivo causado pelo desprendimento do gás hidrogênio no interior do pite.

Figura 2.11: Gráfico do efeito da diferença negativa, EDN.

Figura 2.12: Esquema do caminho da corrosão filiforme: cabeça, cauda, atrás da cabeça e frente da cabeça.

Figura 2.13: Diagrama de *Pourbaix* para magnésio, exemplificando as condições eletroquímicas em diferentes posições na célula de corrosão filiforme- CF: linha a- reação de  $H_2$ , linha b- reação de  $O_2$ .

Figura 3.1: Esquema de corte do magnésio puro.

Figura 3.2: Esquema de corte da liga AZ91 HP.

Figura 3.3: Célula eletroquímica (em vidro), para os testes eletroquímicos com e sem borbulhamento de nitrogênio.

Figura 3.4: Célula volumétrica aberta (em vidro), para os testes volumétricos.

Figura 4.1: Comparação das curvas galvanostáticas para as soluções aquosas de NaCl, em diferentes concentrações, para o Mg puro.

Figura 4.2: Comparação das curvas galvanostáticas para as soluções aquosas de NaCl, em diferentes concentrações, para a liga AZ91 HP.

Figura 4.3: Comparação da influência da concentração de cloreto em diferentes metais e ligas em testes galvanostáticos, em  $i=1\text{mA/cm}^2$ .

Figura 4.4: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmicas (ida, sentido de potenciais mais anódicos e volta, sentido de potenciais mais catódicos) em 1M NaCl para o Mg puro (Mg, ida) e a liga AZ91 HP (Liga, ida), sem  $O_2$ ,  $v=1\text{mV/s}$ .

Figura 4.5: Comparação das curvas galvanostáticas para a solução aquosa de NaCl 1M, em diferentes valores de pH, para a liga AZ91 HP polida.

Figura 4.6: Comparação das curvas galvanostáticas para a solução aquosa de NaCl 1M, em diferentes valores de pH para a liga AZ91 HP lixada.

Figura 4.7: Comparação da influência do acabamento superficial em diferentes valores de pH na  $i=1\text{mA/cm}^2$  para a liga AZ91 HP.

Figura 4.8: Curva galvanostática para solução aquosa de borato em pH 8 e 12 para a liga AZ91 HP, polida.

Figura 4.9: Comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmicas (ida, sentido de potenciais mais anódicos e volta, sentido de potenciais mais catódicos) em borato pH=8 para Mg puro (Mg, ida) e a liga AZ91 HP (Liga, ida), sem O<sub>2</sub>, v=1mV/s.

Figura 4.10: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmicas (ida, sentido de potenciais mais catódicos e volta, sentido de potenciais mais anódicos) em 1M NaCl aerada e desaerada para o Mg puro, v=0,1mV/s.

Figura 4.11: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmicas (ida, sentido de potenciais mais catódicos e volta, sentido de potenciais mais anódicos) em 1M NaCl aerada e desaerada para a liga AZ91 HP, v=0,1mV/s.

Figura 4.12: Comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmicas (volta, sentido de potenciais mais anódicos) em 1M NaCl aerada e desaerada para o Mg puro, v=0,1mV/s, em densidades de corrente entre 0 e -4mA/cm<sup>2</sup>.

Figura 4.13: Comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmicas (volta, sentido de potenciais mais anódicos) em 1M NaCl aerada e desaerada para a liga AZ91 HP, v=0,1mV/s, em densidades de corrente entre 0 e -4mA/cm<sup>2</sup>.

Figura 4.14: Comparação entre as curvas volumétricas em 1M NaCl e de borato pH=8, no potencial de corrosão (PC), para Mg puro e a liga AZ91 HP.

Figura 4.15: Comparação entre as curvas volumétricas para 1M e 0,01M NaCl para o Mg puro e para a liga AZ91 HP, sob polarização anódica com densidade de corrente aplicada de 1mA/cm<sup>2</sup>.

Figura 4.16: Comparação entre as curvas volumétricas para 1M NaCl para o Mg puro e para liga AZ91 HP nas densidades de corrente aplicada de 1 e 2mA/cm<sup>2</sup>.

Figura 4.17: Micrografia da liga AZ91 HP após o teste para revelação de fase, t<sub>exposição</sub>=10s. (MEV x950, 20 keV, 20 μm )

Figura 4.18: Micrografia do Mg puro, após teste galvanostático anódico em 1M NaCl saturado com ar. ( MEV x2000, 20 keV, 10 $\mu$ m )

Figura 4.19: Micrografia do Mg puro (área sem corrosão), após teste galvanostático em 1M NaCl saturado com ar. ( MEV x10 000, 20 keV, 1 $\mu$ m )

Figura 4.20: Micrografia do Mg puro (área sem corrosão), após teste galvanostático em 1M NaCl saturado com ar. (MEV x50 000, 20 keV, 0,5  $\mu$ m )

Figura 4.21: Micrografia da liga AZ91 HP, após teste galvanostático anódico em 1M NaCl saturado com ar. ( MEV x250, 20 keV, 100 $\mu$ m )

Figura 4.22: Micrografia do ataque por pite na liga AZ91 HP, após teste galvanostático, na corrente de  $i=1\text{mA/cm}^2$ ,  $t=341\text{s}$ . ( MEV x75, 20 keV, 200 $\mu$ m )

Figura 4.23: Micrografia do Mg puro, após teste potenciodinâmico catódico em 1M NaCl saturado com ar. ( MEV x500, 20 keV, 50 $\mu$ m )

Figura 4.24: Micrografia da corrosão filiforme, em Mg puro após teste potenciodinâmico catódico em 1M NaCl. ( MEV x150, 20 keV, 100 $\mu$ m )

Figura 4.25: Micrografia do Mg puro, sem O<sub>2</sub>, após teste potenciodinâmico catódico em 1M NaCl. Onde área1: óxido de magnésio e área2: metal ( MEV x4000, 20 keV, 5 $\mu$ m )

Figura 4.26: Micrografia da liga AZ91 HP, após teste potenciodinâmico catódico em 1M NaCl saturado com ar. ( MEV x500, 20 keV, 50 $\mu$ m )

Figura 4.27: Micrografia da liga AZ91 HP, sem O<sub>2</sub>, após teste potenciodinâmico catódico em 1M NaCl. ( MEV x500, 20 keV, 50 $\mu$ m )

Figura 4.28: Foto de uma peça da motosserra, (1a) Vista geral da peça, (1b) Mapeamento dos cortes: região A- vista superior dos produtos de corrosão (ressaltos); região B- bolha para corte em cross-section; região C- vista superior de um sítio atacado sob uma bolha de tinta.

Figura 4.29: Micrografia com vista superior dos produtos de corrosão. (MEV x18, 20 keV, 1mm )

Figura 4.30: Espectro de EDS em um dos ressaltos da peça (região I-Figura 4.29).

Figura 4.31: Micrografia em cross-section (região B-Figura 4.28). (MEV x100, 20 keV, 100µm )

Figura 4.32: Micrografia do produto de corrosão na bolha descoberta (região C-Figura 4.28). (MEV x95, 20 keV, 200µm )

Figura 4.33: Linescan da bolha descoberta realizado na Figura 4.32 (na reta traçada).

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição do magnésio puro e da liga AZ91 HP, usados nos ensaios de corrosão.

Tabela 3.2: Composição dos eletrólitos de medida para os ensaios eletroquímicos.

Tabela 3.3: Composição da solução de revelação de fase para o teste padrão de microataque da liga.

Tabela 4.1: Resultados da  $i_{H_2, cat}$  e  $i_{O_2, cat}$  lidos pela extrapolação das curvas potenciodinâmicas catódicas (no sentido de volta, potenciais mais anódicos).

Tabela 4.2: Resultados da  $i_{Vol, H_2}$  para diferentes soluções no potencial de corrosão.

Tabela 4.3: Resultados da  $i_{Vol, H_2}$  para uma mesma solução, na  $i=0,5mA/cm^2$

Tabela 4.4: Resultados da  $i_{Vol, H_2}$  para diferentes soluções, na  $i=1mA/cm^2$ .

Tabela 4.5: Resultados da  $i_{Vol, H_2}$  para uma mesma solução, na  $i=2mA/cm^2$

Tabela 4.6: Resultados dos cálculos da  $i_{H_2}$  para a solução 1M NaCl.

Tabela 4.7: Resultados dos cálculos da  $i_{H_2}$  para solução 0,01M NaCl



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$i_{Mg}$ : Densidade de corrente de dissolução anódica do magnésio.

$i_{H_2, pit}$ : Densidade de corrente de redução do hidrogênio no interior dos pites.

$i_{H_2, fora pit}$ : Densidade de corrente de redução do hidrogênio fora dos pites.

$i_{H_2}$ : Densidade de corrente parcial de redução do hidrogênio.

$i_{O_2}$ : Densidade de corrente parcial de redução do oxigênio.

$i_{L, O_2}$ : Densidade de corrente limite de oxigênio.

$i$ : Densidade de corrente total.

$i_{Vol, H_2}$ : Densidade de corrente volumétrica do hidrogênio.

$i_{Vol, H_2, 1}$ : Densidade de corrente volumétrica do hidrogênio medida para uma situação 1.

$i_{Vol, H_2, 2}$ : Densidade de corrente volumétrica do hidrogênio medida para uma situação 2.

$i_1$ : Densidade de corrente aplicada a uma situação 1.

$i_2$ : Densidade de corrente aplicada a uma situação 2.

$\Delta i_{Vol, H_2}$ : Variação da densidade de corrente volumétrica do hidrogênio

$\Delta i$ : Variação da densidade de corrente.

$\emptyset$ : Diâmetro.

$\Delta E$ : Variação de potencial.

A: Ampere.

Å: Angstrom.

Bórax: Solução de borato de sódio.

CE: Contra eletrodo.

CF: Corrosão filiforme

$C_{O_2}$ : Concentração de oxigênio.

CT: Corrosão sob tensão.

$D_{O_2}$ : Coeficiente de difusão de oxigênio.

$\Delta t$ : Variação de tempo.

$\Delta V$ : Variação de volume.

$E_{\text{pite}}$ : Potencial de pite onde se dá uma subida rápida da corrente.

$E(V)$  NHE: Potencial em Volts, medido em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.

$e^-$ : Carga de elétrons.

$e$ : Espessura.

$E_a$ : Potencial ativo do pite.

EDN: Efeito da diferença negativa.

EF: Potencial de Flade.

$E_p$ : Potencial passivo do pite.

ER: Eletrodo de Referência (Ag/AgCl: prata/cloreto de prata).

ET: Eletrodo de Trabalho.

F: Constante de Faraday.

$h$ : Altura.

$i(1)$ : Densidade de corrente aplicada de  $1\text{mA/cm}^2$ .

$i(2)$ : Densidade de corrente aplicada de  $2\text{mA/cm}^2$ .

K: Constante de equilíbrio.

L: Largura

Liga AlZn3: Liga a base de alumínio com o elemento zinco (3%).

Liga: Liga de magnésio AZ91 HP.

Liga AZ91 HP: Liga a base de magnésio com os elementos alumínio (9%) e zinco (1%), em maiores porcentagens.

Liga, ida: Liga de magnésio AZ91 HP no sentido de **ida** da varredura potenciodinâmica. Caso 1) Polarização anódica em NaCl e borato: no sentido de potenciais mais anódicos;

**Volta:** no sentido de potenciais mais catódicos.

Caso 2) Polarização catódica em NaCl: no sentido de potenciais mais catódicos;

**Volta:** no sentido de potenciais mais anódicos.

Mg, ida: Magnésio puro no sentido de **ida** da varredura potenciodinâmica.

Caso 1) Polarização anódica em NaCl e borato: no sentido de potenciais mais anódicos;

**Volta:** no sentido de potenciais mais catódicos.

Caso 2) Polarização catódica em NaCl: no sentido de potenciais mais catódicos;

**Volta:** no sentido de potenciais mais anódicos.

M: Molaridade, mol/L.

N: Normalidade, mol/L.

n: Número de mols.

PSR: Processo de sodificação rápida.

RS: Liga de magnésio, rapidamente solidificada

RDH: Reação de desprendimento de hidrogênio.

UR: Umidade relativa

Z: Número de elétrons trocados na reação.

## RESUMO

A proposta deste trabalho foi analisar e comparar 1) a resistência à corrosão localizada do magnésio puro (Mg, 99,9+%) e 2) da liga de magnésio industrialmente mais usada, AZ91 HP, na presença de íons cloretos. Especial atenção foi dada ao desprendimento de hidrogênio, associado a este processo corrosivo, tanto dentro como fora dos pites. Complementarmente, analisou-se um caso prático da corrosão localizada da liga AZ91 HP, o qual é apresentado como apêndice, verificada em carcaças de motosserra.

Para estas análises foram realizados testes eletroquímicos em soluções de NaCl com diferentes concentrações e valores de pH, verificando-se a influência destes parâmetros e da preparação da superfície (lixada ou polida), neste processo de corrosão localizada, tanto no magnésio puro, como com elementos de liga.

A morfologia do ataque corrosivo, em condições estacionárias (galvanostáticas) com tempo controlado e após varredura potenciodinâmica foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). No entanto, devido ao acúmulo de produtos de corrosão na cavidade do pite, verificou-se apenas a sua forma macroscópica impedindo uma visão mais detalhada do interior do pite. Nos testes potenciodinâmicos, observou-se também o filme de óxido formado sobre a superfície do metal.

Foram realizados, testes volumétricos de determinação da corrente de redução do hidrogênio tanto para o Mg puro quanto para a liga AZ91 HP. Procedeu-se assim, entre Mg e AZ91 HP, a uma comparação da fração de corrente utilizada na redução do hidrogênio e na dissolução do magnésio, expressa através da constante "K". Foi encontrado para "K" valores em torno de 1 para o Mg puro e em torno de 0,12 para a liga AZ91 HP, para uma concentração 1M de NaCl.

Para o caso de corrosão em serviço, foi verificado a existência de corrosão por pite, devido à presença de cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) na superfície da liga. Como o sódio não foi encontrado, isto indica uma contaminação por cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ), que provém eventualmente dos fluxos protetores utilizados na fusão da peça. O Mg e  $\text{MgCl}_2$  líquidos, tem densidade semelhante, a qual facilita o arraste, mas sua decantação posterior na superfície das peças provoca intensa corrosão localizada pelo cloreto quando a umidade for absorvida.

## ABSTRACT

The purpose of this work was to compare the corrosion behavior of pure magnesium (99.9+%) and its industrially most used alloy, "AZ91 HP", in the presence of chloride ions, which cause pitting corrosion. Moreover, the rate of hydrogen evolution (inside and outside the pits) accompanying this corrosion process, was determined. In addition, a practical case of corrosion of the alloy "AZ91 HP" in chloride was analysed.

For these analysis electrochemical tests were accomplished in NaCl solutions of different concentrations and pH values. For both materials the influence on corrosion behaviour and pitting potential of chloride concentration, pH, surface quality (sanded or polished) and composition was analysed.

The corrosion morphology of galvanostatic and potentiodynamic tested samples was observed in Scanning Electron Microscope. However, due to the great amount of corrosion products in the pit cavity, only the macroscopic form of the attack can be verified not allowing a detailed vision of the inside of the pit. In the potentiodynamic tests, the oxide film formed on the surface of the metal could also be observed.

Volumetric tests for the determination of the H<sub>2</sub> evolution current were performed, for pure Mg and for the alloy AZ91 HP, allowing a comparison between these materials, referring to the value of the constant "K". This constant is the ratio between the cathodic current of hydrogen evolution and the anodic current of Mg dissolution inside the pits. Values about 1 for pure Mg and about 0.12 for the alloy AZ91 HP in 1M NaCl solutions were determined.

The case of corrosion of AZ91 HP in service was identified as localized corrosion attack due to the presence of chloride on the alloy's surface. Since sodium was not detected, this indicates a contamination by magnesium chloride originating from the protective flow used to cover the molten metal. Due to their similar density the  $MgCl_2$  flux is easily mingled with the liquid Mg, during the pouring of the mold. Succeeding decantation of  $MgCl_2$  to the surface, will cause intense chloride attack when humidity is absorbed.

## 1 INTRODUÇÃO

O interesse pelo uso do magnésio iniciou-se em 1808. Contudo, o magnésio e suas ligas foram desenvolvidos em escala industrial, devido à necessidade de materiais leves, somente no século XX.

Ligas do sistema Mg-Al-Zn foram usadas pela Alemanha e Estados Unidos durante a 1ª e a 2ª Guerra Mundial, respectivamente. A necessidade de melhorar a eficiência e o desempenho do sistema de transporte, em especial o automotivo e aeronáutico, deu lugar a uma nova demanda dos materiais já existentes, como o magnésio.

A aplicação das ligas de magnésio tem aumentado na última década, constituindo uma alternativa importante às ligas de alumínio na indústria de transporte. No entanto, a baixa resistência à corrosão das ligas de Mg, em especial à corrosão localizada, limita o seu uso. Por esse motivo, tem aumentado o interesse pelo estudo do comportamento à corrosão localizada do magnésio e suas ligas, em diferentes meios.

A evolução no desenvolvimento de ligas de Mg levou ao crescimento dos campos de aplicação: componentes para aparelhos de Raio-X, ferramentas portáteis, componentes mecânicos, blocos de motores e no campo da indústria aeronáutica e aeroespacial. Entre estas ligas estão as ligas comerciais fundidas, devido a sua razoável resistência mecânica e à corrosão, economia e eficiência. O Mg também pode ser aplicado como ânodos de sacrifício e ânodos de baterias Mg/ar que atualmente estão sendo desenvolvidos [1, 2].

No Mg e suas ligas a resistência à corrosão do filme passivo depende de alguns fatores que promovem o ataque localizado: presença de impurezas e de elementos de liga no metal, distribuição das impurezas "críticas", Fe, Ni e Cu, acabamento superficial e a presença do íon cloreto [3]. Este, não somente interfere na formação do filme de óxido como leva a sua ruptura. Estes fatores promovem modificações no comportamento à corrosão do Mg e suas ligas [3, 4]. Outro fator decorrente da corrosão localizada do Mg e de suas ligas é o desprendimento de hidrogênio, associado à dissolução do Mg, em soluções onde há a presença do íon



cloreto [5]. A análise volumétrica dos dados mostrou diferenças entre a corrosão localizada do Mg e sua liga AZ91 HP [6, 7].

Neste estudo foram realizados ensaios potenciodinâmicos e galvanostáticos, assim como medidas volumétricas de hidrogênio, em soluções de NaCl e de borato. Com o objetivo de elucidar o comportamento da corrosão localizada do Mg puro e de sua liga AZ91 HP (9%Al e 1%Zn), foi analisada a influência no potencial de pite; da concentração do íon cloreto, do valor do pH, acabamento superficial e da presença de elementos de liga.

Além disso, foram verificados através do desprendimento de  $H_2$ , nas soluções de cloreto e borato, o comportamento da corrente de redução do hidrogênio ( $i_{H_2}$ ), tanto para o Mg puro quanto para a liga AZ91 HP.

Estudou-se ainda a influência do  $O_2$  dissolvido, nas curvas potenciodinâmicas catódicas de redução do  $H_2$ .

As amostras, nas quais foram realizados os testes galvanostáticos e potenciodinâmicos, foram posteriormente observadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Corrosão localizada

#### 2.1.1 Corrosão por pite

Segundo vários autores [eg.8, 9], a corrosão por pite é um dos tipos mais comuns de corrosão localizada, encontrada em meio aquoso, que ocorre na superfície de um metal passivo protegido por uma fina camada de óxido pouco porosa (até 10Å de espessura). Alguns metais estão cobertos apenas por uma monocamada de óxido. A corrosão citada acima se dá em presença de ânions agressivos, tais como íons cloreto, quando um forte ataque localizado ocorre, causando a formação de pites. O crescimento destes pites pode chegar até 1 mm de diâmetro ou mais, e podem ou não estar preenchidos com produtos de corrosão. O pite ocorre quando o filme protetor na superfície do metal não é completamente resistente à corrosão; ou seja, quando este filme protetor se quebra localizadamente.

A coexistência de regiões passiva e ativa na mesma superfície é geralmente difícil de entender (Figura 2.1). No caso do ferro a taxa de corrosão agindo uniformemente sobre toda a superfície passiva é, normalmente, muitas ordens de magnitude menor do que a alta taxa de corrosão nos pites. É aceito para o ferro que a superfície do pite está no estado ativo e em contato com o eletrólito, pois a camada passiva de óxido desapareceu. Este processo de início de corrosão localizada é difícil de ser compreendido, pois, simultaneamente a superfície do pite está no estado ativo e a superfície metálica circundante no estado passivo. As condições presentes na superfície deveriam conduzir ou à total passivação, ou à total ativação da superfície [8].

A existência das regiões ativa e passiva na superfície do metal (Fe), simultaneamente, deve-se a uma diminuição no valor do pH do eletrólito dentro do pite, causada pela hidrólise dos produtos de corrosão. Para este caso, o potencial de Flade é dependente do pH ( $E_F = 0,58 - 0,059\text{pH}$ ) no processo de

crescimento do pite. Portanto, os metais como o ferro serão passivos em solução alcalina e ativos em solução ácida.

Um outro modelo assume a existência de um filme de sal que estabilize a dissolução do ferro, dentro do pite. Enquanto que o restante da superfície é passiva, este filme causa uma queda ôhmica assim que o potencial na superfície cair para baixo do potencial de Flade.

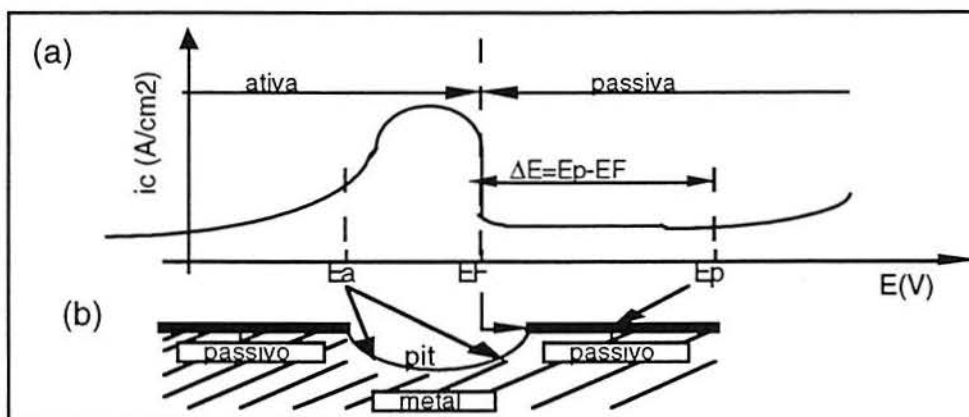


Fig. 2.1: (a) Curva típica de passivação, densidade de corrente de corrosão ( $i_c$ ) vs potencial ( $E(V)$ ), para o Fe. (b) Pite hemisférico com os potenciais dentro do pite ( $E_a$ , estado ativo:  $E_a < E_F$ ), fora do pite ( $E_p$ , estado passivo:  $E_p > E_F$ ) e  $E_F$  (potencial de Flade) [8].

Um sistema em que ocorre corrosão por pite pode mostrar as seguintes características na sua curva  $i$  versus  $E$ : potencial de pite, de repassivação e de inibição e estão citados a seguir [10, 11].

#### 2.1.1.1 Potencial de pite

Segundo Galvele [10], potencial de pite de um metal é definido como o potencial abaixo do qual a superfície metálica permanece passiva e acima do qual o pite nucleia na superfície metálica. Isto se dá por uma subida rápida da corrente na curva  $i$  vs  $E$ , o que é chamado de potencial de pite ( $E_p$ ).

Shibata [11], em seus estudos, afirma que a taxa de nucleação do pite e de sua repassivação são funções do potencial aplicado. Definiu, então, potencial de pite como o potencial no qual a taxa de sua nucleação é igual à taxa da repassivação do pite.

### **2.1.1.2 Potencial de repassivação**

O potencial de repassivação é um potencial característico da corrosão por pite. Os pites iniciam seu crescimento em um potencial igual ou superior ao potencial de pite e continuam a crescer até que o potencial seja diminuído abaixo do potencial de repassivação ( $E_r$ ) [10].

### **2.1.1.3 Potencial de inibição**

Este é o terceiro potencial característico na corrosão por pite. O potencial de inibição ( $E_i$ ) está graficamente acima do potencial de pite. Como o pite já se iniciou, existirá um potencial  $E_i$  acima do qual a amostra torna-se passivada novamente [10]. Outros autores citam este como um segundo estado passivo.

## **2.1.2 Estágios da corrosão por pite**

Godard *et.al.*[12] citam a existência de três estágios na corrosão por pite: nucleação, propagação e repassivação.

### **2.1.2.1 Nucleação do pite**

Além do crescimento dos pites, a nucleação constitui o mais importante processo de corrosão por pite. Vetter *et.al.*[8] afirmam que, para o Fe, a taxa de nucleação  $v(\text{cm}^{-2}\text{seg}^{-1})$  é dependente do pré-tratamento do eletrodo e da densidade de corrente de corrosão ( $i_c$ ). A taxa de nucleação não é afetada pela espessura da camada passiva, mas sim pela sua densidade de defeitos. Uma

alta taxa de nucleação é observada quando a amostra foi passivada em uma solução que já continha os ânions agressivos.

A nucleação acontece quando a superfície do metal entra em contato direto com os íons agressivos. Este processo pode envolver adsorção e penetração do íon agressivo e quebra do filme de óxido. Há modelos os quais salientam um destes passos como o mais importante.

#### 2.1.2.1.1 Adsorção

A adsorção é uma importante condição no mecanismo do pite, no qual os ânions agressivos ( $\text{Cl}^-$ ) são adsorvidos sobre o filme óxido e a migração destes ânions para dentro do filme diminui a resistência do mesmo [13]. Um potencial interfacial mais positivo favorecerá a adsorção de cloreto, resultando em um filme óxido fino, com carga positiva que facilita a adsorção do ânion [14].

O transporte de massa através do filme passivo, necessário para o crescimento do filme, pode ocorrer pelo mecanismo de vacâncias (cátion e/ou ânion) no qual a corrente depende da concentração dos defeitos. As vacâncias são produzidas na interface metal/óxido ou óxido/eletrólito, e a corrente através do filme aumenta tanto pelo aumento do campo elétrico, quanto pela concentração dos defeitos. Através do movimento destes defeitos, a adsorção do  $\text{Cl}^-$  ocorre e a reação do íon  $\text{Me}^{z+}$  com o  $\text{Cl}^-$  forma um complexo solúvel que se liga quimicamente à superfície, aumentando a taxa de dissolução química do óxido [15].

#### 2.1.2.1.2 Penetração

A teoria da penetração, proposta para explicar a nucleação dos pites por Vetter *et.al.* e Galvele [8, 10], será apresentada a seguir. A iniciação do pite está relacionada com a composição do filme de óxido passivante. Quando este é exposto aos ânions agressivos, ocorrem a migração e a contaminação do filme. Segundo os autores, os íons cloreto entram no filme pelo processo de

substituição em seus pontos fracos, isto é, defeitos no filme que destroem a camada passiva nestes sítios.

#### 2.1.2.1.3 Quebra mecânica

Segundo Galvele [10], a nucleação dos pites está relacionada com falhas e defeitos no filme de óxido, que podem ser facilmente produzidos, preexistirem ou serem continuamente produzidos por um processo dinâmico de quebra e posterior repassivação do filme. A nucleação dos pites é favorecida por variações no potencial, tanto no sentido positivo quanto negativo, e estas variações sugerem a introdução de defeitos no filme óxido. Por outro lado, em análises de filmes passivos a potenciais constantes, na presença ou ausência de ânions agressivos, observa-se que no filme passivo existe um balanço entre a ruptura do filme e sua repassivação.

Wood *et.al.*[10] sugerem que o pite inicia-se nas falhas do filme de óxido e que estas falhas já estão presentes quando o metal é imerso na solução agressiva. Por sua vez, Galvele [10] mostrou que nem a existência de falhas preexistentes nem a quebra mecânica do filme passivo explicam, por si só, a nucleação do pite neste tipo de processo eletroquímico. Assim, se o filme é intencionalmente quebrado ou não, a nucleação do pite não ocorrerá em potencial mais baixo do que o potencial de pite.

Segundo Sato [16, 17], a quebra do filme óxido produz a nucleação dos pites e também outras formas de corrosão localizada nos metais. Existem três diferentes tipos de quebra do filme de óxido: mecânica, eletrônica e iônica. A quebra mecânica produz, dentro do filme de óxido, fendas microscópicas causadas pela grande tensão interna no filme de óxido. Para a quebra eletrônica, a causa é um grande fluxo de corrente elétrica no filme. Os ânions no eletrólito entram no filme como impurezas e podem ser ionizados, liberando uma corrente crítica de elétrons dentro do óxido, provocando um alto campo elétrico ( $10^6$  a  $10^7$  V/cm) e a quebra do filme. A quebra iônica do filme de óxido inicia-se por uma competição pela adsorção, na interface filme/eletrólito, entre os íons hidroxila e

cloreto. O passo seguinte é a adsorção local de íons cloreto que produz um sal de cloreto ou um complexo de transição cloreto que acelera a dissolução do filme, ou o íon metálico introduz vacâncias que migram para formar vacâncias condensadas na interface metal/óxido, Ou induz uma tensão mecânica suficiente para formar microfendas que criarão células ocasionando a quebra do filme óxido.

De acordo com Baroux [18], a nucleação do pite acontece devido ao acúmulo no filme passivo (interface metal/filme) de alguns “defeitos de ponto” em uma quantidade crítica. Estes defeitos de ponto são vistos como pontos fracos microscópicos do filme passivo que, quando agregados, formam falhas macroscópicas responsáveis pela sua quebra e conseqüente nucleação do pite (Figura 2.2 a seguir). Para Lin *et al.*[19], o modelo “defeito de ponto” para o crescimento do filme passivo contém uma alta concentração de defeitos. Favorecendo, assim, a adsorção do  $\text{Cl}^-$  em relação à adsorção do  $\text{O}^{2-}$ , pois ocorre ao redor do cátion no filme, formando um complexo de alta energia. Este complexo é dissolvido na solução, e o alto campo anódico formado transferirá outro cátion para a superfície onde encontrará outro  $\text{Cl}^-$ , formando outro complexo e, assim, entrará na solução novamente. Este processo resulta em uma auto-aceleração da quebra do filme.

MacDonald [20] cita que, na superfície metálica, encontra-se um grande número de defeitos, entre eles: contorno de grãos, inclusões e desarranjos. Esses defeitos são imperfeições estruturais inerentes ao filme passivo ou levadas para dentro do filme.

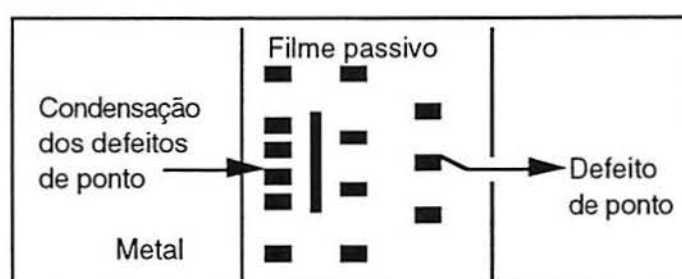


Figura 2.2: Esquema da distribuição dos defeitos de ponto no filme passivo.

### 2.1.2.2 Propagação do pite

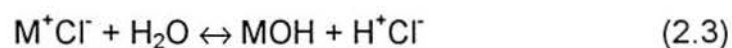
Uma vez que o pite se iniciou e desenvolveu uma cavidade, este se propaga pela ação da célula local devido à diferença de acidez entre o ânodo e o cátodo [12]. Neste estágio, no fundo do pite, ocorre a dissolução ativa do metal pela presença da solução com íons  $\text{Cl}^-$ , onde a velocidade é alta e a taxa de propagação do pite varia de alguns  $\mu\text{m/s}$  e pode ser acelerada pela presença do campo elétrico [21, 22, 23].

Galvele [10] concluiu que, no processo de propagação do pite, a densidade de corrente é da ordem de  $\text{A/cm}^2$  e que um fator importante deste processo é a acumulação de íons cloreto dentro do pite acelerando este estágio. Assim, a concentração de cloreto aumenta com o tamanho do pite, tendo assim seu valor máximo. Portanto, pequenos pites apresentam baixo enriquecimento de íons cloreto e espera-se que esta concentração dentro do pite seja muito próxima da concentração fora do eletrólito.

Asphahani *et.al.*[9] confirmam que a propagação dos pites envolve a dissolução do metal e a manutenção de um alto grau de acidez no fundo do pite, devido à hidrólise dos íons metálicos dissolvidos. A reação de dissolução anódica do metal no fundo do pite é balanceada pela reação catódica na superfície adjacente.



O aumento da concentração dos íons metálicos ( $\text{M}^{z+}$ ) dentro dos pites resulta na migração de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) para manter a neutralidade. O cloreto metálico formado ( $\text{M}^+\text{Cl}^-$ ) é hidrolisado a hidróxido e ácido livre.



A geração deste ácido diminui o pH no fundo do pite, enquanto que o pH do eletrólito permanece constante [9].



Como a cavidade do pite cresce, começa o acúmulo de produtos de corrosão insolúveis que formam uma cobertura e ocupam a cavidade. O óxido insolúvel é formado pela migração de íons metálicos ( $M^+$ ) do ânodo para o cátodo e de íons hidroxilas ( $OH^-$ ) do cátodo para o ânodo, onde reagem e precipitam. A cobertura pelo produto de corrosão sobre o pite torna-se uma barreira física para a difusão do oxigênio para o ânodo, embora o cátodo continue tendo fácil acesso ao oxigênio contido no eletrólito. Isto produz mais uma diferença entre ânodo e cátodo, e portanto uma razão para a célula de ação local ser continuada. É possível, também, que a localização do ataque (por pite) seja um assunto de condutividade e geometria, e ainda da natureza e estabilidade do filme óxido superficial. A resistência do eletrólito limita a variação da corrente no pite e tende a concentrar-se na área imediatamente vizinha ao ânodo. Esta área, portanto, recebe proteção catódica que previne o crescimento lateral da cavidade do pite. A cobertura pelo produto de corrosão restringe o ataque por manter um meio ácido na cavidade do pite. Nos pites já nucleados, o filme de óxido sobre pite, acelerado pelo meio alcalino sobre o cátodo, também restringe o crescimento lateral [12].

O cálculo para determinar a acidificação crítica (enriquecimento) dentro do pite é obtido pelo produto " $x.i$ ", onde " $x$ " é a profundidade do pite e " $i$ " é a densidade de corrente de dissolução no pite. Quanto mais alto o produto ( $x.i$ ), mais alta a acidificação. As condições dentro do pite podem ser mantidas mais facilmente quanto maior a profundidade do pite. A nucleação de um novo pite é favorecida em um local já atacado, o que se observa pela formação de buracos profundos no metal. A renucleação nos sítios já atacados é favorecida pelo enriquecimento do cloreto nos pites, devido ao fato de o potencial de pite ser dependente da concentração de cloreto [10].

### 2.1.2.3 Repassivação do pite

A repassivação do pite ocorre com uma frequência alta após o início do processo de crescimento do pite, pois este cresce por um tempo determinado. Algumas propriedades podem provocar este estágio, tais como: a hidrólise (hidratação dos depósitos de sal) e a queda ôhmica dentro dos pites.

Segundo Beck *et.al.*[24], a alteração das propriedades do filme salino, durante a polarização anódica na superfície metálica, é outra hipótese para explicar este estágio. Na interface metal-sal, a densidade de corrente da dissolução metálica dentro do filme salino é alta, de modo que esta transferência de carga está em quase equilíbrio. O transporte de massa através do filme ocorre por meio da migração ôhmica pelos defeitos do filme. A repassivação ocorre pela difusão das moléculas de água em direção à superfície metálica, onde o filme poderá ter alta viscosidade, baixa concentração de água e alta condutividade iônica.

A tendência de um pite permanecer ativo depende da composição da solução dentro do pite. Se a solução for muito diluída, a repassivação do pite ocorrerá [25]. Com o crescimento do pite a relação ânion agressivo/água dentro da cavidade do pite, principalmente próxima da superfície anódica do metal, torna-se mais difícil de ser mantida. Portanto, a solução dentro do pite perde as condições ideais para a continuidade da corrosão, sendo o pite mais facilmente repassivado [26].

### **2.1.3 Formação da célula local**

No potencial de corrosão, sem polarização externa, a corrosão localizada exige a formação de células locais. Segundo Godard *et.al.*[12], as causas de formação das células locais são divididas considerando-se o metal e o meio (interface metal/eletrólito). Considerando-se as propriedades do metal: podemos citar impurezas na superfície, no contorno de grão, orientação dos grãos, tratamento térmico diferencial, rugosidade superficial, arranhões ou abrasões locais, tensão diferencial, concentração e composição diferenciadas. Podem-se incluir, também, partículas de segunda fase. Para o meio e para aspectos geométricos do metal: citamos ainda aeração, aquecimento e agitação diferenciais, diferenças na forma, contato com metais diferentes, e potencial aplicado externamente.

Pourbaix [27] cita que, para metais (ex. Fe) em soluções com oxigênio, as superfícies que estão fora das cavidades (em contato direto com a solução) são freqüentemente passivadas pelo oxigênio mais facilmente. Essas superfícies agem como cátodos aerados, onde o oxigênio é reduzido à água ou a peróxido de hidrogênio com aumento do pH, isto é, o transporte do  $O_2$  para a superfície fora do pite é mais fácil. Portanto, a superfície dentro da cavidade será ativa e agirá como ânodo não aerado, sofrendo corrosão com a diminuição do pH.

Assim, a formação de células locais ativa/passiva pode ser explicada pela aeração diferencial entre as mesmas, na qual o ferro é passivo em soluções alcalinas e ativo em soluções ácidas, devido ao potencial de Flade ser dependente do pH.

#### **2.1.4 Influência de alguns fatores na corrosão por pite**

Pode-se citar alguns fatores que influenciam o potencial de pite: pH, concentração do íon agressivo e velocidade de varredura.

##### **2.1.4.1 Efeito do pH**

Não existe uma concordância sobre o efeito do pH no potencial de pite. Para algumas faixas de pH, é aceito que o potencial de pite não é afetado pelo pH da solução. Por outro lado, outros autores [10] aceitam que o pH promove desde pequenas variações no potencial de pite até uma completa inibição deste [10].

#### 2.1.4.2 Efeito da concentração e do íon agressivo

Para Galvele [10, 23], existe uma relação linear entre potencial de pite e o logaritmo da concentração do íon agressivo. Observa-se que o potencial de pite de um metal diminui com o aumento da concentração do íon agressivo, e a relação é:

$$E_p = A - B \log C_x \quad (2.4)$$

Onde: A e B  $\Rightarrow$  constantes;  $C_x \Rightarrow$  concentração do íon agressivo.

Se a migração dos íons cloreto dentro do pite é a única variável considerada, o valor de B obtido fica em torno de 59mV. Levando-se em consideração outros fatores, o valor de B pode aumentar [10].

#### 2.1.4.3 Efeito da velocidade de varredura

Alguns autores estudaram a influência do efeito da velocidade de varredura no potencial de pite. Concluiu-se que altas taxas de varredura produzem altos potenciais de pite. Este aumento está relacionado com a técnica experimental e não com as propriedades eletroquímicas do sistema metal/eletrólito. Sugere-se utilizar uma taxa de varredura muito lenta ou técnicas experimentais potenciostáticas ou galvanostáticas, para medição do potencial de pite [10].

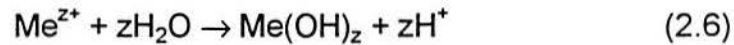
#### 2.1.4.4 Modelo de Galvele

Com base em considerações cinéticas sobre a hidrólise e a redução de hidrogênio, Galvele [10] apresentou o seguinte modelo. Para analisar a quebra da passividade, alguns fatores devem ser considerados:

- Quando a dissolução de um metal no eletrólito contém ânions fortemente ácidos, a reação a seguir ocorre:



● Pela hidrólise pelos íons  $\text{Me}^{z+}$ , o pH próximo ao ânodo decrescerá no equilíbrio. A queda máxima esperada para o pH é dada pela equação abaixo:



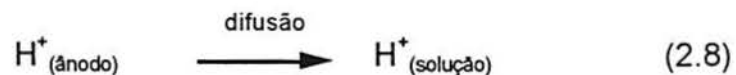
O ponto principal deste mecanismo é que existe uma heterogeneidade na composição da solução próxima à superfície do metal dissolvido, condição essencial para manter o processo de dissolução.

● No estado estacionário, a taxa de produção de prótons (eq.2.6) é igual à taxa de consumo de prótons (eq.2.7 + eq.2.8). Numa solução (p. ex., NaCl) existem dois processos responsáveis pelo consumo de próton:

1º) reação de desprendimento de hidrogênio:



2º) difusão de prótons da zona anódica para a solução:



As taxas das reações 2.8 e 2.7 são dependentes do potencial quando a reação 2.6 se desenvolve rapidamente. Assim, quanto maior o potencial, maior a taxa de produção de prótons. Por outro lado, quanto mais baixo o potencial, maior é a taxa da reação 2.7, isto é, maior a taxa de consumo de prótons. No potencial de corrosão ou potencial em circuito aberto do metal (em soluções acidificadas próximas ao ânodo), as taxas das reações 2.5 e 2.7 serão iguais. Por isso, é necessário manter um determinado potencial anódico para manter a acidificação dentro do pite, através do aumento das taxas das reações 2.5 e 2.6, assim como a diminuição da taxa da reação 2.7. Como a sobretensão da reação 2.7 depende do metal, a dependência do  $E_{\text{pit}}$  da composição da liga fica evidente.

Se o metal está em solução alcalina, nenhuma acidez localizada será produzida, desde que as taxas das reações 2.5 e 2.6 sejam iguais à taxa da reação 2.7, além disso, nenhuma produção de prótons ocorrerá. Entretanto, existindo uma acidez localizada a reação 2.8 ficará inibida. Pode-se concluir que, em qualquer potencial acima do potencial de corrosão, serão formados filmes protetores e que qualquer quebra neste filme levará à formação de um novo filme. Assim, qualquer método para impedir a formação da acidez localizada promoverá a inibição do mecanismo de pite.

Assim, confirmando o modelo de Galvele, o potencial de pite ou crítico é dependente da atividade iônica em soluções de cloreto, tendo sido evidenciado por ser compatível com o efeito ôhmico dentro do núcleo do pite proposto por Galvele [23].

## 2.2 Estrutura do magnésio e ligas

O magnésio é o mais leve dos metais estruturais (densidade relativa  $\approx 1,74$ ), sendo  $2/3$  mais leve que o alumínio (Al). O magnésio puro possui uma baixa resistência à tração, por isso é ligado a outros elementos, entre eles o Al. Através do diagrama de equilíbrio Mg-Al (Figura 2.3 [28]), pode-se observar a formação do composto intermetálico  $\beta(\text{Mg-Al})$ . O sistema é dito eutético (60%  $\beta(\text{Mg-Al})$  e 40%  $\alpha(\text{Mg})$ , % em peso), com ponto eutético a  $437,2^\circ\text{C}$  e 32,2%Al. A solubilidade sólida do Al no Mg é, no máximo, 12,6% na  $T_{\text{eutética}}$ , diminuindo a 2,3% na  $T_{\text{ambiente}}$ . No intervalo de 42% à 58%Al obtém-se a fase  $\beta(\text{Mg-Al})$ , ie  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  [28, 28a] e em 45,41%Al tem-se um pico máximo e obtém-se a formação do composto intermetálico  $\beta(\text{Mg-Al})$  [28]. Esta fase  $\beta(\text{Mg-Al})$ , nas ligas comerciais (8% à 10% de Al), se apresenta de duas formas: 1) um maciço branco, irregular, brilhante e 2) com aspecto lamelar, sendo estes atribuídos ao resfriamento da liga. A liga de magnésio apesar de ser hipoeutética apresenta uma microestrutura constituída de dendritas primárias  $\alpha(\text{Mg})$  e de um eutético lamelar [ $\alpha(\text{Mg}) + \beta(\text{Mg-Al})$ ]. Esta fase  $\beta(\text{Mg-Al})$ , sob a forma de maciços, forma-se nos espaços entre as dendritas e

a estrutura formada pelas dentritas  $\alpha(\text{Mg})$  e maciços  $\beta(\text{Mg-Al})$ , é chamada “eutético degenerado”. A fase eutética está presente devido a difusão lenta, dentro da fase  $\alpha$ , durante o processo de solidificação. A formação do eutético lamelar, devido ao resfriamento, proporciona o enriquecimento de Al na fase  $\alpha(\text{Mg})$ , nas regiões próximas ao seu contorno. Com a continuação do resfriamento, a supersaturação destas regiões ocasiona a precipitação de fase  $\beta(\text{Mg-Al})$  em forma de lamelas, evidenciando a estrutura eutética lamelar. A adição do Al ao Mg proporciona melhoria na resistência à tração, e a forma eutética aparece entre o limite da solubilidade sólida do Al no Mg e o intermetálico  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  ( $\beta(\text{Mg-Al})$ ). Com resfriamento à  $T_{\text{amb}}$ . e na presença do Zn, a forma eutética aparece completamente desunida, e as partículas do composto na solução sólida aparecem na mistura dentro daquela solução sólida primária adjacente. A precipitação do  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  da solução sólida pode ser contínua em altas temperaturas ou descontínua em baixas temperaturas e acima de 8%Al. A precipitação descontínua inicia-se nos contornos de grão e tem a forma lamelar [28,29].

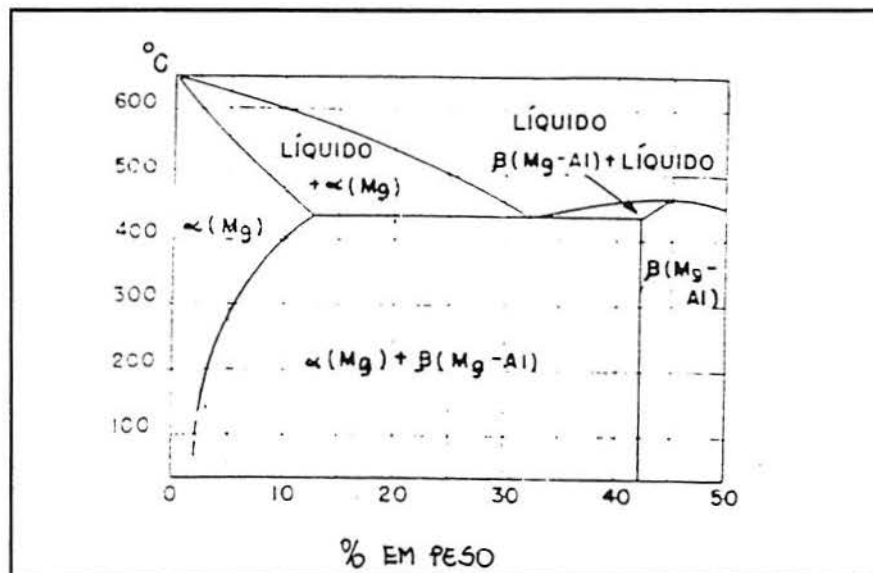


Figura 2.3: Diagrama de equilíbrio Mg-Al [28].

### 2.2.1 Influência de elementos de liga na estrutura e na corrosão do magnésio e liga.

Segundo Godard *et.al.*[12], o metal mais puro é mais resistente à iniciação do pite; porém, se alguns pites se desenvolverem, estes podem penetrar mais rapidamente do que no metal de menor pureza, devido à maior área útil catódica. A presença de impurezas, ou a adição de elementos de liga no metal, aumenta a suscetibilidade ao pite. Os elementos de liga que precipitarão da solução sólida formarão partículas intermetálicas de segunda fase, que são catódicas para a matriz e provocam a célula de ação local.

Bühler [30] concluiu que, a adição de elementos de liga no magnésio tais como: silício (Si), cálcio (Ca), zinco (Zn) e lítio (Li) aumentaram a taxa de corrosão. A adição de Ca e Zn em quantidades maiores que 5% e 20%, respectivamente, diminuíram esta taxa, mas a taxa fica alta em comparação com o Mg puro. O alumínio (Al) foi o único elemento adicionado que diminuiu a taxa de corrosão e, acima de um teor de 15% esta diminuição tornou-se significativa. Também, a adição dos elementos de terras raras (neodímio (Nd), ítrio (Y), lantânio (La) e cério (Ce)) tiveram uma influência positiva sobre a corrosão. Para os autores [eg. 30, 31], a adição de Y e Nd na liga de magnésio aumentaram a fundibilidade total e a resistência à corrosão, quando comparada a outras ligas de magnésio.

Na atmosfera rural, urbana e industrial o íon cloreto não é o único constituinte controlador da corrosão nas ligas de magnésio. A corrosão em soluções de cloreto é governada pela concentração e distribuição das impurezas ditas "críticas": Ni, Fe e Cu, cuja presença na liga precipita fases e cria áreas catódicas ativas de baixa sobrevoltagem de hidrogênio. O íon cloreto, além disso, estimula a corrosão através de sua interferência com a formação do filme protetor e através da alta solubilidade e natureza ácida do  $MgCl_2$  que acumula na área anódica local. A alta condutividade do eletrólito com cloreto promove o fluxo de corrente de corrosão [32].



Pelos elementos citados acima, na corrosão das ligas de magnésio AZ, a influência se dá por vários fatores, tais como a presença de elementos de liga que são adicionados em uma quantidade crítica limite, para melhoria de suas propriedades mecânicas. Serão citados, a seguir, alguns destes elementos [28, 29, 32, 33, 34, 35, 36]:

- **Alumínio:** é o mais importante dos elementos de liga adicionado ao Mg, pois melhora suas propriedades mecânicas (resistência à tração) [28]. Uma forma eutética aparece entre o limite da solução sólida do alumínio no magnésio e o componente intermetálico  $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ . Com o resfriamento ao ar, este eutético aparece sob duas formas: com ou sem zinco. No caso sem zinco, a forma eutética apresenta-se como um composto massivo, o qual contém ilhas de solução sólida de magnésio; na liga com zinco, a forma é divorciada, e as partículas do composto na solução sólida aparecem na mistura dentro daquela solução sólida primária adjacente. A precipitação do  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  da solução sólida pode ser contínua (em temperaturas altas,  $\approx 205^{\circ}\text{C}$ ) ou descontínua que se inicia nos contornos de grão e tem forma lamelar (em baixas temperaturas). Na  $T=290^{\circ}\text{C}$ , o precipitado lamelar começa a coalescer e, em  $370^{\circ}\text{C}$ , este se redissolve na matriz [29, 33].

- **Ferro:** a tolerância de ferro na liga AZ91 (A=9%Al e Z=1%Zn) depende da pequena quantidade de manganês adicionada (até 0,20% em peso). Por exemplo, se houver 0,15% de Mn, a tolerância ao Fe será  $0,0048\% = (0,15\% \cdot 0,032)$  [32]. Onde, este valor 0,032 corresponde a razão Fe/Mn.

- **Níquel:** a tolerância ao níquel depende fortemente da forma de fundição da liga, que influencia no tamanho do grão [32].

- **Zinco:** o zinco tem influência na microestrutura e na resistência à corrosão e, é adicionado para aumentar esta resistência [28]. Este deve ser limitado entre 1% e 3%, caso contrário terá o efeito prejudicial de microcontração, que acelera o processo de corrosão. Quando adicionado à liga MgAl o eutético MgAl tem uma forma completamente desunida, entre os quais compostos de partículas maciças

de  $Mg_{17}Al_{12}$  ou  $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ , se a proporção de Zn para Al exceder 1:3 e estarão rodeadas pela solução sólida do magnésio [29, 32, 33, 34]. Makar [35] mostrou que baixas concentrações de Zn resultaram em ligas rapidamente solidificadas (RS) com taxas de corrosão levemente mais altas do que para o Mg puro.

- **Manganês:** o manganês é adicionado à liga para aumentar a resistência à corrosão [28]. O manganês combinado com alumínio forma os compostos  $MnAl$ ,  $MnAl_4$  ou  $MnAl_6$ , que podem estar contidos em uma única partícula. A proporção de alumínio para manganês aumenta do centro para a superfície na partícula. Se a solução for tratada a quente, transforma a partícula em  $MnAl_6$ . A presença suficiente de ferro modifica o composto  $MnAl$  para  $Mn-Al-Fe$ , o qual é muito duro [29, 33].

- **Silício:** é a impureza que aparece em maior porcentagem nas ligas  $MgAlZnMn$ , com teor máximo de 0,3%. Possui baixa solubilidade no magnésio, inferior a 0,003% na temperatura eutética [28]. Está presente nas ligas de magnésio como um composto intermetálico  $Mg_2Si$  e são partículas de contorno angular, borda suave e cor azul claro. [28, 29, 34].

- **Terras raras:** devido a baixa solubilidade destes elementos no magnésio, há um excesso do composto  $Mg_9R$  no contorno de grão das ligas  $Mg$ -(cério, lantânio, didímio) e  $Mg$ -didímio [29, 33].

- **Tório:** na temperatura eutética de  $589^{\circ}C$ , 4,5% de tório é solúvel no magnésio. A adição de tório à liga de  $Mg-Zn$  muda o eutético degenerado, que contém o composto  $Mg-Zn$ , para um eutético lamelar, que contém o composto  $Mg-Th-Zn$  [29, 33].

- **Zircônio:** em quantidades  $<1\%$ , é adicionado a ligas de magnésio contendo zinco, metais terrosos raros ou tório [29, 33]. Foi uma das mais importantes descobertas, pois o zircônio refina a microestrutura da liga de magnésio diminuindo os efeitos adversos, devido à grande variação nos tamanhos de grão, nas propriedades mecânicas e também promove a precipitação do ferro na liga antes da peça fundir. Contudo, se na liga houver mais

do que 0,5 a 0,7% de Ag ou mais do que 2,7 a 3% de Zn, espera-se uma perda na resistência à corrosão. O zircônio é removido da solução pelo alumínio e manganês, e esta incompatibilidade acelerou o desenvolvimento de uma nova matriz da liga forjada contendo o zircônio, que é largamente usada pela indústria aeroespacial [32, 36].

### 2.3 Estrutura do óxido sobre magnésio e ligas

Sato [16] refere que o filme de óxido passivante, na superfície de metais, pode apresentar-se em duas camadas: o da camada externa é considerado poroso e o da camada interna, compacto. Os íons oxigênio migram para a interface metal/óxido e reagem com íons metálicos para formar a parte interna do óxido, enquanto os íons metálicos migram para a interface óxido/eletrolito e reagem com os íons oxigênio e outros ânions presentes no eletrólito para formar a parte externa do óxido (Figura 2.4, a seguir).

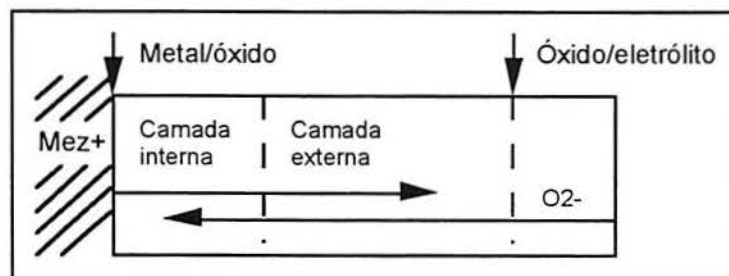


Figura 2.4: Esquema do filme óxido em duas camadas.

Filmes de óxido formam-se naturalmente sobre o Mg puro e sobre a liga de MgAl. Nordlien *et al.* [3] estudaram o efeito da formação destes filmes sobre o **Mg puro** em ar seco, ar úmido e água. Quando o magnésio foi exposto a aproximadamente 65%UR e 30°C, obteve-se um filme de espessura entre 100 a 150nm, com estrutura dupla e aparência densa na camada externa e celular (amorfa) na camada interna; gradualmente, a camada interna torna-se mais espessa e densa onde o MgO cristalino é detectado. Por outro lado, quando o filme é exposto à água, tem-se uma estrutura com três camadas: camada interna celular (0,4 a 0,6µm), uma região densa intermediária (20 a 40nm) e uma camada

externa com morfologia de placas (1,8 a 2,2 $\mu$ m). Estas placas possuem orientação perpendicular ao substrato e região amorfa e cristalina (Figura 2.5).

Nordlien *et.al.*[4, 37] estudaram a formação do filme óxido de ligas MgAl em ar úmido (aproximadamente 55%UR, 30<sup>o</sup>C) e encontraram um filme denso, amorfo e diferente estruturalmente do encontrado no Mg puro, sendo a espessura do filme dependente da quantidade de alumínio (Al) presente na liga. O filme de óxido formado é uma mistura de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob condições de vácuo, e os filmes formados ao ar incluem a presença de Mg(OH)<sub>2</sub>. Para a exposição em água, o filme de óxido formado na liga mostra uma estrutura de três camadas semelhante às do Mg puro, ou seja: uma camada mais interna hidratada (0,15 $\mu$ m), uma camada intermediária densa e uma camada externa de placas, perpendicular ao metal (10nm). O aumento da quantidade de Al na liga diminui a espessura de todas as camadas, sendo mais drástica para a camada de placas, pois se o teor de Al for aumentado de 3% para 5% a espessura diminuem em uma ordem de magnitude.

Makar [36], com o uso de espectroscopia e difração de raios-X, identificou alguns filmes sobre o de magnésio imersos em NaCl 3%, entre eles Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO e também compostos contendo cloretos (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl.4H<sub>2</sub>O) dentro dos pites, onde encontra-se uma máxima acidificação. Outro composto identificado foi o hidreto estável, MgH<sub>2</sub>, formado a -2,2V (SCE) após alguns dias. Em seus estudos, Makar [36] observou que a espessura do filme de óxido formado diminui nas ligas quando a quantidade de alumínio (Al) aumentar, mostrando que o teor de alumínio controla a natureza química ou física do filme.

Para o magnésio, a agitação é um outro modo de destruir ou prevenir a formação do filme protetor, levando à corrosão do Mg. Para uma solução salina sem agitação, a taxa de corrosão é desprezível e, quando esta é agitada constantemente, o limite (produto) de solubilidade do Mg(OH)<sub>2</sub> não é alcançado e a taxa de corrosão aumenta [32]. A presença de ânions na solução, tais como Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, afeta o filme de óxido protetor (não estável), tornando o Mg ativo para a corrosão [30].

Song *et.al.*[38] afirmam que o filme superficial da liga AZ91, com a presença das duas fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ) em solução 1N NaCl e pH=11, consiste de três diferentes camadas: uma camada interna rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uma camada intermediária de  $\text{MgO}$  e uma camada externa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . A formação do hidróxido (mais estável) se deve à reação lenta do  $\text{MgO}$  com a água, indicando que existe uma camada de hidróxido hidratado no topo do filme superficial (Figura 2.6 a seguir). O contorno das três camadas não é visível, e as composições devem variar gradualmente de uma camada para outra.

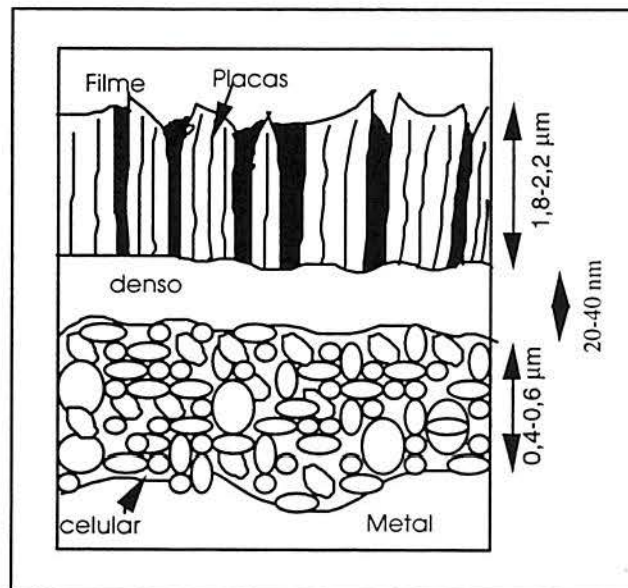


Figura 2.5: Esquema das três camadas do filme óxido em presença de água. No Mg puro, visualizam-se as camadas: celular, intermediária densa e placas [4].

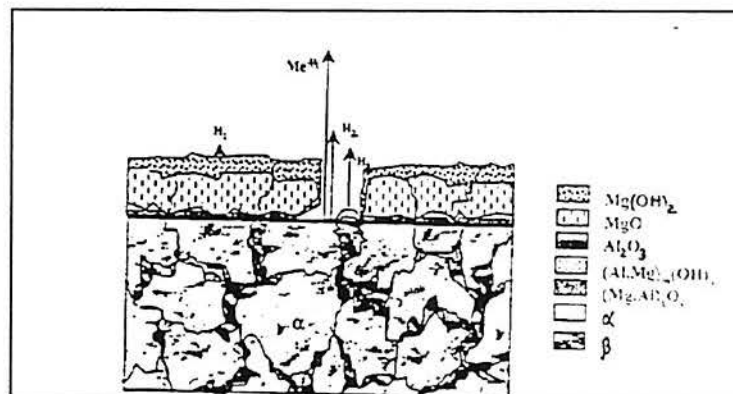


Figura 2.6: Esquema das três camadas do filme óxido e suas interfaces, liga AZ91, em 1N NaCl e pH=11 [38].

## 2.4 Corrosão do magnésio e ligas

### 2.4.1 Corrosão generalizada do magnésio

Do diagrama de Pourbaix, para o sistema Mg/H<sub>2</sub>O [39], conforme a Figura 2.7 a seguir, pode-se observar os domínios teóricos de: corrosão, imunidade e passivação. Em altos pHs (região de passivação) tem-se a corrosão localizada, que é uma propriedade dos metais passivos, na qual o Mg em presença de ânions agressivos está sujeito a várias formas de corrosão localizada como, por exemplo, corrosão por pite nesta região do diagrama. Abaixo deste pH, ocorre a corrosão generalizada. O óxido termodinamicamente menos estável é MgO (eqs.2.14 e 2.15) a seguir, e o mais estável Mg(OH)<sub>2</sub>, que representa o óxido de magnésio no diagrama de Pourbaix, em presença de água.

Quanto ao comportamento do Mg, as linhas (a) e (b) representam a redução do hidrogênio ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ) e do oxigênio ( $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ), respectivamente. Isto é, o Mg é oxidado tanto pelo O<sub>2</sub> como também pelo H<sup>+</sup> e H<sub>2</sub>O ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ). Estas reações catódicas de O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup> e da H<sub>2</sub>O aumentam o pH na superfície, podendo favorecer a formação do hidróxido. Então, a razoável resistência à corrosão do Mg se deve à existência de uma camada passiva a valores de pH altos.

Scepanovic *et.al.*[40] estudaram a iniciação da corrosão localizada nas ligas de magnésio, observando que a iniciação ocorre mais facilmente quanto mais agressivo o eletrólito, devido ao aumento na temperatura ou na concentração de íons cloreto, ou ainda com o decréscimo no pH. Em pH entre 13 e 14 a liga é passiva, não dependendo este comportamento da temperatura.

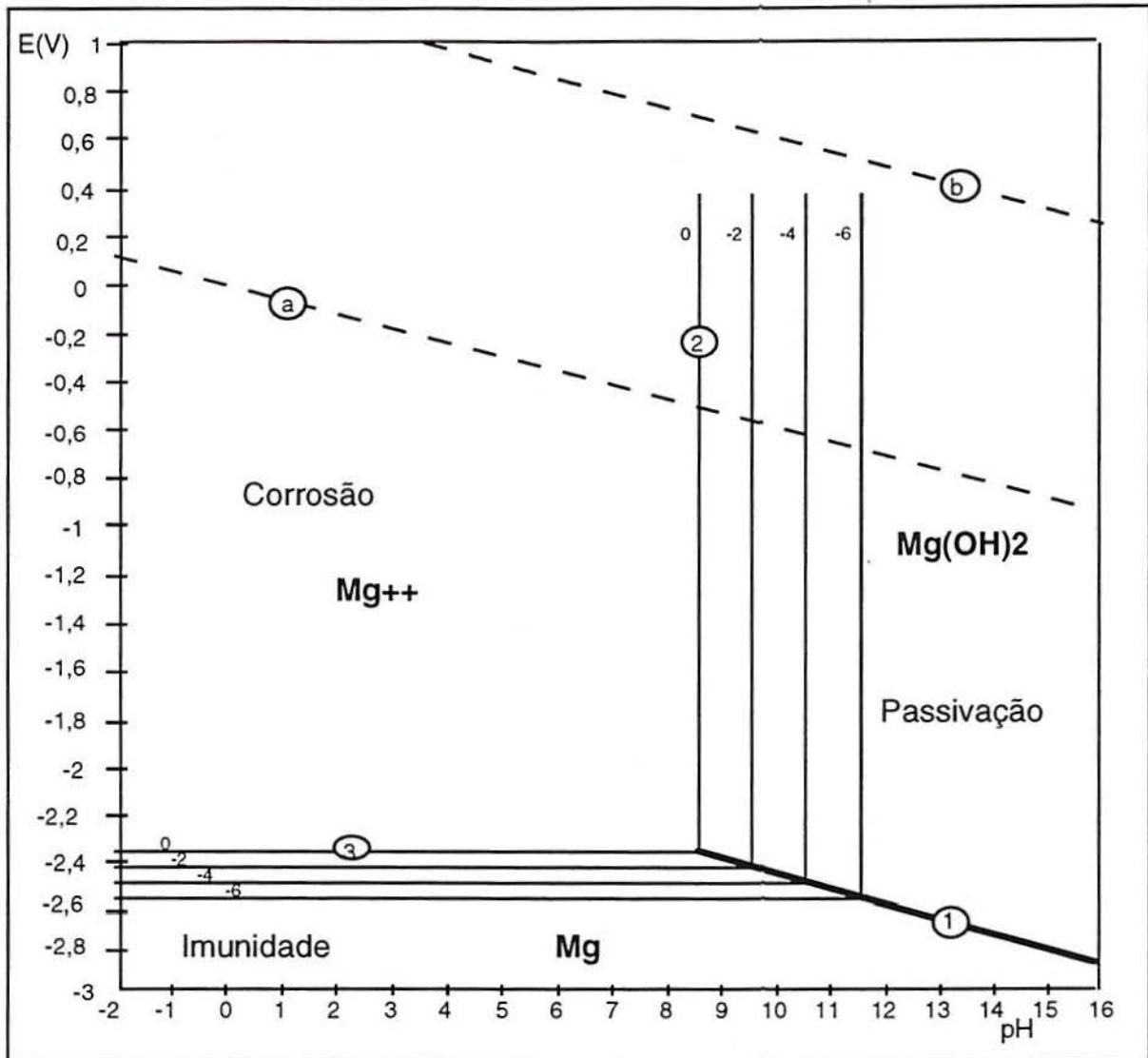
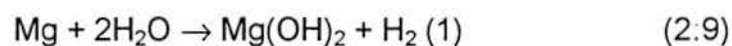


Fig. 2.7: Diagrama de equilíbrio pH vs E(V) (*Pourbaix*), do sistema Mg/H<sub>2</sub>O, com os domínios teóricos da corrosão para o Magnésio, a 25<sup>o</sup>C.

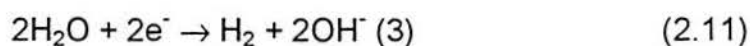
- Descrição da corrosão generalizada do magnésio

A melhoria da resistência à corrosão das ligas de magnésio requer um entendimento melhor do processo eletroquímico responsável pela corrosão, que está apresentado abaixo [6, 7, 36].

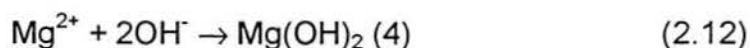
A reação total da corrosão para o magnésio puro é:



Pode-se reescrevê-la em termos de reações parciais anódica e catódica:



E a formação do filme pela reação de precipitação química:



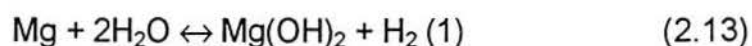
Segundo Makar *et.al.*[36], há um passo intermediário, com a produção inicial de íons magnésio monovalentes de vida curta. Pelo estudo cinético da reação 2.9, concluiu que a taxa de dissolução que ocorre em  $\text{pH} < 11$  é controlada por difusão através do filme de óxido, mesmo em circuito aberto. Por outro lado, estudos mais recentes em soluções com  $\text{pH}$  9 e 10, demonstram uma taxa de dissolução controlada por transferência de carga no potencial de corrosão e, controle por difusão no filme de óxido estável, dependendo do  $\text{pH}$ .

O prosseguimento da corrosão, na superfície metálica, ocorre pelo aumento local do  $\text{pH}$ , devido à formação do filme de hidróxido de magnésio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , que é dependente das condições de exposição. A formação deste filme de hidróxido é retardado pela adição de espécies agressivas e impurezas do metal.

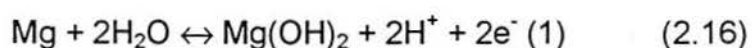
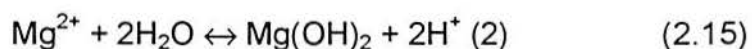
O potencial padrão do Mg é -2,37V (NHE,  $a_{\text{Mg}^{++}}=1$ ) em soluções ácidas e -2,69V (NHE,  $a_{\text{OH}^-}=1$ ) em soluções alcalinas [7]. Embora polarizados anódicamente por causa da formação do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , o potencial em circuito aberto em um meio aquoso neutro, cai ainda abaixo de -1,5V [36]. Isto quer dizer que o metal será protegido por um filme estável de baixa condutividade. Em solução ácida, são formados finos filmes de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e talvez MgO e, em  $\text{pH} > 9$  um filme compacto branco de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  precipitado é formado fora deste filme interno [7]. Portanto, o magnésio pode se dissolver rapidamente em solução aquosa por causa do desprendimento de hidrogênio, a menos que o  $\text{pH}$  superficial seja alto. No diagrama de Pourbaix (Figura 2.7) as linhas numeradas correspondem às reações entre Mg e  $\text{H}_2\text{O}$  abaixo [36]:



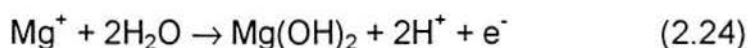
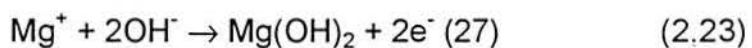
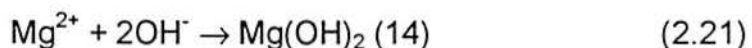
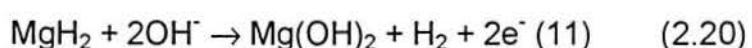
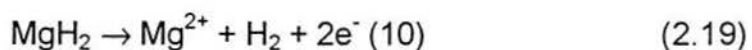
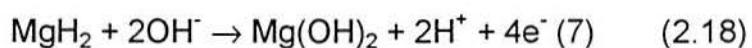
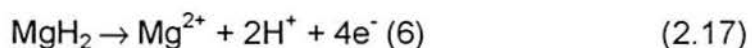
A reação 2.13 descreve a provável reação global entre Mg /H<sub>2</sub>O.



Assumindo que o filme protetor no Mg é Mg(OH)<sub>2</sub>, a termodinâmica que governa a formação deste filme segundo o diagrama de Pourbaix, é exemplificado pelas reações abaixo:



Considerando também a formação de MgH<sub>2</sub> e Mg<sup>+</sup>, Perault [36] montou o diagrama potencial vs pH (sistema Mg/H<sub>2</sub>O) e concluiu que em nenhum potencial existe um equilíbrio termodinâmico entre o magnésio e a água. Um equilíbrio entre o hidreto e a água é possível se o sobrepotencial de hidrogênio for aproximadamente -1V e o pH>5. A Figura 2.8a e 2.8b mostram as condições citadas acima e as reações respectivas são apresentadas abaixo:



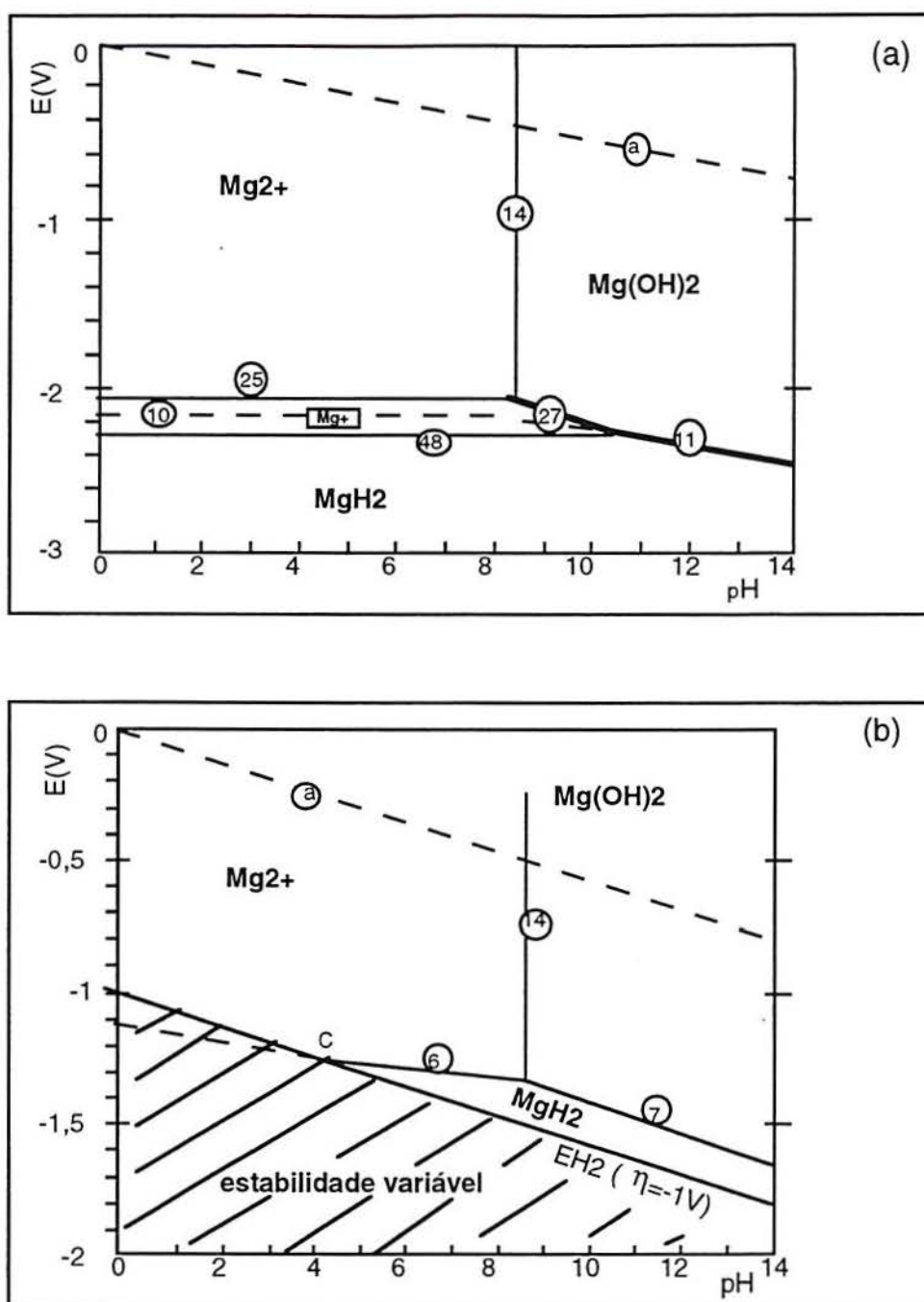


Figura 2.8: (a) Diagrama de equilíbrio (sistema Mg/H<sub>2</sub>O) na presença das espécies Mg<sup>+</sup> e MgH<sub>2</sub>. (b) Domínios de estabilidade dos compostos de magnésio em solução aquosa com sobrepotencial de hidrogênio de  $\eta = -1V$ ; linha (a): potencial abaixo do qual o hidrogênio se desprende. Números circulados: reações citadas no texto.

## 2.4.2 Corrosão localizada do magnésio

O magnésio (Mg) e suas ligas possuem baixa resistência à corrosão, o que afeta a viabilidade do aumento de seu uso em aplicações aeroespaciais ou em outras. Os tipos de corrosão localizada que o magnésio e suas ligas podem sofrer são [12]:

(a) Intergranular: exemplos desta corrosão são raros em ligas de Mg, porém podem ocorrer quando em solução de ácido crômico com traços de cloreto ou sulfato.

(b) Transgranular lamelar: em soluções de cloreto, é uma forma peculiar de corrosão em camadas na qual os grãos maiores do metal são corroídos, preferencialmente, ao longo de seu plano basal. A quantidade de metal consumido por este tipo de corrosão é pequena. Se o ângulo entre o plano basal e a superfície do grão for menor do que  $40^\circ$ , esta corrosão continua até que todo o grão seja convertido em finas camadas; se for maior que  $40^\circ$ , o pite se desenvolve em solução de NaCl, mas não há formação de camadas. A liga não apresenta esta corrosão.

(c) Por fresta: dá-se na superfície do Mg puro na presença da solução de NaCl. A corrosão por fresta foi observada somente em algumas ligas, e é devida à presença de um ânion agressivo em célula oclusa.

(d) Pite: impurezas catódicas e contaminação superficial, se estiverem presentes, causam severos pites em ligas de magnésio quando expostas a eletrólitos fortes. Ligas de Magnésio expostas a atmosferas marinhas desenvolvem, freqüentemente, finos pites. Como é conhecido, o Mg é um metal naturalmente passivo que, quando exposto a íons cloreto, sofre corrosão localizada, produzindo pites. Os pites tornam-se mais profundos com o tempo de exposição, o que leva à corrosão por fresta ou a corrosão sob tensão e, também, à corrosão filiforme.

(e) Corrosão sob tensão: sob certas condições do meio, o magnésio é suscetível à fragilização por hidrogênio, que induz à fratura na temperatura ambiente.

(f) Filiforme: ligas de magnésio, quando totalmente imersas em soluções de cloreto, podem apresentar este tipo de corrosão. Estudos recentes sugerem que, tendo um ânion que forme um sal de magnésio solúvel, pode iniciar a corrosão filiforme, se a superfície da liga for exposta à alta umidade.

- Corrosão por pite do magnésio

No caso do magnésio, filmes meta-estáveis e um baixo pH, pode-se também considerar como fatores importantes para a corrosão por pite deste material. Já se sabe que a corrosão por pite se evidencia através da subida abrupta da curva  $i$  vs  $E$ , onde este potencial é definido como potencial de pite.

Segundo Tunold *et.al.*[7], para o magnésio, em soluções aquosas contendo ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{ClO}_4^-$ , a taxa de corrosão é alta, enquanto que o potencial varia muito pouco com a densidade de corrente quando o eletrodo é polarizado na direção anódica.

A nucleação, propagação e repassivação do pite é exemplificada por Godard *et.al.*[12] através de modelos que explicam este processo corrosivo em dois passos distintos: a adsorção e penetração do íon agressivo no filme de óxido, para que ocorra a nucleação. Para o magnésio e suas ligas, a iniciação do pite ocorre pela adsorção do ânion cloreto em sítios defeituosos no filme óxido  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  [5]. Segundo Tunold [7], esta adsorção do cloreto é preferida a adsorção dos átomos de oxigênio ou moléculas de água. A penetração no pite se dá por meio dos ânions agressivos somente se propagarem em pequenos poros já existentes no filme de óxido.

A propagação do pite envolve a dissolução do magnésio e a manutenção de um baixo pH no interior do pite devido a hidrólise, pelos íons metálicos dissolvidos, da água. Com o aumento da dissolução do magnésio aumenta a migração dos íons  $\text{Cl}^-$  para ser mantida a neutralidade. O cloreto metálico formado é hidrolisado a ácido livre, diminuindo assim o pH no fundo do pite e mantendo a acidez necessária para a propagação [5].

Como o processo de crescimento do pite ocorre por um tempo determinado, a repassivação do mesmo ocorre com uma frequência alta e é dependente da concentração dos produtos de corrosão dentro do pite, que terá influência na dissolução e na repassivação dos pites, pois não há contato entre ânodo e cátodo na célula eletroquímica formada. Beck *et.al.*[41] detectaram, em testes de altos potenciais anódicos, que durante a corrosão por pite no magnésio, em soluções com íons cloreto, o filme  $\text{MgCl}_2$  se forma na superfície corroída e constitui, aparentemente, em uma barreira de difusão para a água, bem como previne a repassivação pelo óxido.

Makar *et.al.*[42] estudaram a repassivação com amostras que foram produzidas pelo processo de solidificação rápida (PSR). A solidificação rápida é considerada superior em relação a outro processo, pois melhora a resistência dos filmes no Mg e ligas Mg-Al. Obtém-se uma maior homogeneidade química e microestrutural do material, que retarda tanto a nucleação do pite, quanto o desenvolvimento do meio local que diminui a repassivação. O aumento do teor de alumínio melhora a taxa de repassivação nas ligas PSR, pois aumenta o reparo do filme destas ligas na solução de cromato/cloreto.

Entre os parâmetros que influenciam a corrosão por pite, i.e., influência no potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) podem ser citados o pH do eletrólito, o íon agressivo ( $\text{Cl}^-$ ) e o efeito dos elementos de liga. Para o magnésio, a camada protetora de óxido é estável em soluções aquosas numa faixa de pH maior que 8,5 a 11,5 (Figura 2.7). Abaixo desta faixa ocorre corrosão generalizada, o que sugere que a camada protetora de óxido é porosa (solúvel) em soluções ácidas. Assim, é esperado um comportamento passivo em elevados valores de pH, tanto para o Mg puro quanto para a liga [39].

Por outro lado, a corrosão de um sistema não pode ser determinada apenas pelo fator pH, pois deve-se levar em consideração também a influência do íon agressivo presente no eletrólito, que pode ser um fator determinante na corrosão [40]. Para o magnésio, Tunold *et al.*[7], confirma que o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) é uma função da quantidade de íons cloreto presentes e, o  $E_{\text{pite}}$  torna-se mais negativo quanto maior o teor de cloreto. Este  $E_{\text{pite}}$  será mais negativo para o Mg puro quando comparado com as ligas de magnésio.

- **Corrosão de ligas de magnésio**

Song *et al.*[38] confirmaram que o desempenho à corrosão da liga AZ91 é determinado por sua microestrutura, i.e., depende da distribuição e composição química dos elementos de liga nas fases ( $\alpha$  e  $\beta$ ). A liga AZ91 (8,73%Al e 0,7%Zn, wt%) é uma liga de duas fases na qual a matriz é uma solução sólida  $\alpha$ -MgAlZn com a mesma estrutura cristalina do Mg puro. Os precipitados  $\beta$  são os intermetálicos  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , embora algumas vezes  $\beta$  esteja presente como  $\text{Mg}_4\text{Al}_3$ . Tipicamente, a microestrutura tem  $\beta$  no contorno de grão- $\alpha$ . Segundo o autor as ligas AZ21 (1,33%Al e 0,59%Zn, wt%) e AZ501 (51,04%Al e 0,38%Zn, wt%) possuem uma única fase,  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente.

Song [38] comparou e relacionou a ação da corrosão com a microestrutura revelada nas ligas de magnésio AZ21, AZ501 e AZ91, onde a taxa de corrosão aumentou na seguinte ordem: AZ501 < AZ21 < AZ91. Estas ligas podem ser classificadas nesta mesma ordem para: (a) taxa de corrosão em 1N NaCl e pH=11; (b) taxa de desprendimento de hidrogênio no  $E_{\text{corr.}}$ , e (c) intensidade do efeito da diferença negativa (EDN). A fase  $\beta$  estava muito estável nesta solução, inerte à corrosão (i.e., baixa taxa de corrosão), e é um cátodo efetivo. A fase  $\beta$  tem duas influências na corrosão: como uma barreira (baixa taxa de corrosão) e como um cátodo galvânico (eficiente para desprendimento  $\text{H}_2$ ) (Figura 2.6 no item 2.3).

- Se a fração  $\beta$  é alta, então a fase  $\beta$  deve agir, principalmente, como uma barreira anódica inibindo a corrosão da liga, pois a fração  $\beta$  reduz a área superficial reativa; portanto, menos área da liga estará útil para ser corroída. Quando a corrosão se desenvolve, uma fase  $\beta$  contínua ao longo do contorno de grão- $\alpha$  deve ser capaz de prevenir a propagação, lateralmente, da corrosão de um grão para outro grão. Deste modo, a fase  $\beta$  deve melhorar a resistência à corrosão da liga. Infelizmente, em muitos casos, o precipitado  $\beta$  é descontínuo e, assim, não cessa a corrosão completamente.

- Se a fase  $\beta$  está presente na matriz  $\alpha$  como um precipitado intergranular, em uma pequena fração do volume, então a fase  $\beta$  age, principalmente, como um cátodo galvânico acelerando a corrosão na matriz  $\alpha$ .

Na região catódica onde existem filmes superficiais intactos, a taxa de desprendimento de hidrogênio catódico nas ligas aumenta na seguinte ordem: AZ21 < AZ91 < AZ501. Assim, o desprendimento  $H_2$  é muito mais fácil na fase  $\beta$  do que na fase  $\alpha$ , isto é,  $\beta$  é uma fase catódica efetiva. Logo,  $\beta$  acelera a corrosão da matriz pelo efeito galvânico. Porém, esta idéia tem sido questionada por falta de evidências diretas [38].

Quanto a adição de elementos de liga, Makar [35] observou que, quanto à taxa de corrosão medida nas ligas binárias de Mg rapidamente solidificadas (RS), o Al foi o único elemento que causou uma diminuição na taxa de corrosão do magnésio quando seu teor foi aumentado, em soluções de borato (pH=9,2) e carbonato/bicarbonato (pH=10) contendo 100ppm, 1000ppm e 3,5%, em peso, de NaCl.

Por outro lado, Song [38] salienta que, aumentando-se a concentração de Al na fase  $\alpha$  da liga Mg-Al, aumenta-se a taxa de dissolução anódica e a taxa de desprendimento de hidrogênio, em solução 1N NaCl e pH=11, isto refere-se a pequenos aumentos da densidade de corrente aplicada na direção anódica.

Fazendo-se uma comparação com as ligas de Al-Mg, a adição do elemento de liga magnésio teve pouca influência na resistência à corrosão da liga de alumínio, isto é, pequeno efeito no  $E_{\text{pite}}$  [43].

Já para o caso do elemento de liga zinco, Song *et.al.*[38] concluiu que, aumentando-se a concentração de Zn na fase  $\alpha$ , diminui-se a taxa de dissolução e desprendimento de  $H_2$ , na liga Mg-Al. Por sua vez o elemento de liga zinco quando adicionado nas ligas de Al-Zn mostrou que, ao ser dissolvido homogeneamente na liga de alumínio (Al), tem maior influência na resistência à corrosão do que no caso da liga de Mg, isto é, o Zn produziu uma diminuição no  $E_{\text{pite}}$  do Al de aproximadamente 200mV [43].

### 2.4.3 Efeito do desprendimento de hidrogênio no crescimento do pite

A acidez desenvolvida dentro dos pites pode levar ao desprendimento de hidrogênio. Na reação de hidrogênio,  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ , associada à dissolução do metal e a hidrólise, este desprendimento de  $H_2$  dentro dos pites não é a única reação catódica necessária para garantir a eletroneutralidade. Esta reação catódica ocorre geralmente fora dos pites, possivelmente em toda a superfície, caso o filme de óxido passivante seja bom condutor elétrico, ou em falhas neste filme de óxido onde existam precipitados e impurezas, quando este filme for um isolante [12].

Segundo Harb *et.al.*[44] e Beck *et.al.*[45], o meio de corrosão dentro do pite é diferente da solução fora do pite, pelo fenômeno de reação e transporte que leva à acumulação ou esgotamento das espécies dentro do pite. Pode-se formar, através dos íons metálicos mais os ânions da solução agressiva, um filme salino precipitado, e a solução irá tornar-se ácida pela hidrólise do sal metálico. O potencial será mais ativo do que no exterior e o gás hidrogênio pode desprender-se. Ou seja, o movimento do eletrólito influencia a corrosão por pite devido à alteração da composição local (superfície metálica), levando à variações na taxa de crescimento do pite ou, sob certas condições, à sua desativação.

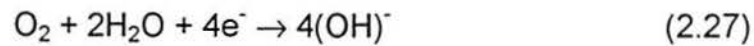


A geração de íons hidrogênio na presença de cloreto baixa o pH no fundo do pite, e a taxa de dissolução do magnésio aumenta. Este aumento na dissolução aumenta a migração dos íons cloreto e hidrogênio que resulta no ataque por pite. O mecanismo a seguir explica, esquematicamente, o processo citado acima, no qual a presença de metais nobres (ex. Cu) na vizinhança do pite mantém o potencial catódico facilitando o pite [5].

A reação de dissolução anódica do metal no fundo do pite é:



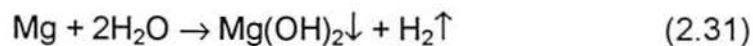
É balanceada pela reação catódica na superfície adjacente:



O aumento da concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  dentro do pite causará a migração de  $\text{Cl}^-$  para manter a neutralidade e que será hidrolisado como:



A soma destas reações (2.27, 2.28 e 2.29) dará a reação resultante:



A Figura 2.9, a seguir, esquematiza o mecanismo de ataque localizado destas reações e o desprendimento do gás hidrogênio.

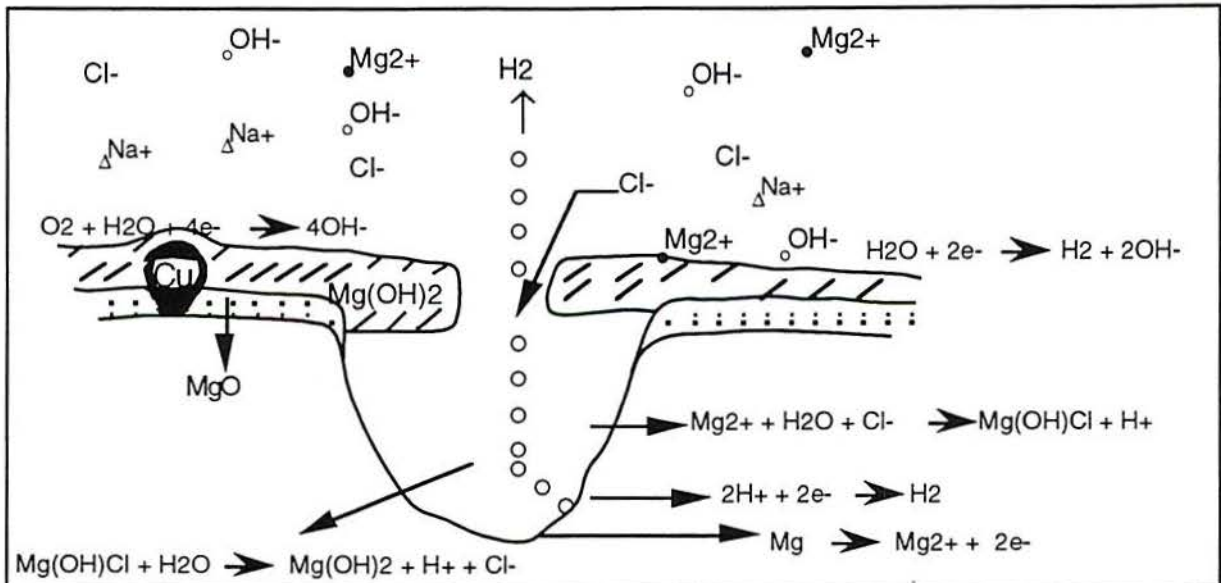


Figura 2.9: Esquema do mecanismo de ataque localizado da liga MgAl (Processo de solidificação rápida- PSR), contaminada com partículas de Cu, e o respectivo desprendimento de  $H_2$  [5].

O desprendimento do gás hidrogênio ( $H_2$ ) no crescimento inicial do pite (p. ex., em Al) acontece por uma coluna de pequenas bolhas que saem das paredes no interior do pite. Hipoteticamente, o crescimento do pite é limitado pela dissolução controlada por difusão de um filme de sal precipitado e de alta resistência. A difusão pode ser perturbada pelo movimento convectivo, formado pelo desprendimento deste gás  $H_2$  no interior do pite. O nível de convecção, suficiente para suplantar o controle por difusão, depende da geometria e velocidade do sistema, na cavidade do pite, e espera-se uma recirculação micro-hidrodinâmica vigorosa, para substituir este processo de difusão (Figura 2.10 abaixo) [46].

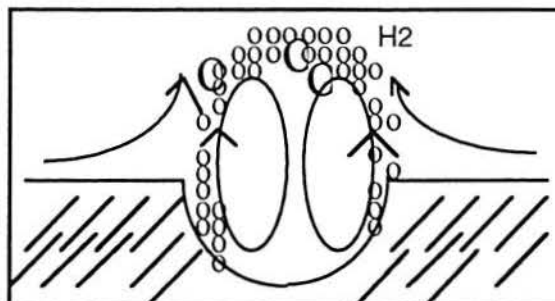


Figura 2.10: Fluxo convectivo causado pelo desprendimento do gás hidrogênio no interior do pite [46].

#### 2.4.4 Efeito da diferença negativa

O principal fator relatado para a corrosão do magnésio é o “efeito da diferença negativa (EDN)”, um fenômeno comum da dissolução anódica do magnésio e suas ligas. Isto significa que o desprendimento de hidrogênio é aumentado pela polarização anódica do metal, acompanhada por uma perda excessiva do metal, quando comparado com a taxa espontânea de desprendimento de hidrogênio [7].

A Figura 2.11 apresenta experimentalmente o EDN e o compara com as curvas de polarização [6, 7].

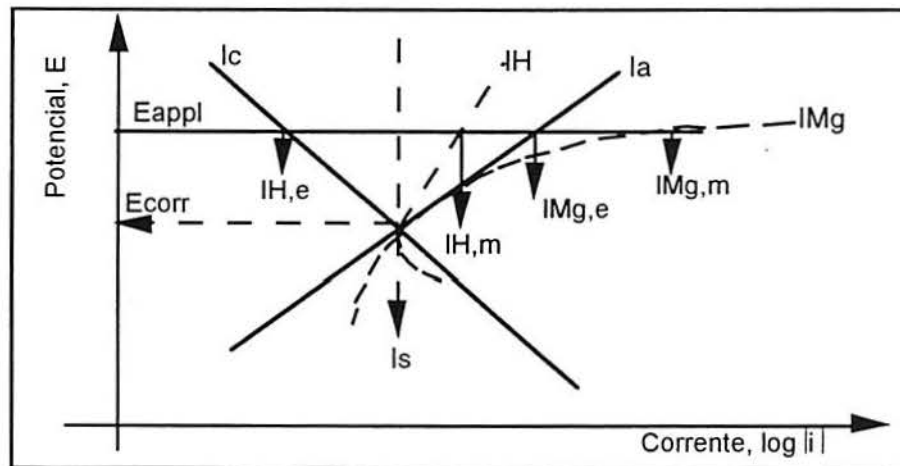


Fig. 2.11: Gráfico do efeito da diferença negativa, EDN.

Onde: as linhas cheias  $I_a$  e  $I_c \Rightarrow$  reações parciais anódica (2.10) e catódica (2.11); ambas obedecem à cinética de Tafel. As taxas destas duas reações são iguais e as taxas de ambas são iguais a  $I_s$  no potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ).

Quando o potencial é alterado para um valor mais positivo,  $E_{appl}$ , é esperado um aumento da taxa da reação parcial anódica de  $I_a$  para  $I_{Mg,e}$  e, ao mesmo tempo, uma diminuição da taxa da reação parcial catódica de  $I_c$  para  $I_{H,e}$ . Observa-se, porém, que a taxa da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) aumenta para  $I_{H,m}$  com o aumento do potencial.

O efeito da diferença negativa (EDN) é definido por uma corrente galvanostática aplicada,  $I_{\text{appl}}$  dentro da expressão da diferença  $\Delta$ :

$$\Delta = I_s - I_{\text{H,m}} \quad (2.32)$$

Onde:  $I_s \Rightarrow$  é a taxa espontânea de desprendimento de hidrogênio;

$I_{\text{H,m}} \Rightarrow$  é a taxa medida de desprendimento de hidrogênio, onde a corrente aplicada é descrita por:

$$I_{\text{appl}} = I_{\text{Mg,m}} - I_{\text{H,m}} \quad (2.33)$$

Como foi mencionado anteriormente, quando o potencial é aumentado para um valor mais positivo, as seguintes observações são feitas:

1. a "RDH" aumenta (linha tracejada,  $I_{\text{H}}$ ). Assim, para um potencial aplicado,  $E_{\text{appl}}$ , a taxa real será o valor  $I_{\text{H,m}}$  que representa a corrente "RDH" maior do que a corrente esperada, que corresponde a  $I_{\text{H,e}}$ .

Para estas condições, existe um efeito da diferença negativa que provém da soma de  $\Delta$  negativa, pois  $I_{\text{H,m}} > I_s$ .

2. a corrente de dissolução anódica do magnésio pode aumentar muito mais do que o esperado na curva de polarização (curva tracejada)  $I_{\text{Mg}}$ , que está à direita (linha cheia)  $I_a$ .

Por esse motivo, quando se aplica o potencial ( $E_{\text{appl}}$ ) a taxa de dissolução real será  $I_{\text{Mg,m}}$ , que representa a corrente de corrosão maior do que a corrente esperada  $I_{\text{Mg,e}}$ .

Além disso, sob condições da aplicação de uma corrente anódica de dissolução nas ligas de magnésio  $I_{\text{appl}}$ , a perda de peso experimentalmente medida,  $I_{\text{Mg,m}}$ , pode ser maior do que a calculada para a corrente aplicada,  $I_{\text{appl}}$ , (usando a Lei de Faraday).

Quatro diferentes mecanismos foram propostos para explicar o efeito da diferença negativa (EDN), no Mg puro e nas ligas. Todos os mecanismos explicam algum dos fenômenos e estão apresentados a seguir:

- **Mecanismo I (Filme parcialmente protetor)**

Atribui ao "EDN" a decomposição química (quebra) parcial do filme protetor na superfície do magnésio, durante a dissolução anódica. O filme continuará a ser rompido pelo aumento da densidade de corrente externa ou do potencial. A técnica *ex-situ* foi usada (pelos autores [6, 7]) para detectar o  $Mg(OH)_2$  e  $MgO$  na superfície do magnésio, porém não há uma evidência direta de que este filme seja parcialmente protetor.

- **Mecanismo II (Partículas de 2º fase que se destacam)**

O "EDN" é explicado em termos das partículas na segunda fase, durante a corrosão, principalmente em altas densidades de corrente anódica ou potenciais. As partículas de segunda fase ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) ou a fase impura rica em Ferro ( $Al_3Fe$ ) são catódicas para a matriz de magnésio que sofre corrosão localizada acelerada no contorno destas partículas (por corrosão galvânica local). Isto é comum, pois as partículas estão minadas pela corrosão (junto à matriz de magnésio), externamente, resultando em maior perda de massa do que aquela devida somente à dissolução eletroquímica.

As partículas de segunda fase corroem, produzindo íons  $Mg^{2+}$  dentro da solução, e o hidrogênio contribui para o total desprendimento do gás. A medida total do  $Mg^{2+}$  em solução é dada por:

$$I_{Mg,m} = I_{Mg,e} + I_{mg,p} \quad (2.34)$$

Onde:  $I_{Mg,e} \Rightarrow$  corresponde ao magnésio corroído do metal sob a ação da corrente aplicada,  $I_{appl}$ .

$I_{Mg,p} \Rightarrow$  corresponde ao magnésio nas partículas que corroeram depois de terem caído fora deste eletrodo de magnésio.

A medida total do desprendimento do gás,  $I_{H,m}$  é dada por:

$$I_{H,m} = I_{H,e} + I_{H,p} \quad (2.35)$$

Onde:  $I_{H,e} \Rightarrow$  corresponde ao desprendimento do gás hidrogênio do eletrodo de magnésio devido a  $I_{appl}$ .

$I_{H,p} \Rightarrow$  corresponde ao  $H_2$  desprendido pelas partículas que corroeram depois de terem caído fora do magnésio.

- Para a corrosão das partículas onde não há corrente externa aplicada:

$$0 = I_{Mg,p} - I_{H,p} \quad (2.36)$$

- Para o eletrodo de magnésio:

$$I_{appl} = I_{Mg,e} - I_{H,e} \quad (2.37)$$

$$I_{appl} = (I_{Mg,m} - I_{Mg,p}) - (I_{H,m} - I_{H,p}) \quad (2.38)$$

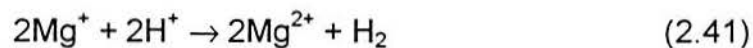
$$I_{appl} = (I_{Mg,m} - I_{H,m}) \quad (2.39)$$

- **Mecanismo III ( Dissolução de Mg via Mg<sup>+</sup>)**

Íons monovalentes de magnésio podem estar envolvidos como espécies intermediárias no processo de dissolução anódica, assim como a valência calculada do magnésio dissolvido foi apresentada na variação de 1,33 a 1,66. O íon monovalente, Mg<sup>+</sup>, pode ser produzido eletroquimicamente, como mostram as reações a seguir:



O Mg<sup>+</sup> seria como uma espécie intermediária que reage quimicamente liberando gás hidrogênio:



Isto produz um meio preferivelmente químico do que eletroquímico de produção de hidrogênio.

- **Mecanismo IV (Formação de hidreto)**

Diz-se que o magnésio pode ser reduzido a hidreto pela seguinte reação eletroquímica:



O hidreto de magnésio, MgH<sub>2</sub>, não é estável em contato com a água e reage quimicamente para formar o hidrogênio:



Este mecanismo está baseado em valores termodinâmicos que predizem a estabilidade do hidreto de magnésio (MgH<sub>2</sub>). Evidências fortes da presença do hidreto resultam das análises de difração de raio-X da superfície do magnésio.

## 2.5 Processos corrosivos precedidos pela corrosão por pite

Estão citados na literatura [47, 48, 49, 50] vários processos de corrosão precedida pela corrosão por pite: (a) corrosão filiforme (CF), relacionada com a umidade relativa; (b) mecanismo baseado na fragilização por hidrogênio, corrosão sob tensão (CT). A interação entre o início do processo anódico do pite e o subsequente processo catódico da fratura não são claramente estabelecidos.

### 2.5.1 Corrosão filiforme (CF)

Segundo Ruggeri *et.al.*[47], a corrosão filiforme é uma célula de corrosão ativa que se desloca na superfície metálica, embaixo do revestimento, onde surge uma cauda inerte ocupada com produtos de corrosão. As investigações mostraram uma relação entre a corrosão filiforme (CF) e a umidade relativa (UR). A redução da umidade é ainda o único modo prático de eliminar este tipo de corrosão, que ocorre em amostras revestidas de Fe, Al e Mg expostas ao ar úmido.

O caminho filiforme é dividido em duas partes: cabeça e cauda. A corrosão acontece na cabeça que está preenchida com a solução, e a cauda preenchida com produtos de corrosão secos, que normalmente são considerados inativos (Figura 2.12 abaixo).

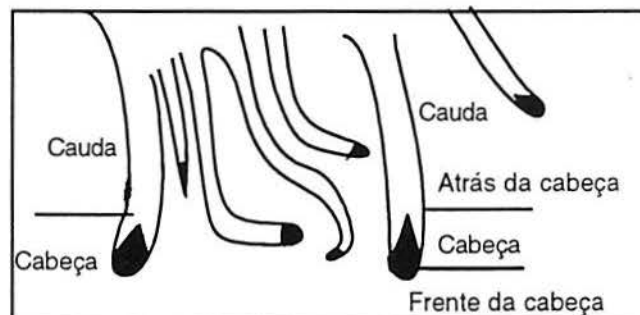
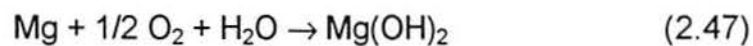
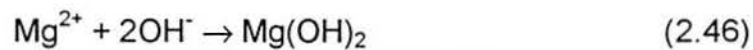


Figura 2.12: Esquema do caminho da corrosão filiforme: cabeça, cauda, atrás da cabeça e frente da cabeça.



A corrosão filiforme é um tipo de célula de aeração diferencial em que a cabeça é a região onde a reação eletroquímica primária ocorre e a frente da cabeça é a área mais anódica (baixo pH, devido à hidrólise dos cátions metálicos). A área catódica primária está atrás da cabeça e uma área catódica secundária, na região em volta da cabeça. As reações eletroquímicas que ocorrem na cabeça filiforme do magnésio são:



As características primárias da corrosão filiforme são:

- O filamento move-se em uma única direção: os caminhos são em linha reta por longas distâncias;
- O caminho não cruza outro caminho ou cessa na superfície do revestimento;
- O tamanho e a velocidade da célula são indiferentes das propriedades físicas do revestimento;
- O oxigênio é requerido para a propagação da corrosão filiforme. E a corrosão filiforme ocorre somente dentro de uma variação de umidade relativa, UR, mesmo em presença de água;
- A frente da cabeça contém uma solução de baixo pH e possui a área ativa mais anódica.

Ânions da formação do sal são conservados na cabeça e os cátions não.

O diagrama de Pourbaix (Figura 2.13 abaixo) mostra as diferentes posições do potencial e pH no interior da cabeça. No magnésio, a cabeça é ácida (pH entre 2 e 3) e a cauda (pH entre 3 e 4) está preenchida com produtos hidróxidos. Em valores de pH baixos, o hidróxido não precipita e verifica-se, também, que os potenciais de dissolução estão abaixo daqueles requeridos para produzir o gás hidrogênio (linha a), que é a reação catódica secundária. Holler [47] encontrou um pH, na cauda, maior que 10.

O mecanismo que melhor explica as características da CF foi proposto por Kaesche, em Ruggeri *et.al.*[47]. Esse mecanismo revela que o oxigênio se difunde através da cauda porosa e que a concentração do oxigênio da célula ativa de corrosão esteve próxima a do ambiente atmosférico. Em alguns casos, o oxigênio é o reagente limitante para controlar a corrosão filiforme. Kaesche afirma que o oxigênio está presente na região viscosa atrás da cabeça e que o crescimento filiforme é independente do comprimento da cauda.

O oxigênio e a água difundem-se para a cabeça através da cauda porosa. No interior da cabeça, os íons cloreto estão estacionários, movendo-se com a cabeça filiforme. Os cátions metálicos e os íons hidrogênio migram da frente para atrás da cabeça. A água é estacionária, mas algumas moléculas difundem pela reação de hidrólise com os cátions metálicos. Os íons hidroxila migram da área catódica até posições próximas da interface, onde são consumidos pelas reações com hidrogênio, metal ferroso e íons metálicos férricos.

Na cauda porosa, a forma estável encontrada foi  $Mg(OH)_2$  que possui um alto grau de viscosidade quando na presença da água, a qual não é considerada um agente limitante para este mecanismo. A atividade da água na célula de corrosão é determinada primeiramente pela umidade relativa (UR), mas as variações locais ocorrem dentro da cabeça, como resultado das reações químicas. Assim, quando o magnésio corrói, a água é consumida. Quando a UR estiver próxima de 100%, a corrosão geral continua, mas a filiforme cessa.

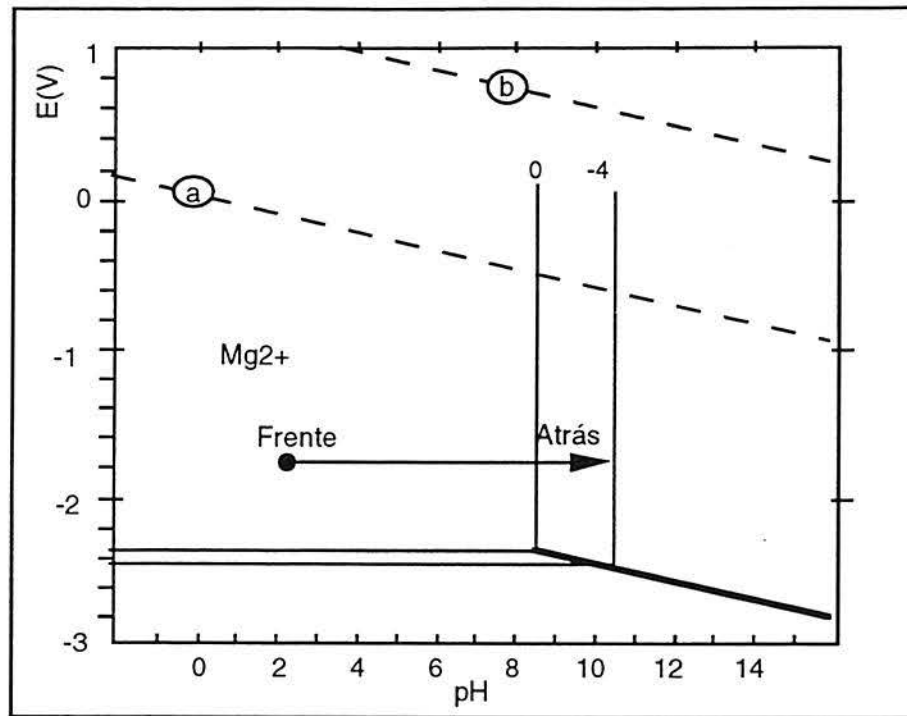


Figura 2.13: Diagrama de *Pourbaix* para magnésio, exemplificando as condições eletroquímicas em diferentes posições na célula de corrosão filiforme- CF: linha a- reação  $H_2$ , linha b- reação  $O_2$ .

### 2.5.2 Corrosão sob tensão (CT)

O magnésio e suas ligas podem ser suscetíveis à fragilização por hidrogênio, que induz a fratura, à  $T_{\text{ambiente}}$ , e a uma solução de 0,001M  $Na_2SO_4$  desaerada e com  $pH=10$ . O hidrogênio atômico somente pode penetrar e fragilizar a matriz metálica ativa sem revestimento através do pite. Assim, se o pite é provocado pela polarização anódica, a fratura será mais severa e, se o mesmo for prevenido pela polarização catódica, a fragilidade por hidrogênio e a fratura não são observados. O hidrogênio atômico produzido pela polarização catódica é impedido de penetrar no metal e causar a fragilidade, devido ao filme passivo de  $Mg(OH)_2$ , pois a passivação ocorre muito rapidamente [48].

A fragilização e a fratura acontecem pela dissolução dos ânodos de magnésio que contribuem para o efeito da diferença negativa, EDN (aumento do desprendimento de hidrogênio em potenciais mais nobres).

Nas ligas de magnésio, a suscetibilidade aparece com a adição de elementos de liga, principalmente Al, em quantidades maiores que 1%. O mecanismo de indução a fratura na liga é atribuído à continuidade da propagação da falha como resultado do aumento da dissolução anódica ou à descontinuidade da propagação da falha como resultado de uma série de fraturas frágeis induzidas pelo hidrogênio na fratura.

A absorção do hidrogênio pelo magnésio, durante a polarização anódica na solução, é reversível à temperatura ambiente. Isto impede, igualmente, a formação de uma parte frágil, precipitado estável do hidreto de magnésio ou a formação de bolhas com alta pressão do hidrogênio molecular no mecanismo da fratura [48]. A reação citada na equação 2.43 pode estar relacionada com a instabilidade do  $MgH_2$ .

Meletis [49] afirma que a CT de metais e ligas é cristalográfica e permite investigar a cristalografia da fratura, que se propaga por clivagem em planos de baixa energia. O magnésio puro é extremamente suscetível a CT em soluções de cloreto. Os pites que se desenvolvem neste processo de corrosão servem como área de iniciação da falha, e a sua propagação requer menos energia do que a iniciação da falha.

Makar *et al.* [50] confirmam que as ligas de Mg-Al são suscetíveis à corrosão por pite e CT. Propuseram a participação da repassivação no mecanismo de CT por meio de reações de corrosão localizada e controle da quantidade de hidrogênio que penetra na superfície da liga desprotegida, quando ocorre a ruptura do filme. Isto se dá através da fragilização por hidrogênio, que é provavelmente consequência da formação do hidreto. Ligas (RS), com alta concentração de Al, 9% na fase matriz, tendem a formar um filme mais protetor do que nas ligas convencionais, nas quais a maior parte do Al está na fase secundária e, portanto, forma um bom filme passivo somente naquelas áreas localizadas. A homogeneidade da liga retarda a nucleação do pite (mais para a RS) e, portanto, retarda o desenvolvimento do meio local que diminui a repassivação.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Material

Dois diferentes materiais foram utilizados para a realização dos ensaios de corrosão: magnésio puro (99,9+%) e a liga de magnésio AZ91 HP.

Os materiais apresentam-se de duas formas distintas: (1) o magnésio puro em barras cilíndricas de 6mm de diâmetro ( $\emptyset$ ), fornecido por Aldrich Chemical Company, e (2) a liga de magnésio através de parte de um lingote usado na indústria (Stihl), com 150mm de largura (L).

A composição destes dois materiais usados nos ensaios é a seguinte:

**TABELA 3.1:** Composição do magnésio puro e da liga AZ91HP usados nos ensaios de corrosão.

Elemento	Mg puro		Liga AZ91 HP
	(ppm)	( %wt )	( %wt )
Al	20	0,002	8,0 a 9,5
Fe	15	0,0015	< 0,006
Mn	15	0,0015	0,10 a 0,40
Si	15	0,0015	< 0,06
Zn	15	0,0015	0,30 a 1,0
Ca	4	0,0004	-----
Cu	4	0,0004	< 0,015
B	2	0,0002	-----
Ti	0,4	0,00004	-----
Sr	0,2	0,00002	-----
Ba	0,1	0,00001	-----
Be	-----	-----	≤ 0,002
Ni	-----	-----	≤ 0,001
Mg	restante	restante	restante

## 3.2 Preparação dos corpos de prova para os ensaios de corrosão

### 3.2.1 Magnésio puro

Os corpos de prova foram preparados a partir da barra cilíndrica de 6mm de diâmetro, que foram seccionados transversalmente (em relação ao comprimento da barra), com o uso de uma serra de disco (modelo Isomet 2000, marca BUEHLER), tendo como área de trabalho aproximadamente 1,3 x 6mm (e x Ø) (Figura 3.1).

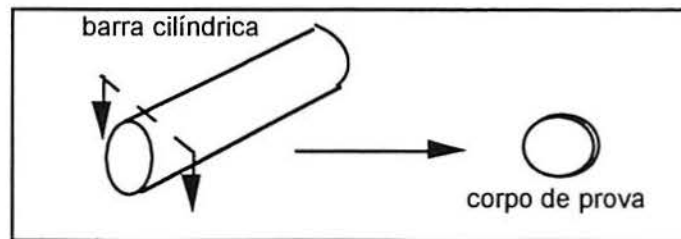


Figura 3.1 : Esquema do corte do magnésio puro.

### 3.2.2 Liga AZ91 HP

Os corpos de prova foram preparados a partir do lingote recebido da Stihl e submetido a três etapas de corte, em relação ao seu comprimento (serra de disco, marca BUEHLER). O primeiro corte, transversal, teve a finalidade de retirar uma "fatia" do lingote que mediu aproximadamente 10 x 150 x 65 mm (e x L x h). O segundo corte incidiu longitudinalmente sobre esta "fatia", e mediu aproximadamente 10 x 10 x 65 mm. O terceiro corte, transversal, produziu uma área final de 1,3 x 10 x 10 mm (Figura 3.2).

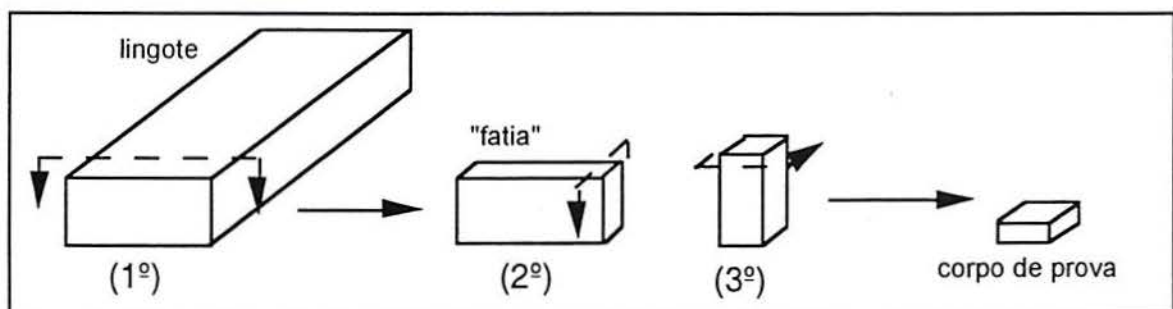


Figura 3.2: Esquema de corte da liga AZ91 HP.

Após estes cortes, tanto o magnésio puro quanto a liga foram submetidos as seguintes etapas:


- **Lixamento**

As amostras foram lixadas em suas laterais (para retirada dos excessos) e nas superfícies (utilizando os dois lados do corpo de prova), para diminuição da espessura dos corpos de prova com uma lixa de granulometria #600, até atingir aproximadamente 1,2 mm de espessura. Seguindo-se a técnica de lixamento, utilizou-se as lixas de granulometria #1000, #1200 e #2400. Conseguiu-se, então, uma espessura final para as amostras variando em torno de 1,0 mm, e a área final de trabalho para a liga entre 0,8 e 1,0 cm<sup>2</sup> e para o magnésio puro de 0,2827 cm<sup>2</sup>.

- **Polimento**

O polimento dos corpos de prova em pasta diamantada de 1µm, foi efetuado em disco e utilizado álcool comum (96°C) como solvente em uma politriz (marca STRUERS) de 600 rpm. Este procedimento foi realizado para que se obtivesse uma superfície com a maior homogeneidade possível. Os corpos de prova, após o polimento, foram lavados abundantemente com água destilada-deionizada e com álcool, secos em ar quente e colocados imediatamente em dessecador, para evitar o contato com o ar (umidade) e, conseqüentemente, alteração da superfície.

Após este procedimento, foram isolados um dos lados nos corpos de prova bem como as laterais, com laca cetônica.

Os contatos elétricos, nos corpos de prova, foram feitos através de um "garfo" de platina (  ), que também foi isolado com laca cetônica, após a colocação do corpo de prova no porta amostra. Este procedimento de preparação dos corpos de prova e isolamento é válido para os testes galvanostáticos e potenciodinâmicos.

Para o teste de revelação de fase, o procedimento de preparação da amostra (liga) também é válido.

Para os testes volumétricos (desprendimento de  $H_2$ ), os corpos de prova tanto para o magnésio puro quanto para a liga AZ91 HP foram preparados apenas pela técnica de lixamento citada acima, utilizando-se os dois lados do corpo de prova. O isolamento com laca cetônica foi feito apenas no contato elétrico (platina).

### 3.2.3 Caso prático de corrosão da liga AZ91 HP

O primeiro procedimento para preparação dos corpos de prova foi fotografar uma seção da tampa de uma motosserra (revestida com tinta), tamanho grande, onde ocorreu um processo de corrosão em serviço (já a partir de 50h), para obter-se um mapeamento da localização de onde seriam feitos os cortes (Figura 4.28). Foram feitos dois tipos de cortes nesta peça:

1. O primeiro corte foi para obter-se uma vista superior da corrosão, em vários pontos dos ressaltos da peça - **região A**;
2. O segundo corte foi selecionado para obter-se uma bolha preservada, ou seja, ainda recoberta com a tinta, como indica o círculo - **região B**;
3. O terceiro corte selecionou outra bolha com a tinta também preservada, como indica o círculo - **região C**.

As amostras acima foram preparadas para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da seguinte forma:

- **Amostra 1.**

A amostra com esta vista superior do produto de corrosão (região A) foi lavada com água destilada/deionizada, álcool e seca em ar quente e guardada em dessecador.



- **Amostra 2.**

A amostra contendo a bolha preservada foi recoberta com resina epóxi para sua proteção antes de proceder-se a um corte transversal (região B-circulada). Logo após, foi feito o embutimento desta bolha seccionada e lixada em um filme de água corrente até a visualização das regiões de interesse. Após estes procedimentos, foi lavada com água destilada deionizada e álcool, seca em ar quente e guardada em dessecador.

- **Amostra 3.**

Foi selecionada uma área onde estivesse presente uma bolha com tinta perfeitamente preservada, i.e, fechada (região C-circulada). Após, foi removida cuidadosamente a tinta sobre esta bolha para não danificar a superfície do óxido. Esta amostra não foi lavada em água nem submetida a nenhum tipo de preparação prévia para análise posterior, mas foi guardada em dessecador.

### **3.3 Soluções e reagentes**

Todas as soluções foram preparadas com reagentes marca Reagen pa [51], usando-se como solvente água destilada-deionizada.

A solução de limpeza utilizada para toda a vidraria envolvida nos experimentos e para as células foi o extran MA01-alcálico (marca Merck) a 10%, diluído a esta concentração com água destilada-deionizada.

A solução para revelação de fase usada foi da marca Reagen pa [52].

#### **3.3.1 Eletrólitos de medida**

Os eletrólitos de medida foram preparados misturando-se diferentes quantidades do sal cloreto de sódio (NaCl) em água destilada-deionizada. Este procedimento propiciou eletrólitos com diferentes concentrações, variando-se o parâmetro cloreto, como mostra a Tabela 3.2.

O pH dos eletrólitos foi ajustado com a adição de ácido clorídrico 1N e NaOH 1N, utilizando-se um pH-metro (marca DIGIMED). A quantidade gasta de HCl para baixar o pH da solução de NaCl (250mL), de pH 6,5 para 3,0 foi 2 gotas.

A solução tampão de borato foi preparada misturando-se ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) com tetraborato de sódio ( $Na_2B_4O_7$ ). O pH foi ajustado com a adição de NaOH, como citado acima (Tabela 3.2).

### 3.3.2 Solução para revelação de fase

A solução para revelação de fase usada na liga AZ91 HP foi preparada misturando-se ácido fluorídrico (HF) com água destilada-deionizada, conforme a Tabela 3.3 a seguir.

**TABELA 3.2:** Composição dos eletrólitos de medida para os ensaios eletroquímicos.

Eletrólito	Concentração [ Cl <sup>-</sup> ]	pH
NaCl	1 M	----
	0,1 M	----
	0,01 M	----
NaCl	1 M	3,0
	1 M	6,5
	1 M	12,0
Borato	0,1M	8,0
	0,1M	12,0

**TABELA 3.3:** Composição da solução de revelação de fase para o teste padrão de microataque da liga.

Metal	Referência da solução para revelação de fase, segundo ASTM E407	Composição	Uso	Procedimento
Mg-Al-Zn (Al + Zn < 5%)	120	10 mL HF 90 mL H <sub>2</sub> O	Identificação de fase.	Mergulhar com agitação branda 3-30s.

### 3.4 Células para os experimentos eletroquímicos e volumétricos

#### 3.4.1 Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica para os testes galvanostáticos e potenciodinâmicos está esquematizada na Figura 3.3 a seguir. Este modelo de célula escolhido permite um baixo consumo do eletrólito. Conseguiu-se manter uma distância constante entre o corpo de prova e o capilar de Luggin e portanto o contra-eletrodo de platina também teve uma distância fixa.

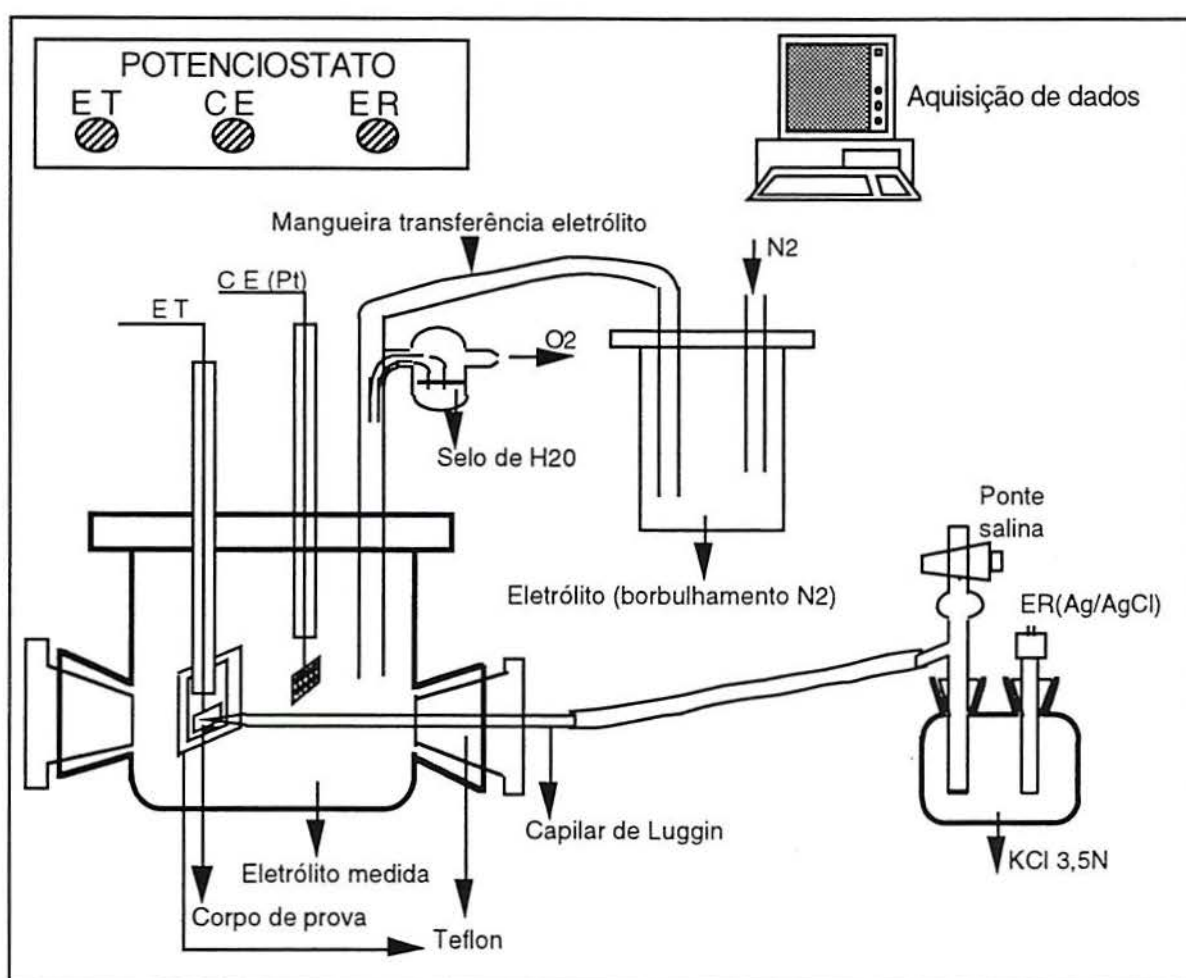


Figura 3.3: Célula eletroquímica (em vidro), para os testes eletroquímicos com e sem borbulhamento de nitrogênio.

### 3.4.2 Célula volumétrica

A célula para medir o volume de hidrogênio desprendido da superfície do corpo de prova está esquematizada na Figura 3.4 abaixo. Este modelo garante que todo o hidrogênio desprendido seja deslocado para a coluna de líquido (da bureta invertida) e medido pelo deslocamento deste líquido na coluna e também que o hidrogênio desprendido pela platina, durante o experimento, não seja medido por esta coluna, interferindo assim no volume real de  $H_2$  medido do corpo de prova. A bureta invertida foi calibrada para ter um intervalo de graduação de 1/50ml, com limite de erro de  $\pm 0,01$ ml e capacidade de 20ml.

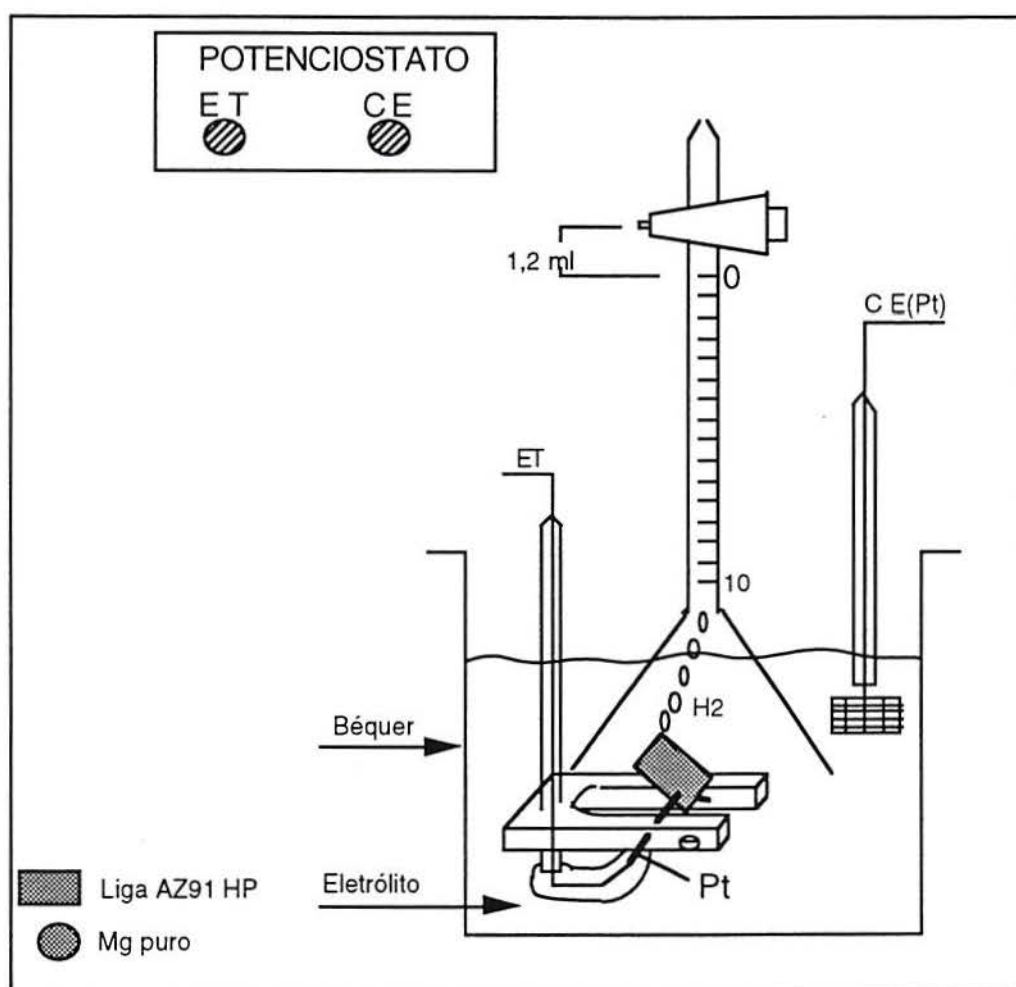


Figura 3.4: Célula volumétrica aberta (em vidro), para os testes volumétricos.

### **3.5 Limpeza da célula eletroquímica e corpos de prova, após os testes**

#### **3.5.1 Célula eletroquímica**

A célula eletroquímica utilizada para os testes galvanostáticos e potenciodinâmicos foi lavada, após cada experimento, com uma solução de limpeza de extran 10%, assim como a vidraria envolvida e o porta amostra. Em seguida, foram lavados, abundantemente, com água destilada-deionizada, para que esta solução de limpeza não interferisse nos resultados experimentais, e secos ao ar.

#### **3.5.2 Célula volumétrica**

Nesta célula procedeu-se à limpeza da mesma maneira citada acima, pois para o bom andamento deste teste a limpeza da bureta invertida é um item importante, pois pode haver aderência de bolhas de gás hidrogênio ( $H_2$ ) nas paredes da coluna da bureta que mascaram o volume lido .

#### **3.5.3 Corpos de prova**

Os corpos de prova, após cada experimento, foram lavados com água destilada-deionizada abundantemente. Utilizou-se, após este procedimento, o equipamento de ultra-som ULTRASONIC CLEANER T740 (marca Thornton) com uma solução de água destilada-deionizada, para que fosse retirado qualquer depósito de sal remanescente sobre o corpo de prova. A seguir, foram secos em ar quente e guardados em dessecador sob vácuo, evitando-se o contato com o oxigênio do meio externo.

## 3.6 Métodos experimentais

### 3.6.1 Testes galvanostáticos

Os testes galvanostáticos foram realizados para o magnésio puro e para a liga, em célula fechada, sem borbulhamento de nitrogênio ( $N_2$ ); portanto, na presença de oxigênio ( $O_2$ ). Neste experimento, foram utilizados o eletrólito NaCl e borato, variando-se a concentração da solução de cloreto e os valores de pH para a solução de NaCl e os valores de pH para solução de borato.

Para os testes galvanostáticos foram aplicadas as seguintes densidades de correntes anódicas: 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5 e  $10\text{mA/cm}^2$ , sendo mantidas em cada densidade de corrente por aproximadamente 8 minutos, assegurando que o potencial se estabilizasse e que todos os testes tivessem aproximadamente a mesma carga ( $q=i.t$ ).

Através do teste galvanostático, pode-se obter o potencial de pite estacionário, nos diferentes eletrólitos utilizados e assim analisar o seu comportamento: nas diferentes concentrações de cloreto, nos diferentes valores de pH, nos diferentes acabamentos superficiais (lixado e polido) nos mesmos valores de pH já citados e a resistência da liga à corrosão.

O capilar de Luggin foi mantido a uma distância constante ( $\sim 1\text{mm}$ ) para que a queda ôhmica fosse a menor possível (em 0,1 e 0,01M NaCl); no entanto, para o caso da solução com cloreto na concentração 1M, que é boa condutora, este procedimento não se faz tão necessário. O eletrodo de referência usado em todos os experimentos foi o de prata/cloreto de prata em solução de 3,5N de KCl (Ag/AgCl, 200mV (NHE) - marca ANALION)).

Os equipamentos usados para os testes galvanostáticos foram: (1) um potenciostato PINE INSTRUMENT COMPANY, modelo AFCBP1 e (2) um computador com o aplicativo para aquisição dos dados durante o experimento (programa próprio - Testpoint).

### 3.6.2 Testes potenciodinâmicos

Os testes potenciodinâmicos fornecem uma visão do comportamento eletroquímico do sistema, assim como informações sobre a nucleação e a repassivação da superfície do metal, tanto para o magnésio puro quanto para a liga.

Os ensaios para o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas catódicas foram realizados em célula fechada, com velocidade de varredura de 0,1mV/s. Este ensaio foi realizado com borbulhamento intenso de nitrogênio durante 30 minutos (sem O<sub>2</sub>) fora da célula eletroquímica e logo após transferido para dentro da mesma. E também sem o borbulhamento de nitrogênio (com O<sub>2</sub>), tendo apenas um ciclo e dentro de uma faixa de potencial de -1800mV a -1300mV, medidos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.

Foram também realizados testes na direção anódica com velocidade de varredura de 1,0mV/s e com borbulhamento de nitrogênio, como citado acima, com um ciclo e dentro de uma faixa de potencial de -1800mV a -800mV em relação ao eletrodo de referência.

### 3.6.3 Testes volumétricos: Determinação da corrente de redução de hidrogênio, $i_{H_2}$

Este ensaio volumétrico foi realizado em um sistema aberto (com ar), no qual o eletrólito tem volume constante, 350ml. Os testes foram feitos pelo método galvanostático, aplicando-se uma densidade de corrente anódica de 1mA/cm<sup>2</sup> nas concentrações de cloreto de 0,01M e 1M para o magnésio puro e para a liga AZ91 HP. E também no potencial de corrosão (PC) para as soluções com concentração de 1M NaCl e solução de borato pH=8, para ambos os metais.

Foram realizados testes nas densidades de corrente anódica de 2mA/cm<sup>2</sup> na solução de 1M NaCl para magnésio puro e a liga e, em  $i=0,5\text{mA/cm}^2$  somente para Mg puro nesta mesma concentração.

### 3.6.4 Teste para revelação de fase

O teste para revelação de fase realizado para a liga AZ91 HP revela diferentes fases presentes. A solução para a revelação de fase foi baseada na norma ASTM E407 para ataque da liga, segundo a Tabela 3.3 citada anteriormente (item 3.3.2).

O teste foi realizado através da imersão do corpo de prova por, aproximadamente, 10 segundos na solução de revelação. Logo após, foi observado em microscópio ótico, para verificar se o tempo de imersão era suficiente para a revelação da fase. Em seguida, a amostra foi lavada com água destilada-deionizada, seca em ar frio e guardada em dessecador para posterior observação no Microscópio Eletrônico de Varredura.

### 3.6.5 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Neste trabalho foram realizadas micrografias nas amostras testadas nos ensaios eletroquímicos e de revelação de fase e, também mapeamentos e "linescans" por *Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS no caso prático de corrosão da liga AZ91 HP, realizados no Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope). As amostras foram metalizadas com ouro por um tempo de 40 segundos.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Ensaio do potencial de pite em solução de NaCl

#### 4.1.1 Influência da concentração de cloreto

Os resultados dos ensaios galvanostáticos em solução aquosa de NaCl, nas concentrações de 0,01M, 0,1M e 1M, estão plotados nas Figuras 4.1 e 4.2, nas condições citadas no item 3.6.1. Estes ensaios foram aplicados ao Mg puro e à liga AZ91 HP, para comparar a influência da concentração de cloreto no potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) estacionário.

Na Figura 4.1 estão plotadas as curvas experimentais para o Mg puro, nas densidades de corrente de 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5 e 10mA/cm<sup>2</sup>. Ao comparar as curvas nota-se que, com a diminuição da concentração de cloreto o  $E_{\text{pite}}$  torna-se mais anódico. Observa-se que a curva com 1M de NaCl é praticamente impolarizável. Além disso, a inclinação das curvas cresce quando a concentração de cloreto diminui. Isto se deve, provavelmente, à diminuição da condutividade da solução que provoca o efeito da queda ôhmica. O ataque localizado, em 1M NaCl, pode ser visto na micrografia (Figura 4.18), bem como o filme óxido sobre a superfície em uma área sem corrosão (Figuras 4.19 e 4.20).

Na Figura 4.2, para a liga AZ91 HP, as observações feitas para o Mg puro (Figura 4.1), são as mesmas. Entretanto, nas menores densidades de corrente (0,05 e 0,1mA/cm<sup>2</sup>) na concentração de 0,01M de cloreto, a corrosão por pite evidentemente não se estabelece nestas condições devido ao potencial ficar abaixo do  $E_{\text{pite}}$  das concentrações maiores (0,1M e 1M de cloreto). O ataque localizado na concentração 1M NaCl pode ser visualizado na micrografia (Figura 4.21).

Comparando-se as Figuras 4.1 e 4.2, verifica-se que o potencial de pite do Mg puro é levemente mais catódico que o da liga. A diferença entre os  $E_{\text{pite}}$  é em torno de: 30mV e 10mV para as concentrações de 1 e 0,01M NaCl, respectivamente.

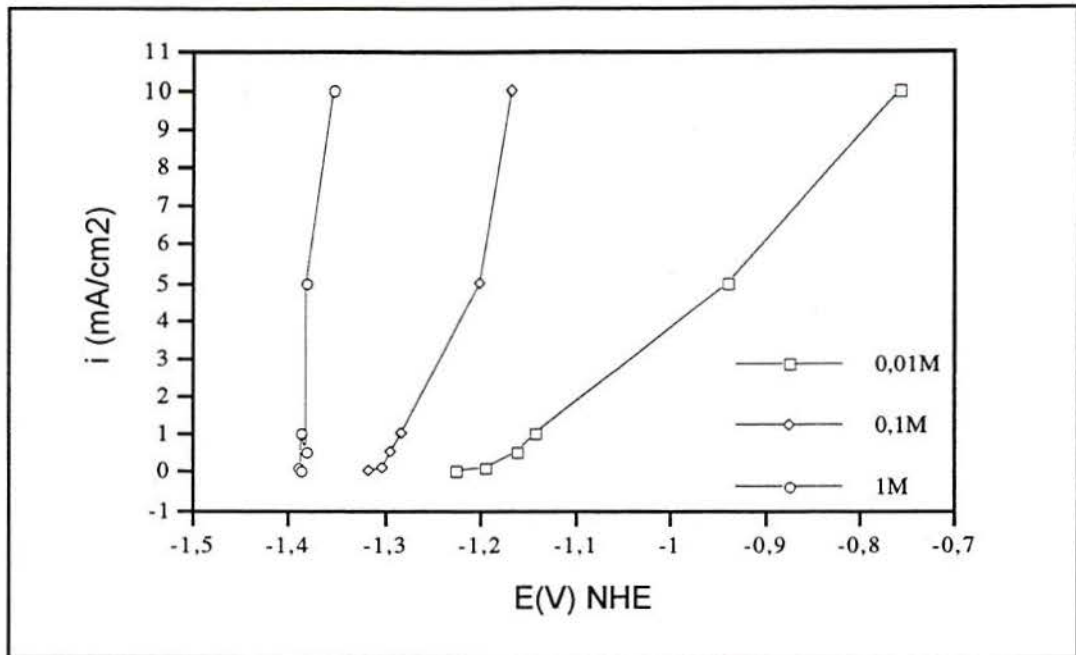


Figura 4.1: Comparação das curvas galvanostáticas para as soluções aquosas de NaCl, em diferentes concentrações, para o Mg puro.

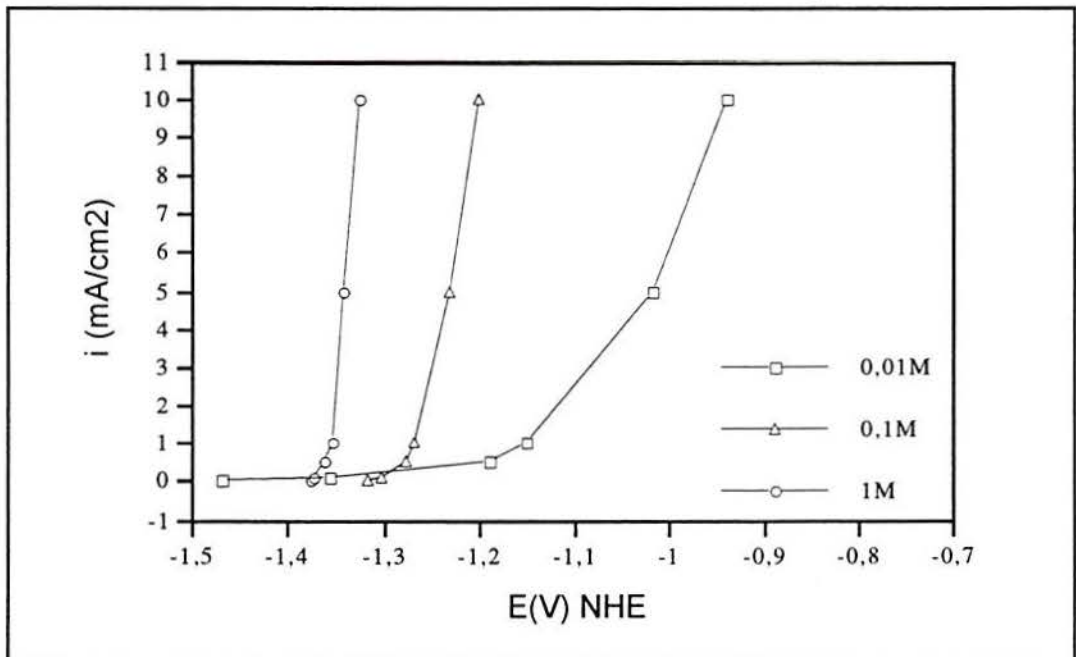


Figura 4.2: Comparação das curvas galvanostáticas para as soluções aquosas de NaCl, em diferentes concentrações, para a liga AZ91 HP.

#### 4.1.2 Influência da composição do material

Os ensaios galvanostáticos e potenciodinâmicos, que foram feitos em solução de NaCl em diferentes concentrações (0,01, 0,1 e 1M), e estão respectivamente plotados nas Figuras 4.3 e 4.4.

Na Figura 4.3 estão plotadas as variações do potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) versus concentrações de cloreto (em escala logarítmica), para o Mg puro e a liga, retirados das curvas galvanostáticas na densidade de corrente de  $1\text{mA/cm}^2$ .

Estão também plotados os  $E_{\text{pite}}$  do principal elemento da liga AZ91 HP: Al (8-9,5%) e os  $E_{\text{pite}}$  da liga AlZn3, obtidos na literatura [53]. Como elemento puro o Al possui um  $E_{\text{pite}}$  muito mais alto que o do Mg puro. Percebe-se nesta Figura que o  $E_{\text{pite}}$  depende do  $\log C(\text{Cl}^-)$ , evidenciado pela equação 4.1:

$$E_{\text{pite}} = E_{\text{pite}}^0 + \text{constante} * \log C(\text{Cl}^-) \quad (4.1)$$

Onde:  $E_{\text{pite}}$   $\Rightarrow$  potencial de pite para as diferentes concentrações de cloreto;

$E_{\text{pite}}^0$   $\Rightarrow$  potencial de pite no estado padrão ( $T=25^\circ\text{C}$ ) observável experimentalmente;

$C^{te}$  à  $25^\circ\text{C}$   $\Rightarrow$  inclinação da reta "E vs  $\log C(\text{Cl}^-)$ "

$C(\text{Cl}^-)$   $\Rightarrow$  concentração de cloreto.

Através da comparação das constantes do Al, AlZn3, AZ91 HP e Mg observamos que, para o Mg e para a liga AZ91, estes valores são um pouco maiores que o da constante do Al (Fig. 4.3). Isto talvez seja devido à detecção de poucos pontos de medida (apenas três) e ao fato da inclinação das curvas em 0,01M NaCl ser muito grande. Percebe-se que a variação do potencial de pite ( $\Delta E_{\text{pite}}$ ) entre 0,01M e 0,1M é maior do que entre 0,1M e 1M de NaCl (Figuras 4.1 e 4.2).

Como o  $E_{\text{pite}}$  do Mg e da liga AZ91HP são aproximadamente iguais (Figura 4.3) pode-se dizer, então, que o Al e o Zn não exercem grande influência no  $E_{\text{pite}}$  do magnésio. No entanto, o  $E_{\text{pite}}$  para o caso do Al e da liga AlZn3 são diferentes, o que mostra que o Zn tem influência no  $E_{\text{pite}}$  do alumínio. O Zn faz com que o  $E_{\text{pite}}$  do alumínio seja mais negativo ( $\sim 250\text{mV}$ ). Também aqui o Mg como elemento de liga não tem grande influência no  $E_{\text{pite}}$  do Al, evidenciando um comportamento semelhante ao citado acima (para o caso do Mg).

Na Figura 4.4 estão plotadas as curvas potenciodinâmicas (idas, sentido de potenciais mais anódicos e voltas, sentido de potenciais mais catódicos) em 1M NaCl sem  $\text{O}_2$ , para o Mg puro e a liga AZ91, com velocidade de varredura de  $1\text{mV/s}$ , conforme descrito no item 3.6.2. Com isto, pode-se comparar o potencial de pite não-estacionário com o medido galvanostaticamente (estacionário), e também a influência dos elementos de liga neste  $E_{\text{pite}}$ . O potencial de pite se caracteriza pela subida rápida da corrente quando ocorre a nucleação do pite. Foi considerado como  $E_{\text{pite}}$  aquele potencial, no qual a corrente alcançou o valor de  $1\text{mA/cm}^2$ .

Nestas curvas potenciodinâmicas, a subida rápida da corrente ocorre em potenciais mais anódicos em comparação com o  $E_{\text{pite}}$  galvanostático. Este efeito é mais acentuado na liga do que no Mg puro, como pode ser mostrado pela equação 4.2:

$$\Delta E_{\text{pite}} = E_{\text{pite}} (\text{potenc.}) - E_{\text{pite}} (\text{galvan.}) \quad (4.2)$$

$$\text{AZ91 HP: } \Delta E_{\text{pite}} = -1,0\text{V} - (-1,3535\text{V}) = + 0,3535\text{V}$$

$$\text{Mg puro: } \Delta E_{\text{pite}} = -1,23\text{V} - (-1,3865\text{V}) = + 0,1565\text{V}$$

Assim, através da equação 4.2 comprova-se a maior dificuldade na nucleação dos pites para o caso da liga AZ91 do que para o Mg puro, visto que, a variação do potencial de pite ( $\Delta E_{\text{pite}}$ ) é um valor positivo maior para a liga AZ91 HP do que para o Mg puro. E, tanto para o caso potenciodinâmico quanto para o galvanostático, o  $E_{\text{pite}}$  é mais anódico para a liga do que para o Mg puro confirmando para a liga AZ91 HP a maior resistência à corrosão.

Percebe-se que, na liga, a corrente, mesmo após ter o sentido de varredura invertido (no sentido de potenciais mais catódicos), continuou a subir até aproximadamente  $195\text{mA/cm}^2$  e diminuiu a um valor próximo ao de sua origem. Conseqüentemente, obtêm-se potenciais mais catódicos em relação ao  $E_{\text{pite}}$ , e este potencial pode ser o potencial de repassivação ( $E_{\text{repassivação}}$ ), para os pites já nucleados. Admitiu-se como  $E_{\text{repassivação}}$  o potencial em que a corrente é menor que  $1\text{mA/cm}^2$ .

Para o Mg puro, este efeito da subida da corrente, após a inversão do sentido de varredura (sentido de potenciais mais catódicos), não se verifica, confirmando a mais baixa taxa de nucleação para o caso da liga.

O decréscimo na corrente, no sentido da volta (potenciais mais catódicos), é quase o mesmo tanto para o Mg puro quanto para a liga. Isto mostra que não há diferenças significativas na repassivação dos pites entre ambos os metais, indicado pelos  $E_{\text{repassivação}}$  semelhantes.

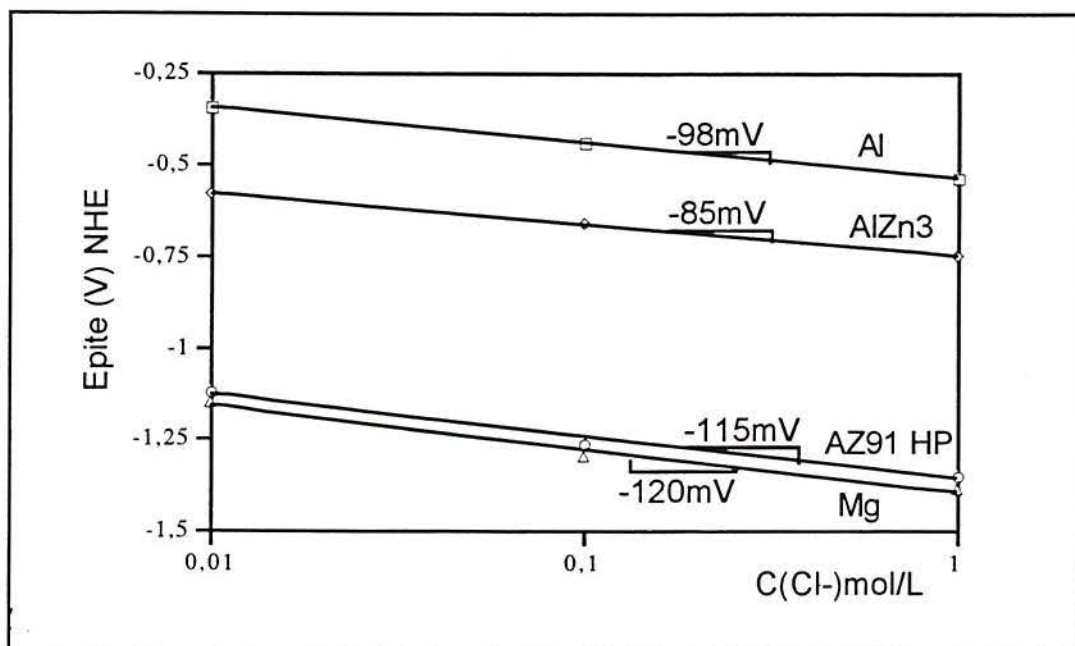


Figura 4.3: Comparação da influência da concentração de cloreto em diferentes metais e ligas em testes galvanostáticos, em  $i=1\text{mA/cm}^2$ .

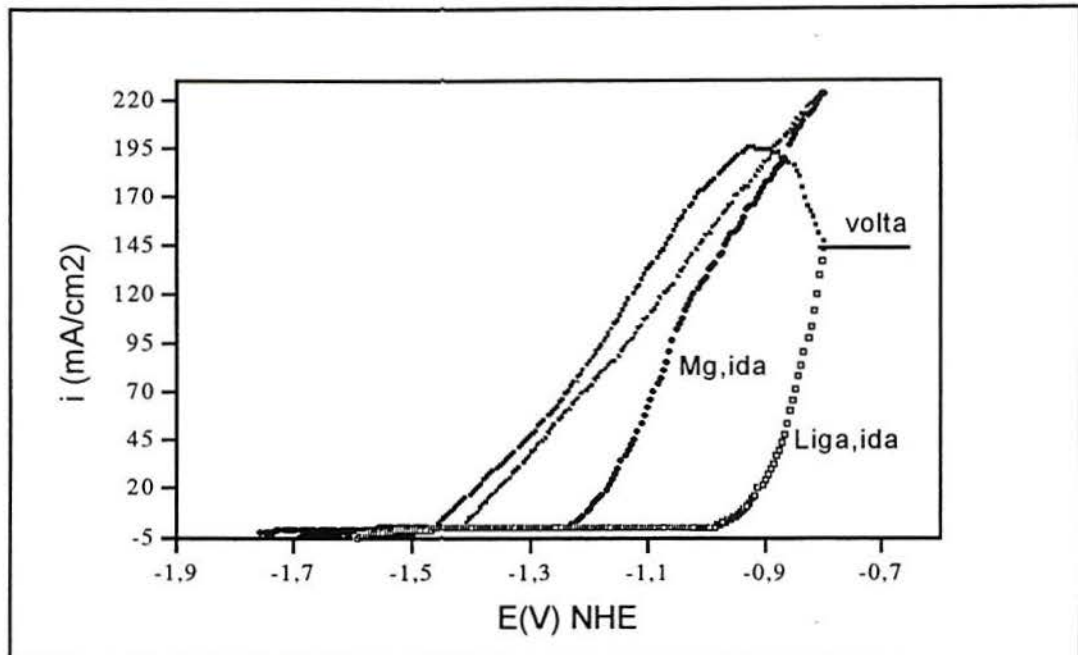


Figura 4.4: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmicas (ida, sentido de potenciais mais anódicos e volta, sentido de potenciais mais catódicos) em 1M NaCl para o Mg puro (Mg, ida) e a liga AZ91 HP (Liga, ida), sem  $O_2$ ,  $v=1\text{mV/s}$ .

#### 4.1.3 Influência do pH

Na Figura 4.5 estão plotadas as curvas dos testes galvanostáticos, em 1M de NaCl, variando-se o pH em 3, 6,5 e 12, aplicados na liga AZ91 HP polida. Os ajustes dos valores de pH foram feitos como descrito no item 3.3.1 e, para as curvas galvanostáticas foram aplicadas as correntes de 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5 e  $10\text{mA/cm}^2$ . Será observada a seguir a influência do pH sobre o potencial de pite "estacionário",  $E_{\text{pite}}$ .

A Figura 4.5 mostra que, com o aumento do pH os potenciais de pite tornam-se levemente mais anódicos e as curvas em pH 3, 6,5 e 12 apresentam uma inclinação, menor com o aumento do pH. Portanto, o  $E_{\text{pite}}$  torna-se mais catódico quanto menor o pH, tornando a liga mais suscetível ao ataque localizado.

A influência do pH no  $E_{\text{pite}}$  pode estar relacionada com a estabilidade do filme óxido protetor, assim como a influência do íon agressivo "Cl<sup>-</sup>" na formação deste filme. É sabido que o óxido de magnésio é termodinamicamente estável em soluções de alto pH (maior que 11), de acordo com o diagrama de Pourbaix. Assim, é compreensível que  $E_{\text{pite}}$  seja um pouco mais alto onde o óxido é termodinamicamente estável.

Observa-se, entre os valores de pH 3 e 12, um aumento do potencial de pite de cerca de 40mV.

O procedimento de "concentração corrigida" para a solução de NaCl não se faz necessário, aqui, pois a quantidade gasta de HCl para baixar de pH 6,5 para 3,0 foi de apenas 2 gotas para um volume de 250mL de NaCl.

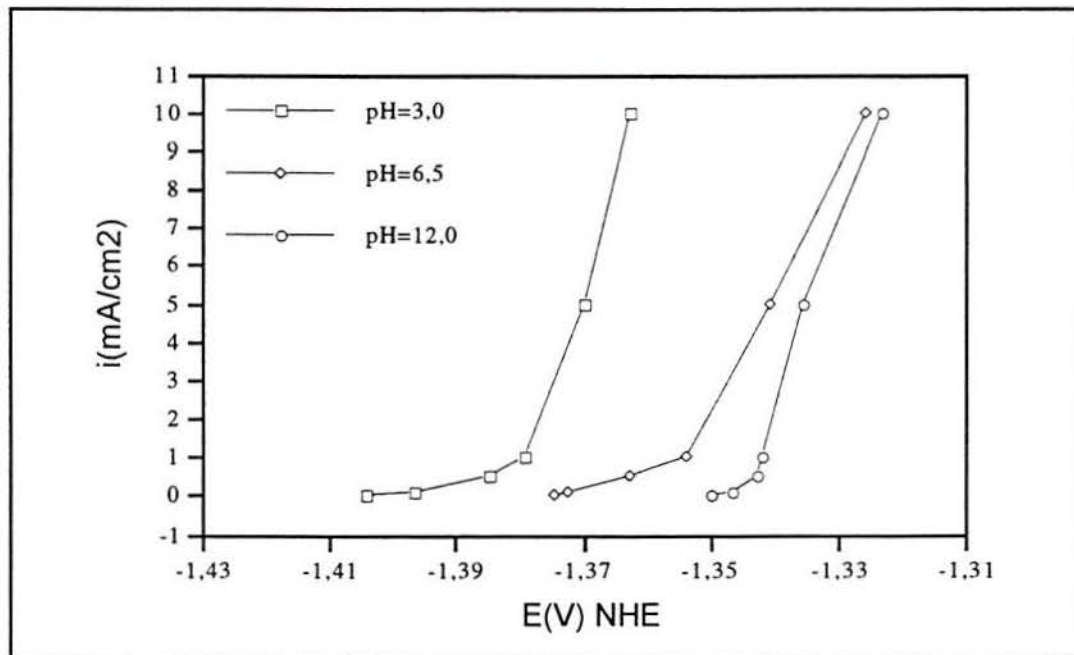


Figura 4.5: Comparação das curvas galvanostáticas para a solução aquosa de NaCl 1M, em diferentes valores de pH, para a liga AZ91 HP polida.

#### 4.1.4 Influência do acabamento superficial

Com este ensaio galvanostático, pode ser também observada a influência do processo efetuado para preparar a superfície do corpo de prova (lixamento), na liga AZ91 HP, nos mesmos valores de pH do item 4.1.3.

Na Figura 4.6 estão plotadas as curvas em 1M de NaCl para a situação de lixamento. Observa-se que, com o aumento do pH, o  $E_{\text{pite}}$  torna-se levemente mais anódico. Nota-se, também, que nas menores densidades de corrente os potenciais ficam muito mais negativos, o que indica uma corrosão por pite não estável, principalmente nas soluções diluídas e em baixo pH, mostrando talvez a concorrência de outro tipo de corrosão.

A comparação entre os potenciais de pite das amostras polidas e as lixadas nos mesmos valores de pH citados acima é mostrada através da Figura 4.7. Foram plotados os  $E_{\text{pite}}$  vs pH para os diferentes acabamentos superficiais (polida e lixada), retirados das curvas galvanostáticas (Figuras 4.5 e 4.6) na densidade de corrente de  $1\text{mA/cm}^2$ .

A influência do acabamento superficial observada foi que o  $E_{\text{pite}}$  da amostra lixada é levemente mais catódico (entre 5 e 10mV) do que o da amostra polida, o que mostra um efeito benéfico do acabamento superficial polido. Este melhor acabamento aumenta o  $E_{\text{pite}}$  levemente. Quanto mais baixo o pH, mais catódico será o  $E_{\text{pite}}$  da amostra lixada, quando comparada com a amostra polida.

Com isto, pode-se dizer que, dentre os fatores que desestabilizam o filme de óxido, conforme indicado por um leve abaixamento do  $E_{\text{pite}}$ , estão o baixo pH e a taxa de deformação na região superficial sob o óxido, ocasionada por um acabamento superficial mais grosseiro. Possivelmente, uma maior deformação do substrato produz um óxido com maior densidade de defeitos e portanto, mais suscetível à nucleação do pite.



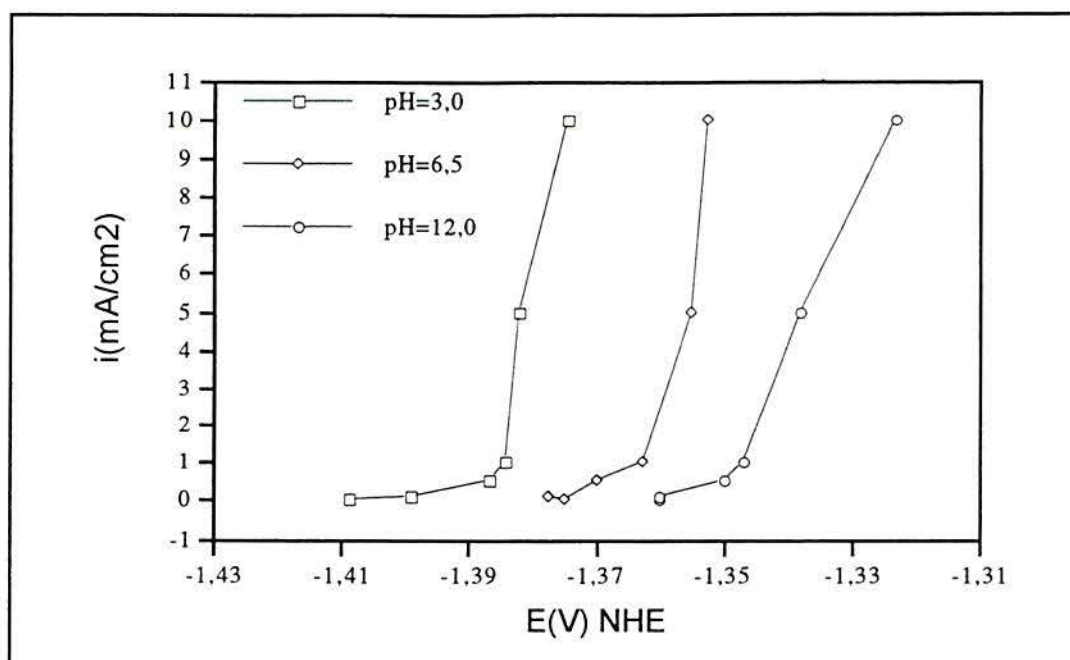


Figura 4.6: Comparação das curvas galvanostáticas para a solução aquosa de NaCl 1M, em diferentes valores de pH, para liga AZ91 HP lixada.

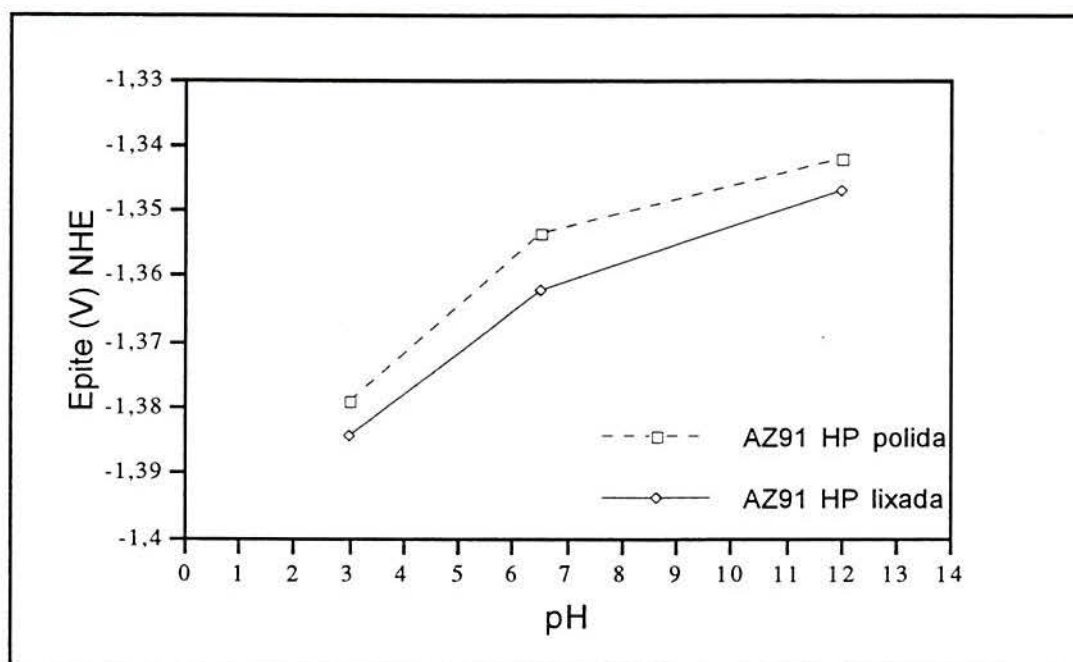


Figura 4.7: Comparação da influência do acabamento superficial em diferentes valores de pH, na  $i=1\text{mA/cm}^2$ , para liga AZ91 HP.

## 4.2 Ensaio na solução de borato

Nas Figuras 4.8 e 4.9 estão plotados os resultados dos ensaios galvanostáticos e potenciodinâmicos, respectivamente, realizados em solução de borato com valores de pH 8 e 12. Estes testes foram aplicados ao Mg puro e a liga, podendo então testar a resistência à corrosão localizada, para ambos os materiais.

Na Figura 4.8, estão os resultados experimentais galvanostáticos para a liga em solução de borato, pH 8 e 12, nas mesmas condições experimentais descritas no item 4.1.3. Verifica-se que os potenciais são muito mais anódicos à medida que o pH aumenta, devido à formação de um filme de óxido protetor, onde a queda do potencial deve se dar dentro do filme de óxido.

Para ambos os valores de pH, observou-se a ausência de corrosão localizada nesta solução de borato, bem como a presença de fissuras que mostram a presença do filme óxido. Em solução de borato, pH 8, a dissolução do magnésio ocorre em potenciais parecidos com a corrosão em soluções com cloreto, mostrando que o filme formado em pH 8 está ainda pouco protetor. Comprova-se, assim, que a resistência da liga à corrosão é maior em valores de pH mais altos e em soluções sem espécies agressivas.

Na Figura 4.9 estão plotadas as curvas potenciodinâmicas para o Mg puro e para a liga, em solução de borato pH=8, sem oxigênio e em 1mV/s, de acordo com o item 3.6.2. As observações feitas para a Figura 4.8 são também válidas aqui. A inclinação das curvas, tanto para o Mg puro quanto para a liga, é mais ou menos paralelas (ie, constante e similar). Isto, talvez, seja decorrente da curva ser determinada pela queda ôhmica dentro do filme óxido. Quando o filme crescer pouco durante a varredura, a reta na ida (sentido de potenciais mais anódicos) e na volta (sentido de potenciais mais catódicos) vai ficar praticamente igual, ( $R_{\text{filme}} \approx \text{constante}$ )  $\Rightarrow \Delta E = R_{\text{filme}} \cdot i$ .

Percebe-se, também, como no caso galvanostático, que o potencial tende a valores mais positivos para a liga do que para o Mg puro, evidenciando a tendência de formar um filme óxido mais protetor para a liga. Caracteriza-se,

assim, que a resistência da liga à corrosão é maior em pH mais alto e em soluções sem espécies agressivas do que o Mg puro.

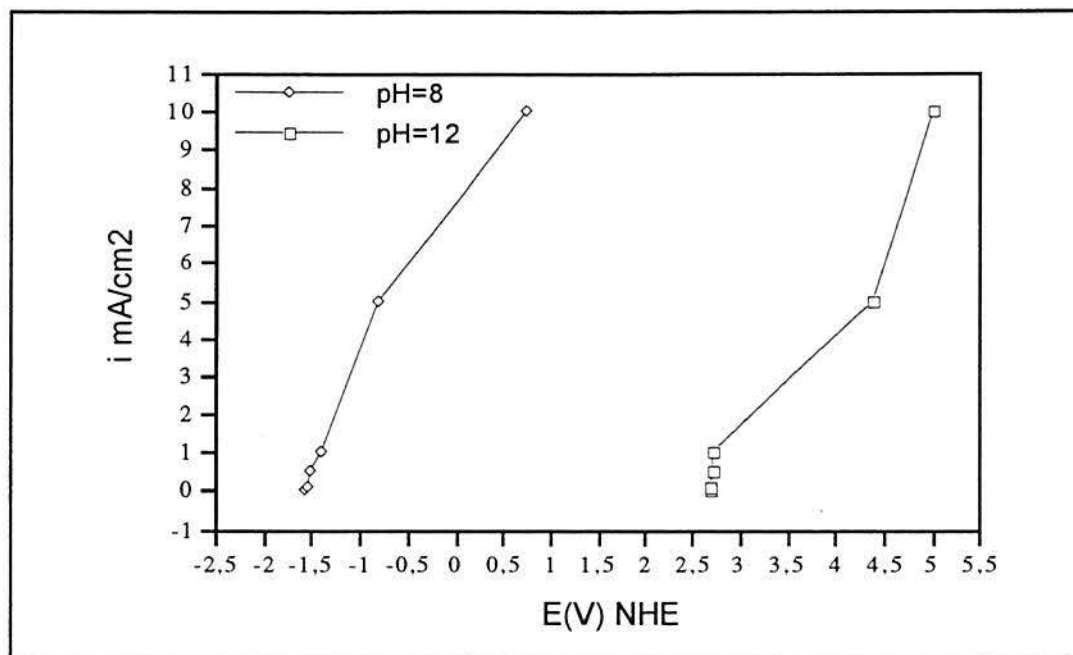


Figura 4.8: Curva galvanostática para a solução aquosa de borato, pH 8 e 12, para liga AZ91 HP, polida.

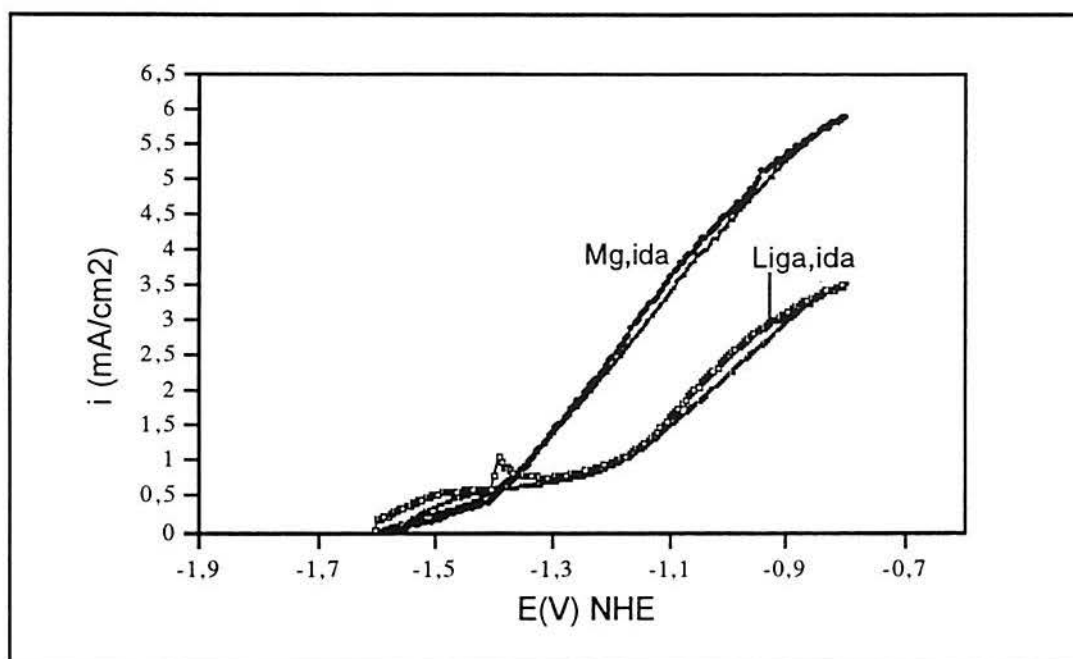
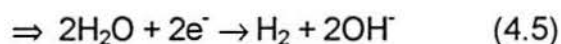
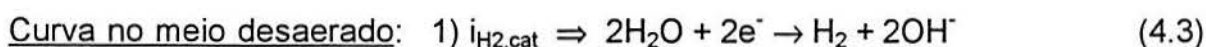


Figura 4.9: Comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmica (ida, sentido de potenciais mais anódicos e volta, sentido de potenciais mais catódicos) em borato, pH=8, para Mg puro (Mg, ida) e a liga AZ91 HP (Liga, ida), sem O<sub>2</sub>, v=1mV/s.

### 4.3 Polarização catódica em NaCl, na presença e ausência de O<sub>2</sub>

Os resultados dos ensaios potenciodinâmicos realizados em 1M NaCl, com e sem O<sub>2</sub>, estão plotados nas Figuras 4.10 e 4.11, com velocidade de varredura de 0,1mV/s, como descrito no item 3.6.2. Estes ensaios foram aplicados ao Mg puro e à liga AZ91 HP no sentido: E<sub>corr.</sub> (~ -1,4V) → -1,8V → E<sub>corr.</sub> para verificar-se a influência do O<sub>2</sub> nas curvas catódicas, isto é:



A influência do O<sub>2</sub> é verificada através da equação 4.6. A Tabela 4.1, a seguir, mostra este cálculo para as correntes das curvas potenciodinâmicas extrapoladas (com e sem O<sub>2</sub>) para o magnésio e a liga (Figuras 4.12 e 4.13) ao E<sub>corr.</sub>.

$$i_{O_2} = i_{com\ ar} - i_{sem\ ar} \quad (4.6)$$

Na Figura 4.10 estão plotadas as curvas aeradas e desaeradas, para o Mg puro. Observa-se que ocorre uma maior inclinação da curva para o caso com O<sub>2</sub>, o que evidencia uma diferença entre as densidades de corrente catódica ( $i_{com\ ar} - i_{sem\ ar}$ ) muito grande (4mA/cm<sup>2</sup> a -1,8V). Esta diferença é muito maior que a corrente de redução do O<sub>2</sub>, para a qual, no caso do controle por difusão numa solução levemente agitada, espera-se um valor no máximo em torno de -0,04mA/cm<sup>2</sup>. Por consequência deve-se assumir que esta diferença ocorra devido à maior velocidade na redução da H<sub>2</sub>O na solução com ar, talvez devido a uma influência nas propriedades do óxido pelos componentes do ar (O<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>).

Percebe-se, então, através das curvas citadas que o oxigênio influencia na redução da H<sub>2</sub>O, mas não de forma clara.

A Figura 4.11 mostra as curvas em solução aerada e desaerada para a liga AZ91 HP. A forma destas curvas quase não variou para ambos os casos; portanto, a diferença entre as densidades de corrente catódica não varia significativamente, para ambos os casos citados. Observa-se que a corrente na solução com ar é até levemente menor que a corrente na solução sem ar.

Comparando-se as Figuras 4.10 e 4.11, pode-se afirmar que as correntes catódicas na liga são maiores do que no Mg puro. Por outro lado, a influência do  $O_2$ , nas curvas aeradas quando comparada com as desaeradas não é clara, tanto no caso do Mg puro quanto no caso da liga. Aparentemente a influência do  $O_2$  na liga é menor do que no Mg puro.

Como estes testes iniciam no potencial de corrosão o qual é praticamente igual ao potencial de pite nas soluções contendo cloreto, a presença de pites pré-existentes pode ter uma influência nos testes potenciodinâmicos. No caso do Mg puro, a observação no Microscópio Eletrônico de Varredura mostrou defeitos no filme superficial. Estes defeitos estão evidenciados nas micrografias (Figuras 4.23 e 4.25). A presença do óxido de magnésio e do metal (Mg) foi identificada pela análise por EDS nas áreas 1 e 2, respectivamente, na Figura 4.25. No caso da liga, a presença de pites pré-existentes também é verificada pelas micrografias (Figuras 4.26 e 4.27), onde vemos a formação do óxido e do pite.

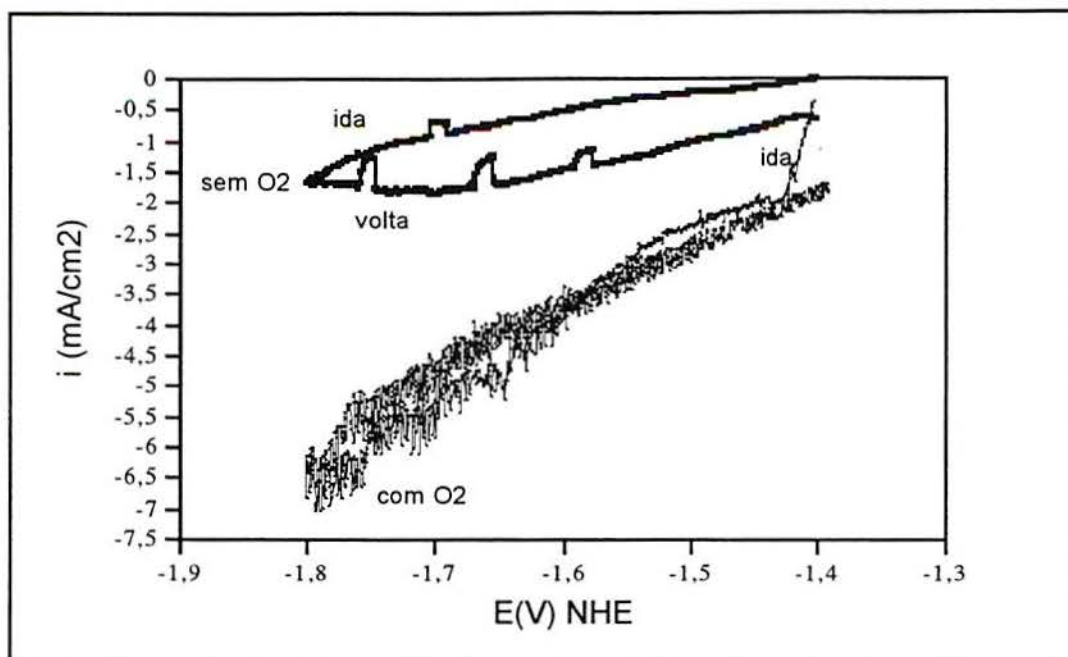


Figura 4.10: Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica (ida, sentido de potenciais mais catódicos e volta, sentido de potenciais anódicos) em 1M NaCl aerada e desaerada para o Mg puro,  $v=0,1\text{mV/s}$ .

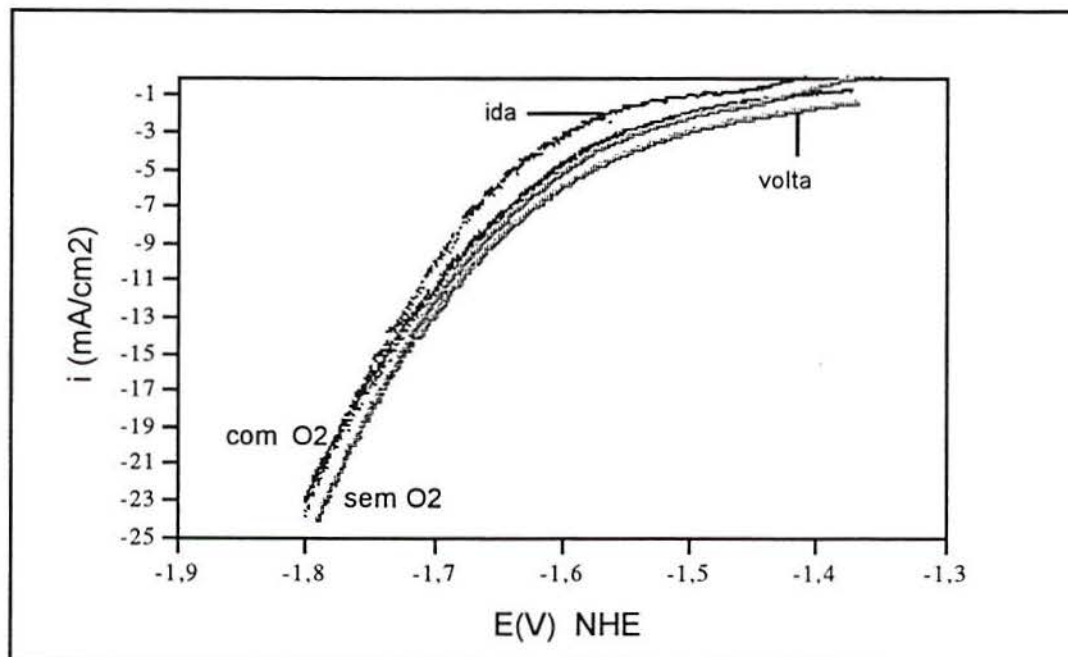


Figura 4.11: Comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmica (ida, sentido de potenciais mais catódicos e volta, sentido de potenciais anódicos) em 1M NaCl aerada e desaerada para a liga AZ91 HP,  $v=0,1\text{mV/s}$ .

Analisando-se as curvas potenciodinâmicas em um menor intervalo de densidade de corrente (de 0 a  $-4\text{mA/cm}^2$ ), pode-se mais claramente evidenciar a influência do  $\text{O}_2$  (Figuras 4.12 e 4.13). De acordo com as equações já citadas (4.3, 4.4 e 4.5), pode-se obter a influência do  $\text{O}_2$  através da equação 4.6. Portanto, subtraindo-se as reações (1) e (2), tem-se o cálculo da  $i_{\text{O}_2, \text{cat}}$  para ambos os metais através da extrapolação das curvas ao  $E_{\text{corr}}$ . Estes valores estão evidenciados na Tabela 4.1 a seguir, onde se vê que para o Mg puro, a subtração das reações ((2) - (1)) é  $-0,934\text{mA/cm}^2$  e para a liga AZ91 é  $0,433\text{mA/cm}^2$ .

**Tabela 4.1:** Resultados do  $i_{\text{H}_2, \text{cat}}$  e  $i_{\text{O}_2, \text{cat}}$  lidos pela extrapolação das curvas potenciodinâmicas catódicas (no sentido de volta, potenciais mais anódicos).

Eletrólito		Metal			
		Mg puro		Liga AZ91 HP	
		$-i_{\text{corr.}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{\text{corr}}$ (V)	$-i_{\text{corr.}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{\text{corr}}$ (V)
1) Sem $\text{O}_2$ $i_{\text{H}_2, \text{cat}}$	Sem $\text{O}_2$	-0,133	-1,276	-0,733	-1,215
2) Com $\text{O}_2$ $i_{\text{H}_2, \text{cat}} + i_{\text{O}_2, \text{cat}}$	Com $\text{O}_2$	-1,067	-1,165	-0,30	-1,250
(2) - (1) $i_{\text{O}_2, \text{cat}}$	-----	-0,934	-----	(0,433)	-----

Foi feito uma tentativa de determinar a corrente de corrosão ( $i_{\text{corr.}}$ ) para o Mg puro e para a liga nas soluções com e sem  $\text{O}_2$ , através da extrapolação da curva catódica (volta, sentido de potenciais mais anódicos) ao potencial de corrosão ( $E_{\text{corr.}}$ ). Os resultados estão resumidos na tabela 4.1, acima.

Como já foi dito, observando-se a Figura 4.10 percebe-se, para o caso do Mg puro, que a diferença entre as densidades de corrente catódica ( $i_{\text{com ar}} - i_{\text{sem ar}}$ ) é grande ( $4\text{mA/cm}^2$  a  $-1,8\text{V}$ ). E por meio da Tabela 4.1, verifica-se que a  $i_{\text{O}_2}$  é maior do que a  $i_{\text{Limite}}$  de difusão do  $\text{O}_2$  ( $-0,04\text{mA/cm}^2$ , tabela 4.6), o que não deveria acontecer. Assim, o  $\text{O}_2$  tem maior influência na redução do hidrogênio, isto é, a presença de  $\text{O}_2$  aumenta a taxa de redução do hidrogênio; ou, talvez, a curva sem  $\text{O}_2$  mostre transientes anódicos e, portanto, indicação para a sobreposição de uma corrente anódica.

Através da Tabela 4.1 observa-se que, para a liga, a corrente sem  $\text{O}_2$  é maior do que a corrente com  $\text{O}_2$ . Assim, a presença de  $\text{O}_2$  tem influência na redução de hidrogênio, talvez, na formação de óxido ou hidróxido de baixa condutividade eletrônica, que bloqueia as reações.

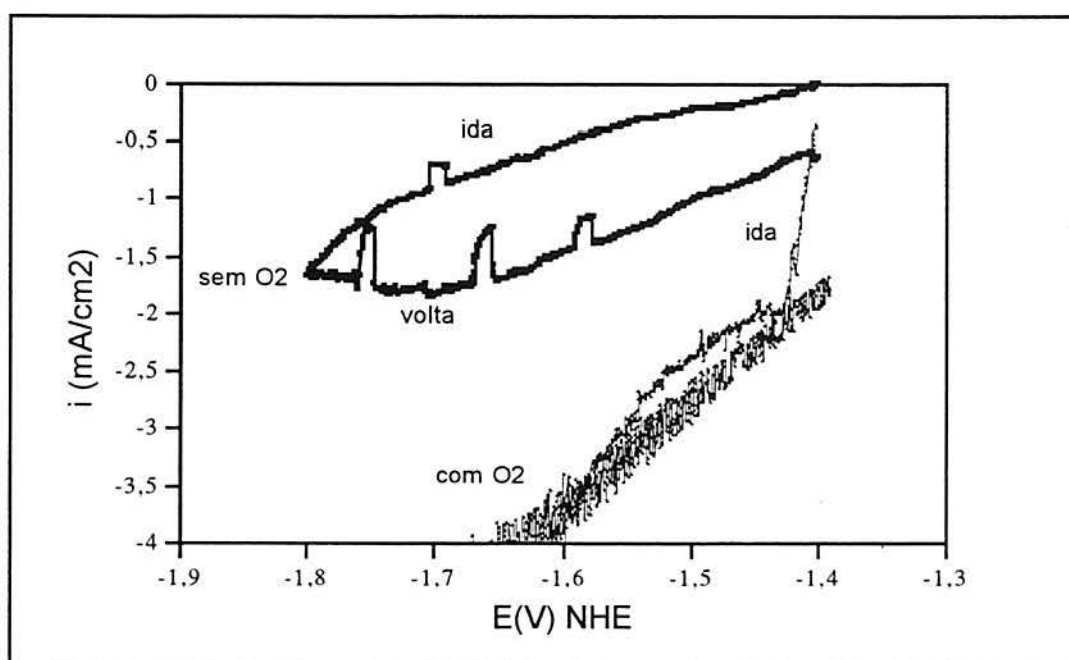


Figura 4.12: Comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmicas (volta, sentido de potenciais mais anódicos) em 1M NaCl aerada e desaerada para o Mg puro,  $v=0,1\text{mV/s}$ , em densidades de corrente entre 0 e  $-4\text{mA/cm}^2$ .



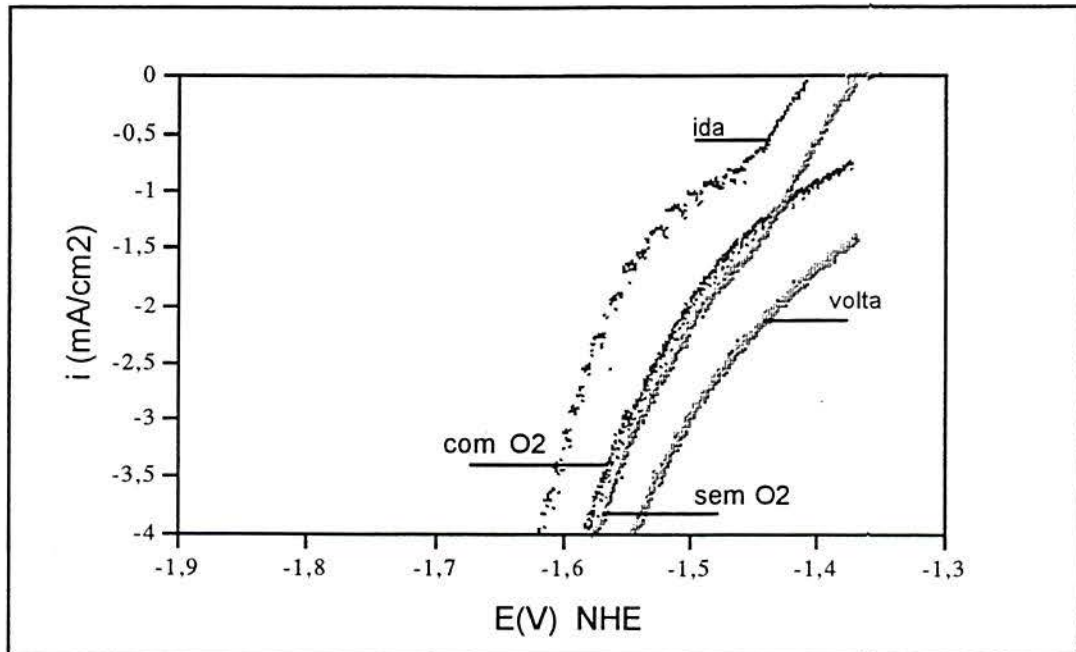


Figura 4.13: Comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmicas (volta, sentido de potenciais mais anódicos) em 1M NaCl aerada e desaerada para a liga AZ91 HP,  $v=0,1\text{mV/s}$ , em densidades de corrente entre 0 e  $-4\text{mA/cm}^2$ .

#### 4.4 Ensaios volumétricos: determinação da corrente parcial de redução de hidrogênio, $i_{\text{H}_2}$

A análise dos dados volumétricos extraídos através de ensaios galvanostáticos, no potencial de corrosão e sob polarização anódica, foram realizados em soluções de NaCl e de borato a  $\text{pH}=8$ . A finalidade foi analisar o comportamento da corrente de redução de hidrogênio ( $i_{\text{H}_2}$ ), nestas soluções, aplicada ao Mg puro e à liga AZ91 HP.

##### 4.4.1 Determinação dos parâmetros necessários para o cálculo da $i_{\text{H}_2}$

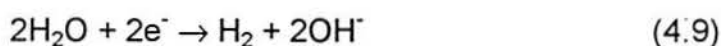
Para o cálculo da densidade de corrente de redução de hidrogênio ( $i_{\text{H}_2}$ ), foram feitas algumas considerações e montadas equações conforme o sistema executado experimentalmente.

1º) Cálculo da densidade de corrente volumétrica de hidrogênio,  $i_{Vol, H_2}$ :

As reações parciais que ocorrem dentro do pite, durante a corrosão localizada do magnésio, são:



Como o potencial de pite é muito negativo, a redução de hidrogênio é também a principal reação catódica na superfície, ou seja, fora dos pites.



Assim, o hidrogênio liberado durante a reação do Mg em soluções contendo íons cloreto é a soma das reações (4.8) e (4.9). As considerações necessárias para este cálculo estão descritas abaixo:

Volume molar do  $H_2$ :  $V_{mol} = 22,4L = 22400mL$

Elétrons trocados na reação:  $Z = 2$

Constante de Faraday:  $F = 96\,487C/mol\ e^- \cong 10^5$

Pela lei de Faraday, temos:  $i = ZF \frac{dn}{dt}$  (1)

Sendo:  $n = \frac{V}{V_{mol}} \Rightarrow$  obtém-se então:  $i_{Vol, H_2} = -\frac{ZF}{V_{mol}} \frac{(\Delta V)}{(\Delta t)}$  (1a)

Onde:  $\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta V}{\Delta t} \Rightarrow$  valores lidos nos gráficos volumétricos.

$n \Rightarrow$  é o nº de mols de  $H_2$  formados.

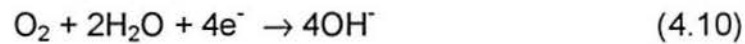
- Então, substituindo-se os valores:

$$i_{Vol, H_2} = -8,6149 \text{ A.s/mL} \cdot \frac{(\Delta V, \text{ mL/cm}^2)}{(\Delta t, \text{ s})} \quad [A/cm^2] \quad (2)$$

Os resultados do cálculo, de acordo com a equação (2), estão em anexo (Tabelas 4.2 a 4.5).

Deve-se levar em conta, também, que a reação de redução de oxigênio é uma reação possível de acontecer, sendo que as correntes parciais podem ser escritas, conforme o sistema experimental descrito no item 3.6.3, da seguinte forma:

2º) Estimando-se  $i_{\text{limite},\text{O}_2}$  para uma solução saturada de ar levemente agitada, segundo a reação abaixo:



$$i_{\text{L},\text{O}_2} = - \frac{ZFD_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2}}{d_{\text{Nernst}}} \quad (3)$$

Onde, para a camada limite de difusão na solução levemente agitada pelo desprendimento de  $\text{H}_2$ , estima-se que  $d_{\text{Nernst}} = 250\mu\text{m}$ . A  $C_{\text{O}_2} = 8\text{ppm} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$  e  $D_{\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [54].

$$\text{Obtém-se então: } i_{\text{L},\text{O}_2} = - 40\mu\text{A/cm}^2 = - 0,04\text{mA/cm}^2 \quad (3a)$$

3º) Cálculo da densidade de corrente total,  $j$  :

$$j = i_{\text{Mg}} + (i_{\text{H}_2, \text{pit}} + i_{\text{H}_2, \text{fora pit}} + i_{\text{O}_2}) \quad (4)$$

Entende-se como corrente total,  $j$ , a densidade de corrente anódica aplicada nos testes volumétricos. Portanto  $j$  é igual a densidade de corrente de dissolução do Mg nesta corrente aplicada mais a densidade de corrente de redução do hidrogênio dentro dos pites, nesta mesma corrente aplicada, mais a densidade de corrente de redução do hidrogênio fora dos pites mais a densidade de corrente de redução de oxigênio.

4º) Existe uma relação linear constante entre  $i_{Mg}$  e  $i_{H_2, pit}$ . Então, supõe-se que a razão entre a corrente catódica de redução de hidrogênio e a corrente anódica de dissolução do magnésio, dentro dos pites, seja constante. E está exemplificada pela equação (5), abaixo.

$$i_{H_2, pit} = -K \cdot i_{Mg} \quad (5)$$

Uma relação deste tipo foi encontrada para a corrosão por pite do alumínio [55] e para uma liga AZ63 (5,6%Al e 2,9%Zn, %wt) em baixas correntes aplicadas [7].

5º) Para os testes volumétricos, o volume total de  $H_2$  medido é igual a relação abaixo:

$$i_{Vol, H_2} = i_{H_2, pit} + i_{H_2, fora pit} \quad (6)$$

6º) Rearranjando a equação (4), para isolar  $i_{Mg}$

$$i_{Mg} = i - (i_{H_2, pit} + i_{H_2, fora pit} + i_{O_2}) \quad (7)$$

7º) Substituindo a equação (6) na equação (7):

$$i_{Mg} = i - (i_{Vol, H_2} + i_{O_2}) \quad (8)$$

$$i_{Mg} = i - i_{Vol, H_2} - i_{O_2} \quad (8a)$$

8º) Substituindo a equação (5) na equação (7):

$$i_{Mg} = i - (-K \cdot i_{Mg} + i_{H_2, fora pit} + i_{O_2}) \quad (9)$$

Isolando  $i_{H_2, fora pit}$ :

$$i_{H_2, fora pit} = i - i_{Mg} \cdot (1-K) - i_{O_2} \quad (9a)$$

9º) Substituindo a equação (8a) na equação (9a):

$$\dot{i}_{H2,fora\ pit} = \dot{i} - (\dot{i} - \dot{i}_{Vol, H2} - \dot{i}_{b2}) \cdot (1-K) - \dot{i}_{b2} \quad (10)$$

$$\dot{i}_{H2,fora\ pit} = \dot{i}_{Vol, H2} + K \cdot (\dot{i} - \dot{i}_{Vol, H2} - \dot{i}_{b2}) \quad (10a)$$

10º) Para duas situações com diferentes correntes aplicadas,  $\dot{i}_1$  e  $\dot{i}_2$ :  $\dot{i}_{H2,fora\ pit}$  é assumido constante e igualando-os para os dois casos, temos a equação (11) sob a forma genérica:

$$\dot{i}_{Vol, H2,1} + K \cdot (\dot{i}_1 - \dot{i}_{Vol, H2,1} - \dot{i}_{b2}) = \dot{i}_{Vol, H2,2} + K \cdot (\dot{i}_2 - \dot{i}_{Vol, H2,2} - \dot{i}_{b2})$$

$$K = \frac{1}{1 - \left( \frac{\Delta \dot{i}}{\Delta \dot{i}_{Vol, H2}} \right)} \quad (11)$$

Os resultados dos cálculos, de acordo com as equações acima, estão nas Tabelas 4.6 e 4.7 a seguir.

#### 4.4.2 Ensaio no potencial de corrosão

Os ensaios volumétricos galvanostáticos no potencial de corrosão e em soluções de cloreto e de borato, conforme as condições citadas no item 3.6.3, estão plotados na Figura 4.14 para o Mg puro e a liga. Observa-se, através das curvas que a taxa de desprendimento de hidrogênio e, portanto, a corrente de redução de hidrogênio ( $i_{H_2}$ ) é mais alta no Mg puro do que na liga para a solução de cloreto. No caso da solução de borato isto não se verifica, apresentando um comportamento contrário, ou seja, a corrente de redução de hidrogênio é mais alta para a liga do que para o Mg puro. Talvez, porque o filme óxido formado neste pH 8 seja ainda pouco protetor.

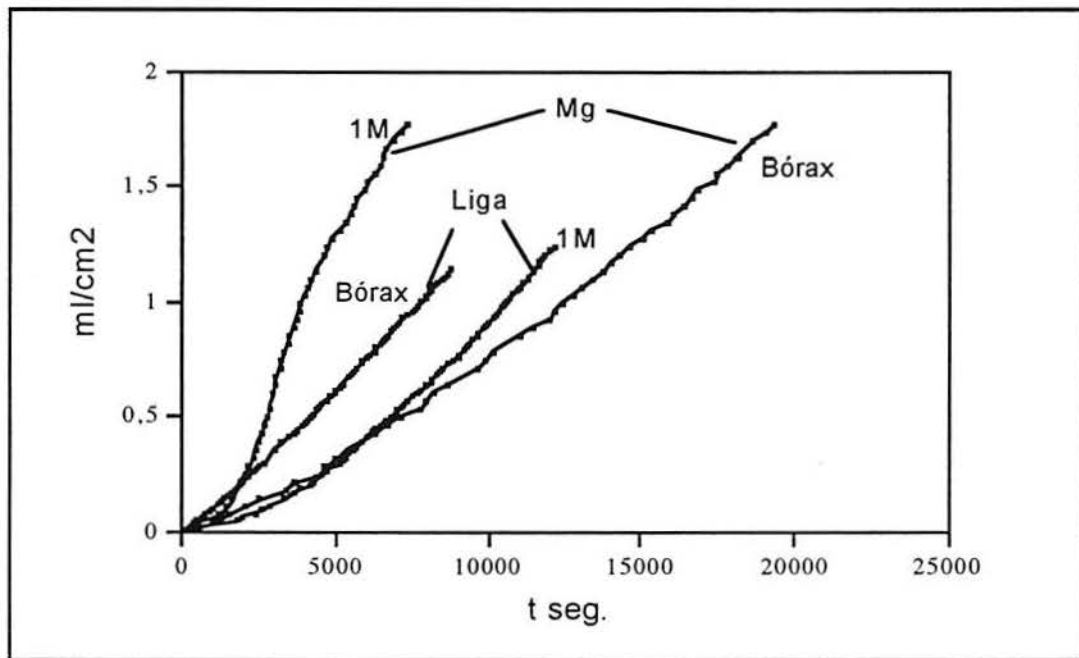


Figura 4.14: Comparação entre as curvas volumétricas em 1M NaCl e de borato pH=8, no potencial de corrosão (PC), para o Mg puro (Mg) e a liga AZ91 HP.

#### 4.4.3 Ensaios sob polarização galvanostática anódica

Foram realizados testes volumétricos galvanostáticos nas densidades de corrente de:  $1\text{mA/cm}^2$  para diferentes concentrações de cloreto (0,01M e 1M) e  $2\text{mA/cm}^2$  para 1M de NaCl, tanto para o Mg puro quanto para a liga, de acordo com o item 3.6.3. As curvas estão plotadas nas Figuras 4.15 e 4.16.

A Figura 4.15 mostra a comparação das curvas galvanostáticas em 1M e 0,01M de NaCl na  $i=1\text{mA/cm}^2$ , para o Mg puro e para a liga. Percebe-se que a corrente de redução do hidrogênio é mais alta para o Mg puro do que para a liga, nas diferentes concentrações de cloreto. E a corrente em 1M NaCl é maior do que em 0,01M NaCl para ambos os materiais.

A Figura 4.16 mostra a comparação das curvas nas densidades de corrente de  $1\text{mA/cm}^2$  e  $2\text{mA/cm}^2$ , em 1M NaCl, para ambos os materiais. Verifica-se, através das curvas, que a corrente de redução de hidrogênio aumenta com o aumento da polarização anódica ( $2\text{mA/cm}^2$ ). Isto se dá porque a redução de hidrogênio está associada à reação anódica dentro dos pites, sendo citada na literatura como “efeito da diferença negativa” (EDN).

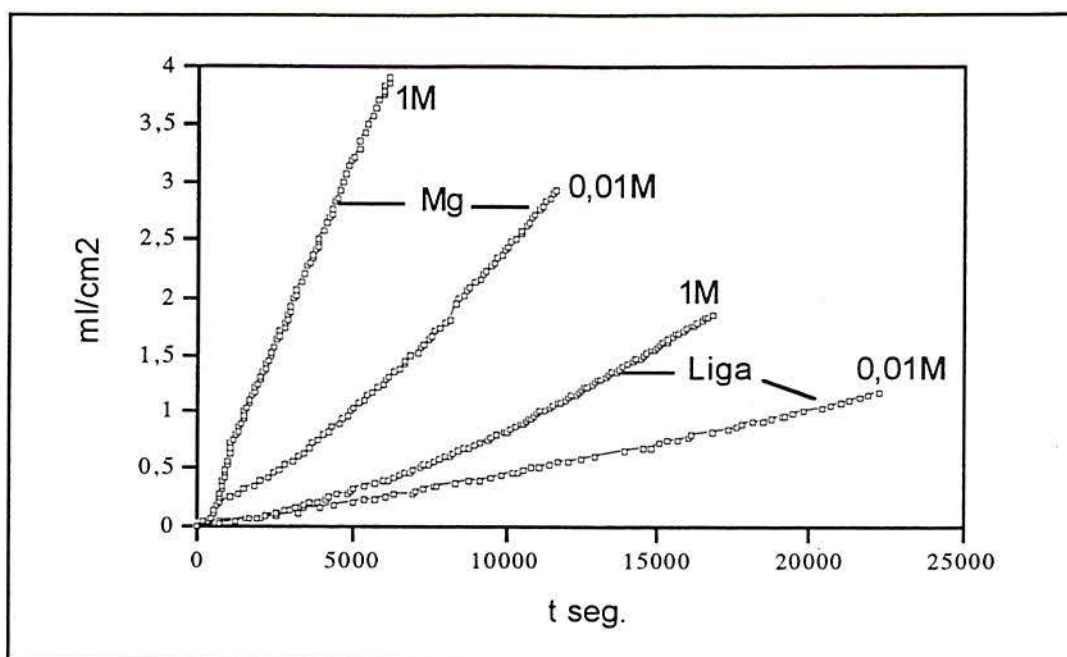


Figura 4.15: Comparação entre as curvas volumétricas para 1M e 0,01M NaCl, para o Mg puro e para a liga AZ91 HP, sob polarização anódica com densidade de corrente aplicada de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ .

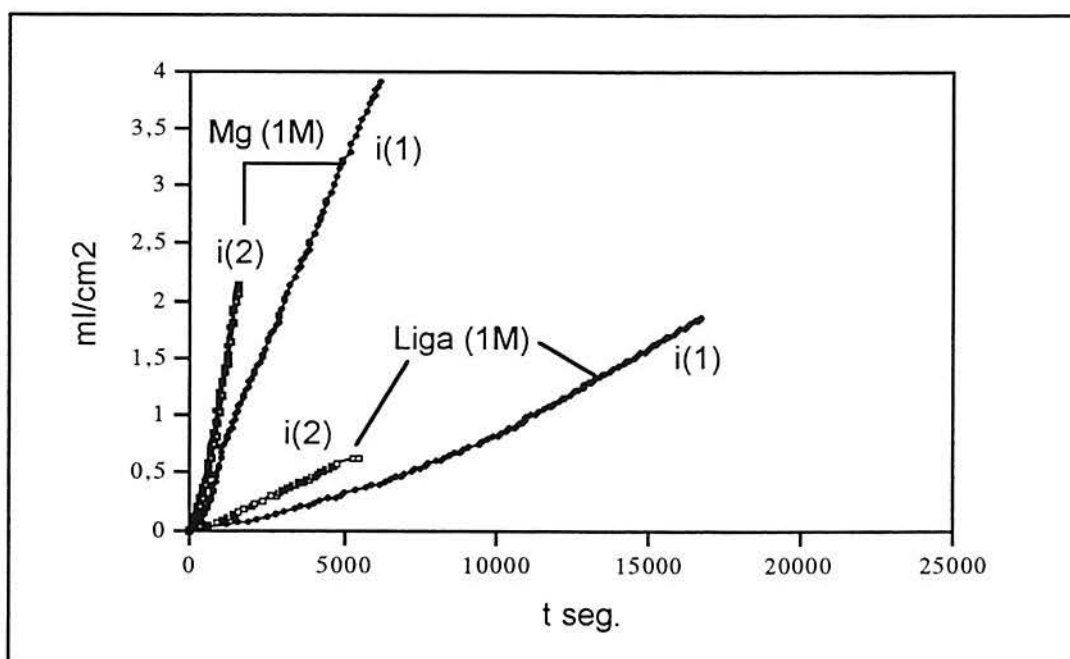


Figura 4.16: Comparação entre as curvas volumétricas para 1M NaCl, para o Mg puro e para a liga AZ91 HP nas densidades de corrente aplicada de 1 e  $2\text{mA}/\text{cm}^2$ .



Através das Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, podem-se determinar, a partir dos dados volumétricos, as correntes de redução de hidrogênio e a constante “K”, que são mostradas nas Tabela 4.6 e 4.7 para as correntes de  $i=0\text{mA/cm}^2$ ,  $i=1\text{mA/cm}^2$  e  $i=2\text{mA/cm}^2$ . A Tabela 4.6 também mostra os resultados dos mesmos cálculos para a corrente de  $i=0,5\text{mA/cm}^2$  somente para o Mg puro. Considerou-se aqui, que a razão entre a corrente catódica de redução de hidrogênio e a corrente anódica de dissolução do magnésio dentro dos pites permanece aproximadamente constante, independente dos parâmetros dos testes, como foi anteriormente proposto para o alumínio por Kaesche [55], de acordo com a equação 4.11.

$$\frac{(i_{\text{H}_2, \text{pit}}^{\text{Pol}})_{\text{cat}}}{(i_{\text{Mg}}^{\text{Pol}})_{\text{anod}}} = K \quad (4.11) \text{ para Mg puro e a liga AZ91 HP}$$

Os valores encontrados nas curvas são referentes a uma variação de volume  $\Delta V=1\text{mL/cm}^2$ , na qual foi traçada uma reta horizontal (1) que corta a curva de desprendimento de hidrogênio para cada caso considerado. Traçou-se a melhor tangente (2) sobre esta curva e, da intersecção destas duas retas (1 e 2) e da intersecção de (2) com o eixo “tempo”, retira-se os valores de  $\Delta t$ . Substituindo-se estes valores na equação (2), obtém-se a corrente volumétrica de hidrogênio  $i_{\text{Vol. H}_2}$ .

**Tabela 4.6:** Resultados dos cálculos da  $i_{H_2}$  para a solução 1M NaCl.

Metal	$i_{Vol, H_2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{Mg}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{H_2, pit}$ (mA/cm <sup>2</sup> )		K		$i_{O_2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{H_2, fora pit}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	
	( $i_{H_2, pit} + i_{H_2, forapit}$ )	( $i - i_{Vol, H_2} - i_{O_2}$ )	(- K x $i_{Mg}$ )		$1 - \left( \frac{\Delta i}{\Delta i_{VolH_2}} \right)$		(arbitrado)	( $i_{Vol, H_2} - i_{H_2, pit}$ )	
Mg Ecorr.	-2,067	2,11	-2,03	-2,03	—	—	-0,04	-0,037	-0,037
Mg i=0,5mA/cm <sup>2</sup>	-13,95	14,50	-13,92	-13,92 -15,37	0,96	0,96		-0,030	-0,030 1,42
Mg i=1mA/cm <sup>2</sup>	-5,16	6,20	-4,71	-6,57 -5,52	0,76	1,06		-0,45	1,41 0,36
Mg i=2mA/cm <sup>2</sup>	-13,25	15,29	-12,99	-13,61	0,85	0,89		-0,26	0,36
Liga Ecorr.	-1,17	1,21	-0,15	-0,15				-1,02	-1,02
Liga i=1mA/cm <sup>2</sup>	-1,31	2,35	-0,28	-0,28 +0,33	0,12	0,12		-1,03	-1,03 -1,64
Liga i=2mA/cm <sup>2</sup>	-1,19	3,23	-0,032	-0,45	0,010	-0,14		-1,16	-0,74

**Tabela 4.7:** Resultados dos cálculos da  $i_{H_2}$  para a solução 0,01M NaCl.

Metal	$i_{Vol, H_2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{Mg}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{H_2, pit}$ (mA/cm <sup>2</sup> )		K		$i_{O_2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{H_2, fora pit}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	
	( $i_{H_2, pit} + i_{H_2, forapit}$ )	( $i - i_{Vol, H_2} - i_{O_2}$ )	(- K x $i_{Mg}$ )		$1 - \left( \frac{\Delta i}{\Delta i_{VolH_2}} \right)$		(arbitrado)	( $i_{Vol, H_2} - i_{H_2, pit}$ )	
Mg Ecorr.	-1,21	1,25	-0,70	-0,70	—	—	-0,04	-0,51	-0,51
Mg i=1mA/cm <sup>2</sup>	-2,50	3,54	-1,98	-1,98	0,56	0,56		-0,52	-0,52

A Tabela 4.6, acima, mostra a análise dos dados volumétricos na concentração de 1M NaCl. Como a corrente de redução de hidrogênio é muito mais alta do que a corrente de redução do O<sub>2</sub>, a influência desta corrente de redução de O<sub>2</sub> a qual não é conhecida com exatidão, no cálculo do fator “K” fica tolerável. Verifica-se que a corrente de corrosão do magnésio é mais alta para o Mg puro do que para a liga. Da mesma forma, analisando-se a tabela para o caso de polarização anódica, verifica-se que a corrente parcial anódica aumenta mais para o Mg puro do que para a liga, devido a sua relação com a constante “K” (eq. 4.11). Pode-se relacionar esta constante “K” com a melhoria da resistência à corrosão. Pois, quanto maior o valor de “K” maior será os valores da corrente de redução de H<sub>2</sub> dentro do pite ( $i_{H_2, \text{pite}}$ ) e, mais suscetível à corrosão estará o magnésio. Como os valores de “K” são maiores para o Mg puro do que para a liga maiores serão os valores de  $i_{H_2, \text{pite}}$  e o Mg puro será mais suscetível à corrosão do que a liga. Para a concentração de 1M NaCl na  $i=1\text{mA/cm}^2$ , a constante “K” é 0,76 para o Mg puro e 0,12 para a liga. Para  $i=2\text{mA/cm}^2$ , “K” é 0,85 para o Mg puro e 0,010 para a liga, e para  $i=0,5\text{mA/cm}^2$  é 0,96 para Mg puro.

O comportamento do Mg puro determinado em  $i=0,5\text{mA/cm}^2$  se dispersa no que se refere à corrente de redução de hidrogênio ( $i_{H_2}$ ) aumentar com o aumento da polarização anódica ( $i$ ) pois, o maior valor da  $i_{H_2}$  está na menor densidade de corrente ( $0,5\text{mA/cm}^2$ ).

Na literatura os valores encontrados por Tunold *et.al.*[7] para o fator “K”, tanto para Mg puro quanto para a liga AZ63 (5,6% Al e 2,9% Zn, %wt), respectivamente (em 1000ppm de NaCl, aproximadamente 0,01M), foram 0,55 e 0,46. A “ $i_{H_2}$ ” para a corrente aplicada de  $1\text{mA/cm}^2$  foi de  $0,67\text{mA/cm}^2$  para o Mg puro e  $0,5\text{mA/cm}^2$  para a liga AZ63 e, para a  $i=2\text{mA/cm}^2$  foi de  $1,4\text{mA/cm}^2$  e  $1\text{mA/cm}^2$  para o Mg puro e a liga.

Pode-se dizer, então, que a corrosão por pite causa mais danos ao Mg puro do que à liga AZ91 HP. A medida destes dados volumétricos mostrou que a corrosão do Mg puro aumenta significativamente, em função da corrente catódica dentro dos pites ser alta. Para uma polarização de  $1\text{mA/cm}^2$ , 76% da carga positiva são compensados pela reação catódica associada à dissolução do

magnésio dentro dos pites ( $i_{H_2,pit}=0,76.i_{Mg,pit}$ ). No caso da liga, apenas 12% da carga positiva são compensados pela redução do hidrogênio dentro dos pites ( $i_{H_2,pit}=0,12.i_{Mg,pit}$ ). Os valores encontrados por Kaesche [55], para a constante "K" do Al e ligas de Al é de 0,11 a 0,17, respectivamente. Esta faixa evidencia, talvez, uma influência do Al contido na liga AZ91 HP, pois o seu fator K está em torno de 0,12 (ou menos), portanto dentro da mesma faixa do "K" para o Al e ligas, no que diz respeito à resistência à corrosão.

A Tabela 4.7 mostra a análise na concentração de 0,01M NaCl na  $i=1mA/cm^2$ . A corrente de corrosão do Mg puro é mais alta na maior concentração de cloreto. No caso de polarização anódica, este efeito também é verificado, isto é, a corrente parcial anódica para o Mg puro é muito maior para a mais alta concentração de cloreto. Observa-se ainda que uma boa correlação foi encontrada para a constante K (0,56 e 0,55) com os dados de Tunold *et al*[7] para o Mg puro em 0,01M NaCl.

#### 4.5 Morfologia do ataque localizado (pite) e da revelação de fase

##### 4.5.1 Microestrutura da liga AZ91 HP

O resultado do teste padrão de microataque da liga para a revelação de fase permitirá a visualização das fases presentes na liga AZ91 HP, reveladas através de solução 120 (ASTM E407), conforme citado no item 3.6.4. Estas fases estão exemplificadas na Figura 4.17, a seguir. Baseado no diagrama Mg-Al (Fig. 2.3), uma vez que a quantidade de Al para a liga AZ91 HP está entre 8 e 9,5%, supõe-se que este aspecto lamelar seja devido a esta liga ser fundida e não ter sido submetida a nenhum tratamento térmico e, também, os corpos de prova provenientes do corte de uma "fatia" (em uma região do lingote) terem uma maior quantidade de Al do que em outra região escolhida (para o corte). Ou ainda, devido a difusão lenta da fase  $\alpha$  durante o processo de solidificação. Resultando em uma liga mais homogênea e justificando-se, assim, o uso deste diagrama.

Nesta morfologia tem-se uma liga de duas fases na qual a matriz é uma solução sólida  $\alpha$ -MgAlZn. Se observa uma matriz dendrítica de  $\alpha$ , fase rica em Mg, circundada por um eutético lamelar de  $\alpha$ - $\beta$ , sendo  $\alpha$  a fase mais clara e  $\beta$  a fase mais escura (as lamelas). Esta fase  $\beta$  é citada na literatura [28, 29] como composto intermetálico  $\beta$ (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>). As “ilhas” que se formam é devido à precipitação maior de Al e Zn, durante o processo de resfriamento, confirmada por meio da análise por EDS e Linescan (mapeamento), Figura 4.17.

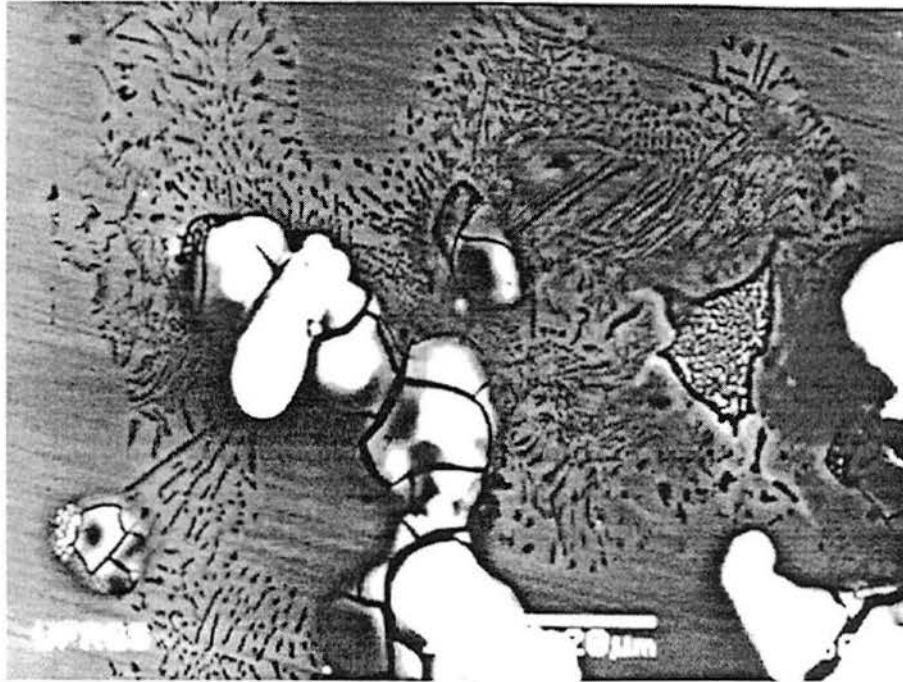


Figura 4.17: Micrografia da liga AZ91 HP após o teste para revelação de fase  $t_{\text{exposição}}=10\text{s}$ . ( MEV x950, 20 keV, 20  $\mu\text{m}$  )

#### 4.5.2 Morfologia do ataque nos testes galvanostáticos

Como a cobertura, pelos produtos de corrosão, na cavidade do pite é alta é difícil visualizar as diferenças entre os ataques nas concentrações de cloreto 0,01M, 0,1M e 1M e nos diferentes valores de pH (3, 6,5 e 12), serão apresentadas apenas as micrografias da forma desta corrosão localizada para o Mg puro e a liga AZ91 HP. A análise das amostras testadas galvanostaticamente em 1M NaCl evidenciou

duas diferentes morfologias do ataque por pite, para o Mg puro e para a liga AZ91 HP, segundo as micrografias nas Figuras 4.18 e 4.21, respectivamente

Na Figura 4.18, observa-se a corrosão por pite em Mg puro coberto por produtos de corrosão, bem como se visualiza o filme óxido presente. Este filme óxido pode ser melhor observado nas Figuras 4.19 e 4.20, em uma área sem corrosão, e que aparentemente não é muito espesso. Pela Figura 4.21, verifica-se a mesma situação acima, aplicada à liga AZ91 HP. A morfologia deste ataque pode ser correlacionada com a microestrutura da fase revelada na Figura 4.17. O ataque se dá preferencialmente na fase precipitada  $\alpha$ , e como o ataque acontece na vizinhança da fase  $\beta$ , esta fase  $\beta$  é removida por consequência deste ataque [38].

A Figura 4.22 dá um exemplo da distribuição do ataque (por pite) na superfície da liga AZ91 HP. Este teste foi realizado na corrente galvanostática anódica de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ .

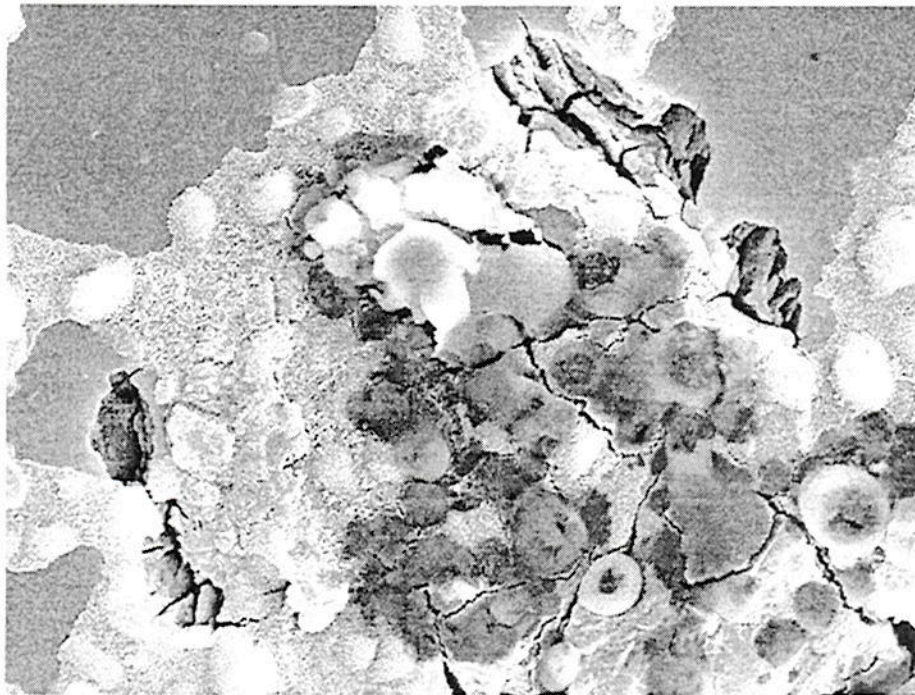


Figura 4.18: Micrografia do Mg puro, após teste galvanostático anódico em 1M NaCl saturado com ar. ( MEV x2000, 20 keV, 10 $\mu\text{m}$  )

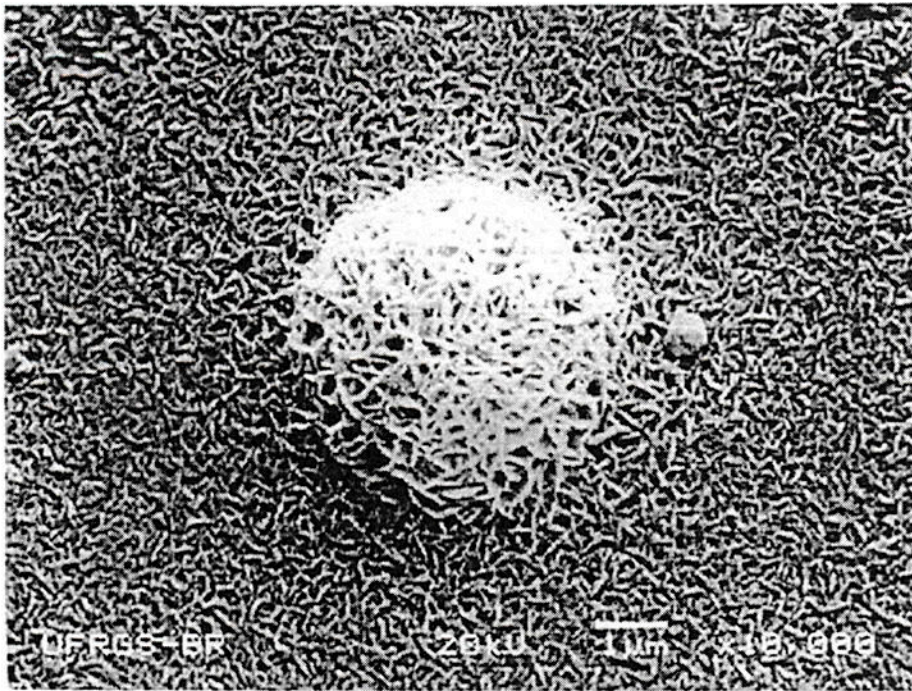


Figura 4.19: Micrografia do Mg puro (área sem corrosão), após teste galvanostático em 1M NaCl saturado com ar. ( MEV x10 000, 20 keV,  $1\mu\text{m}$  )

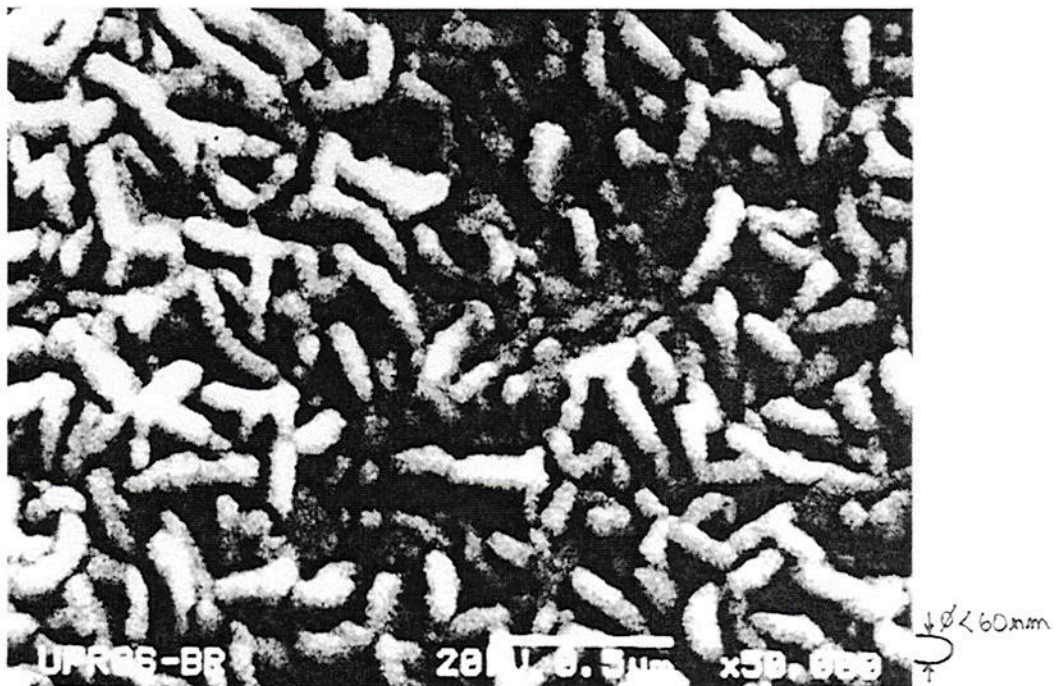


Figura 4.20: Micrografia do Mg puro (área sem corrosão), após teste galvanostático em 1M NaCl saturado com ar. (MEV x50 000, 20 keV,  $0,5\mu\text{m}$  )

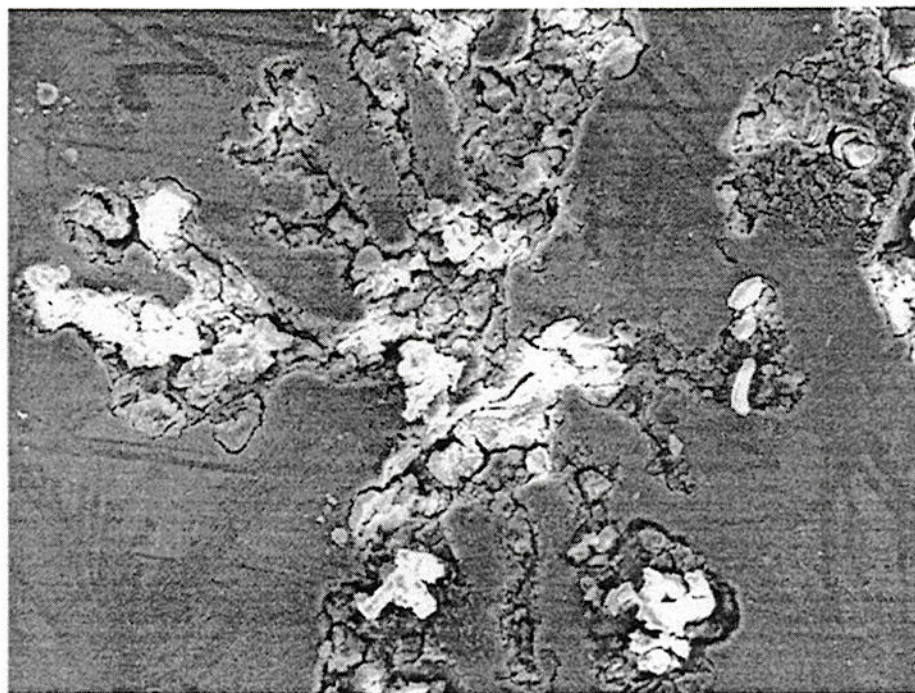


Figura 4.21: Micrografia da liga AZ91 HP, após teste galvanostático anódico em 1M NaCl saturado com ar. ( MEV x250, 20 keV, 100µm )

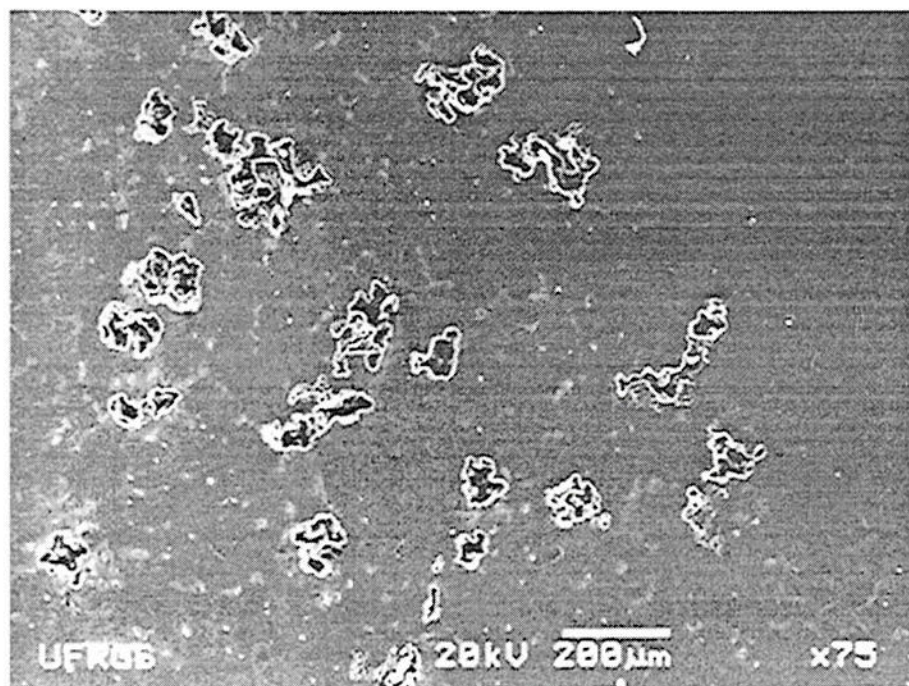


Figura 4.22: Micrografia do ataque por pite na liga AZ91 HP, após teste galvanostático, na corrente de  $i=1\text{mA/cm}^2$ ,  $t= 341\text{s}$ .( MEV x75, 20 keV, 200µm )



### 4.5.3 Morfologia do ataque nos testes potenciodinâmicos catódicos

Foi também analisada a morfologia das amostras após testes potenciodinâmicos catódicos abaixo do potencial de pite, na presença ou ausência de  $O_2$ . As amostras foram testadas em 1M NaCl e os ataques são mostrados nas micrografias das Figuras 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27.

Na Figura 4.23 observa-se um ataque esférico pré-existente na superfície do Mg puro com  $O_2$ . As fissuras presentes mostram a presença de um filme óxido contínuo, aparentemente maciço. Isto provavelmente é devido à redução de  $O_2$  e de  $H_2O$  que causam o aumento do pH na superfície, levando à formação deste filme (Diagrama de Pourbaix [39]). Com relação à Figura 4.24, verifica-se a corrosão filiforme que se forma embaixo do filme protetor do Mg puro na presença de  $O_2$ .

Na Figura 4.25, para o Mg puro após varredura catódica na ausência de  $O_2$ . Observa-se a precipitação de uma espécie cristalina na superfície. Não se observa, porém, a presença de um filme espesso contínuo, como na Figura 4.23. Isto talvez deva-se ao fato da corrente catódica mais baixa (do que no teste com  $O_2$ ) provocar uma menor alcalinização na superfície.

Na Figura 4.26, para a liga na presença de  $O_2$ , a forma deste ataque pode ser correlacionada com a microestrutura da fase revelada na Figura 4.17, como citado para o teste galvanostático. Porém, neste caso catódico tem-se um ataque ou defeito provavelmente pré-existente (antes do teste iniciar) bastante isolado na superfície da liga.

Na Figura 4.27, para a liga sem  $O_2$ , não se observa, quanto à morfologia, a correlação com a microestrutura da fase precipitada. Contudo, o ataque também é bastante isolado e pode ter-se iniciado antes da varredura começar.

Aparentemente, mesmo para as correntes negativas ocorre ataque localizado do Mg e da liga AZ91 HP.

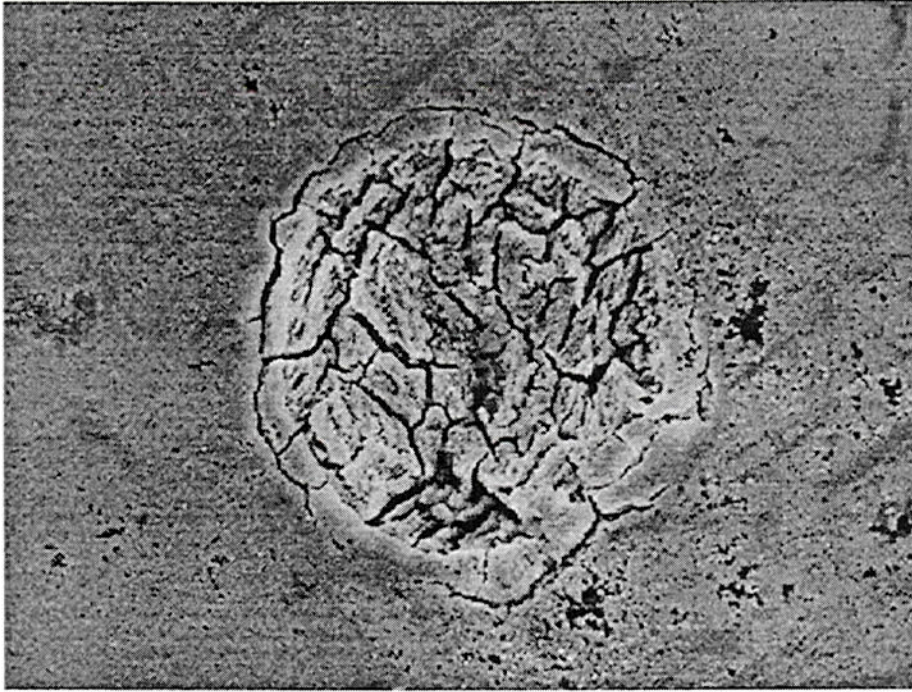


Figura 4.23: Micrografia do Mg puro, após teste potenciodinâmico catódico em 1M NaCl saturado com ar. ( MEV x500, 20 keV, 50µm )

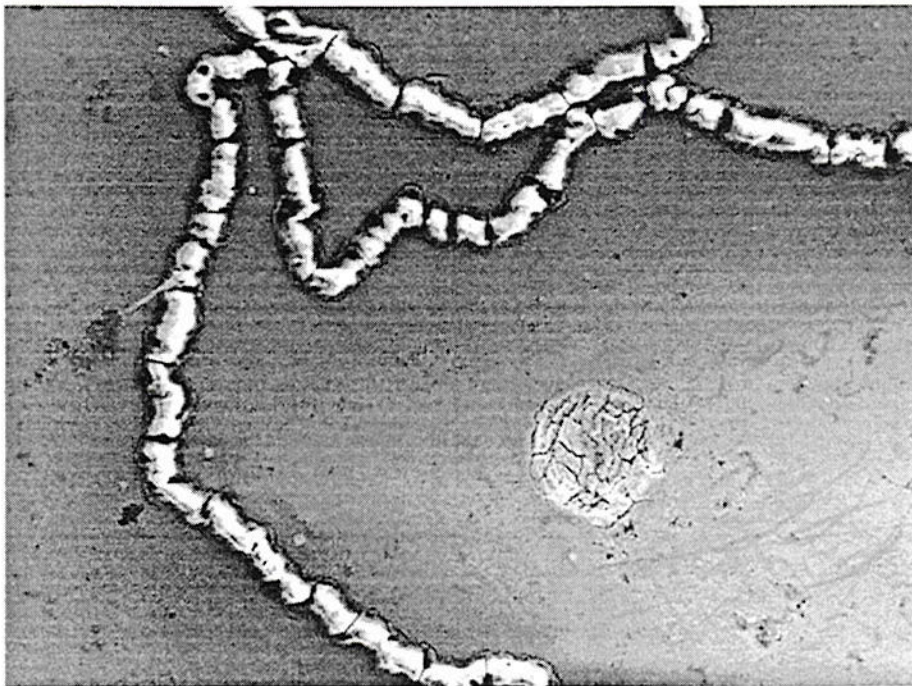


Figura 4.24: Micrografia da corrosão filiforme, em Mg puro após teste potenciodinâmico catódico em 1M NaCl. ( MEV x150, 20 keV, 100µm )

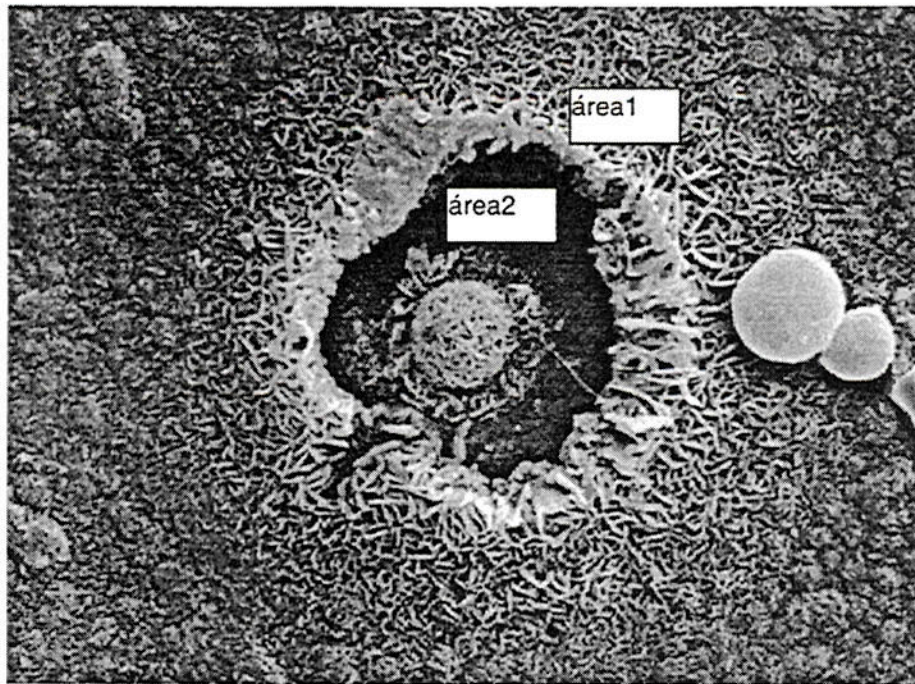


Figura 4.25: Micrografia do Mg puro, sem  $O_2$ , após teste potenciodinâmico catódico em 1M NaCl. Área1: óxido de magnésio; área2: metal (MEV x4000, 20 keV, 5 $\mu$ m )

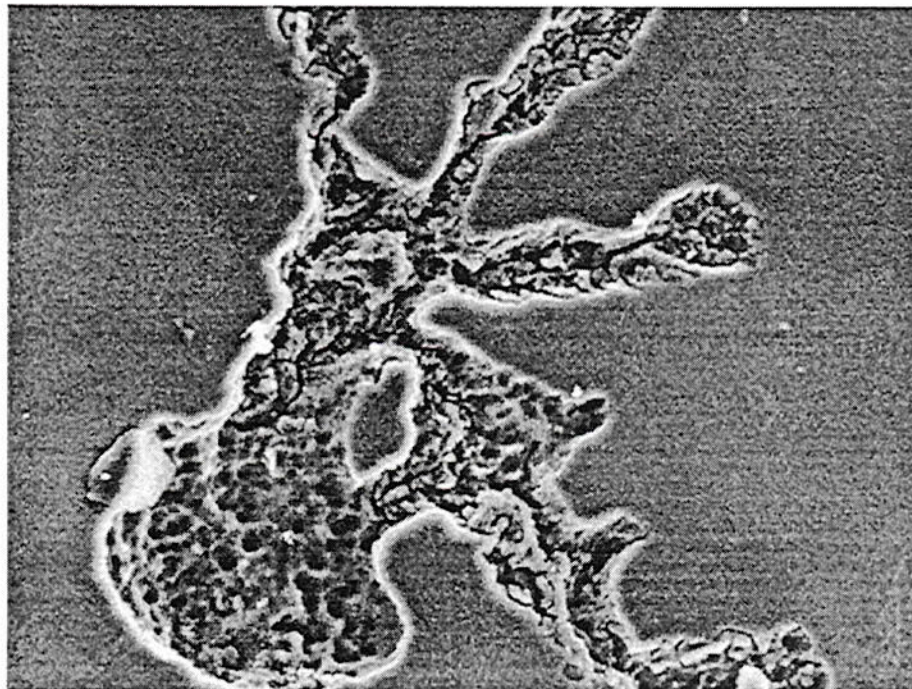


Figura 4.26: Micrografia da liga AZ91 HP, após teste potenciodinâmico catódico em 1M NaCl saturado com ar. ( MEV x500, 20 keV, 50 $\mu$ m )

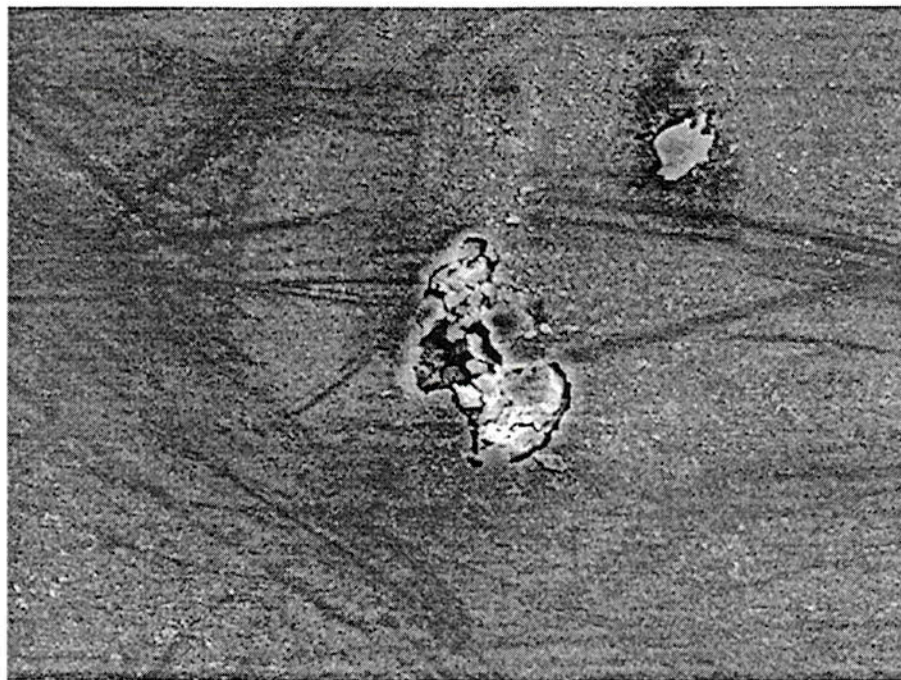


Figura 4.27: Micrografia da liga AZ91 HP, sem O<sub>2</sub>, após teste potenciodinâmico catódico em 1M NaCl. ( MEV x500, 20 keV, 50μm )

#### 4.6 Morfologia da corrosão para o caso prático, na liga AZ91 HP, proveniente da indústria Stihl

Para a análise do caso prático de corrosão na liga, foram selecionadas três amostras em diferentes condições de exposição, Figura 4.28, como descrito no item 3.3.3. O mapeamento dos cortes está identificado como: região A, B e C e correspondem as amostras 1., 2. e 3. citadas abaixo.

Para a amostra 1., a análise visava preferencialmente à morfologia dos produtos de corrosão (nos ressaltos da peça), Figura 4.29. As análises por EDS Figura 4.30 foram realizadas nos pontos de I a IV, e evidenciaram os elementos de liga Al e Zn. Também encontrou-se a presença de cloreto nestes quatro pontos, nas seguintes quantidades: região I: 0,91% Cl<sup>-</sup>; região II: 1,09% Cl<sup>-</sup>; região III: 0,71% Cl<sup>-</sup> e região IV: 1,26% Cl<sup>-</sup>. O ouro detectado provém da metalização.

Para a amostra 2., foi feito o corte em cross-section que visou à visualização do produto de corrosão sob uma bolha de tinta, bem como a procura de trincas intercristalinas (Figura 4.31). As trincas não foram encontradas, somente encontrou-se produto de corrosão sob a bolha.

Para a amostra 3., foram realizadas análise por EDS e mapeamento (Linescan), conforme as Figuras 4.32 e 4.33. Estas análises confirmaram a presença de cloreto embaixo da bolha recém descoberta, Figura 4.32, e a concentração encontrada situou-se na faixa de 3,5% de Cl<sup>-</sup>. A Figura 4.33 mostra a análise por Linescan desta bolha, onde o perfil de titânio "Ti" marca a tinta intacta, enquanto que o "Cl" aparece claramente na região não coberta e marcada pela falta do "Ti". Confirmando como na análise anterior a presença de cloreto.

Através dos resultados das análises acima, concluiu-se que o ataque tenha sido causado pela presença de íons cloreto sob a tinta protetora. Vê-se com clareza a corrosão localizada e profunda da peça. A profundidade de ataque (em mm), produzido em um tempo curto ( $\approx 50$ h de uso), mostra uma alta taxa de corrosão, que é uma característica da corrosão localizada por pite de ligas de magnésio e alumínio. Além dos elementos de liga (Al e Zn), identificou-se como outros elementos presentes apenas o cloreto, indicando que a contaminação deve ser por cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) provavelmente proveniente dos fluxos protetores de Mg líquido utilizados na sua fusão. A presença das bolhas se deu nos ressaltos superiores da peça, talvez devido ao arraste, para dentro do molde, de MgCl<sub>2</sub> líquido e em seguida a flutuação deste líquido em direção a superfície dos ressaltos. A pintura da peça encobriu o MgCl<sub>2</sub> aflorado, porém pela permeabilidade da tinta a água, ocorreu corrosão localizada intensa sob a tinta.

As Figuras 4.28 a 4.33 mostram as micrografias, espectro de EDS e a análise por linescan referentes a este caso prático de corrosão da liga AZ91 HP. Onde também puderam ser observadas a morfologia da corrosão na peça.

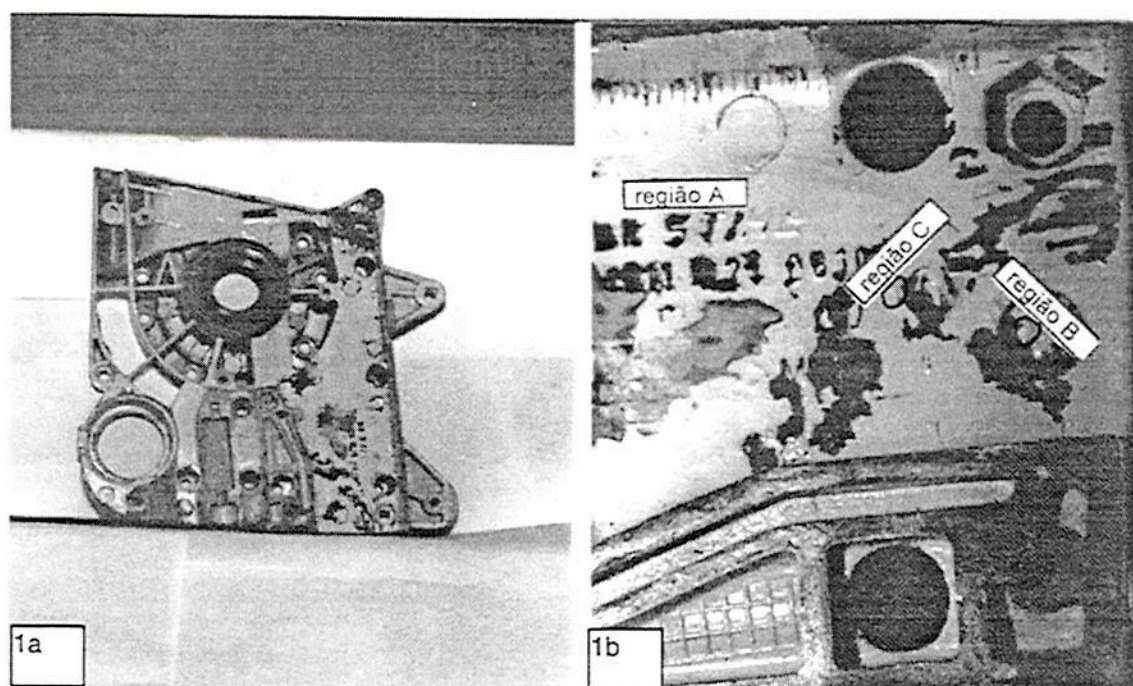


Figura 4.28: Foto de uma peça da motosserra. (1a) Vista geral da peça, (1b) mapeamento dos cortes: região A- vista superior dos produtos de corrosão (ressaltos); região B- bolha para corte em cross-section; região C- vista superior de um sítio atacado sob uma bolha de tinta.



Figura 4.29: Micrografia com a vista superior dos produtos de corrosão. (MEV x18, 20 keV, 1mm )

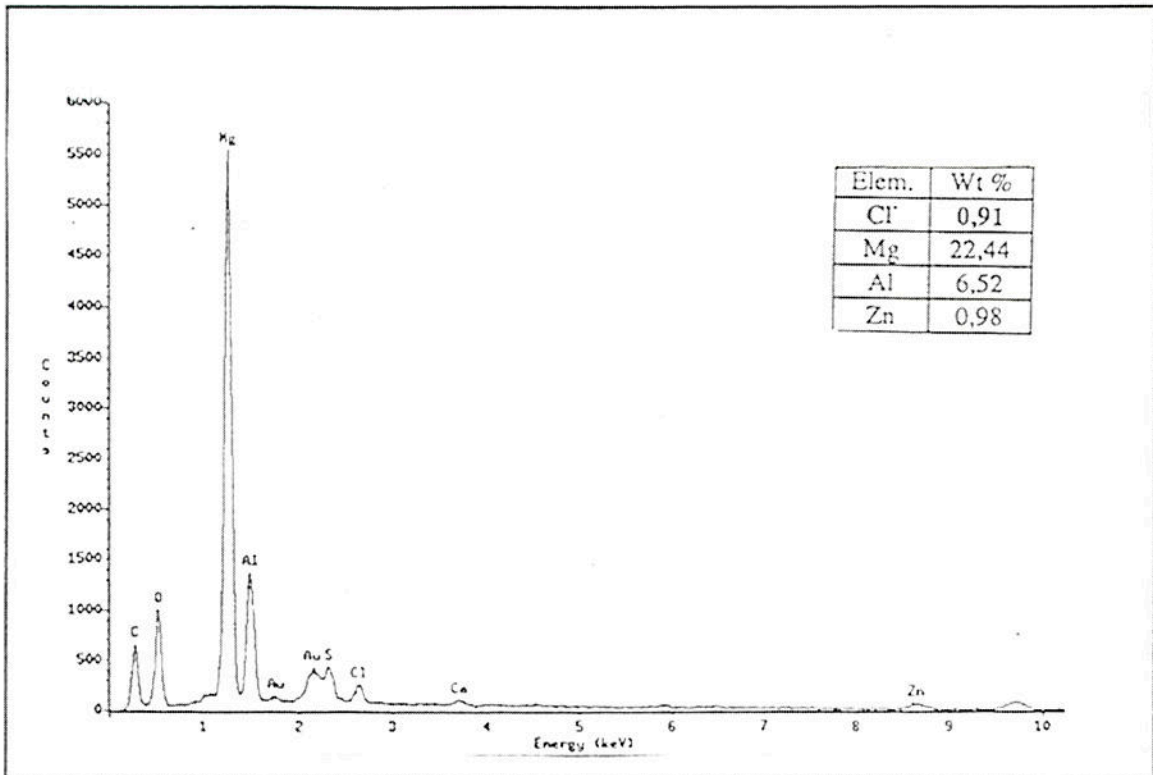


Figura 4.30: Espectro de EDS em um dos ressaltos da peça (região I- Figura 4.29)

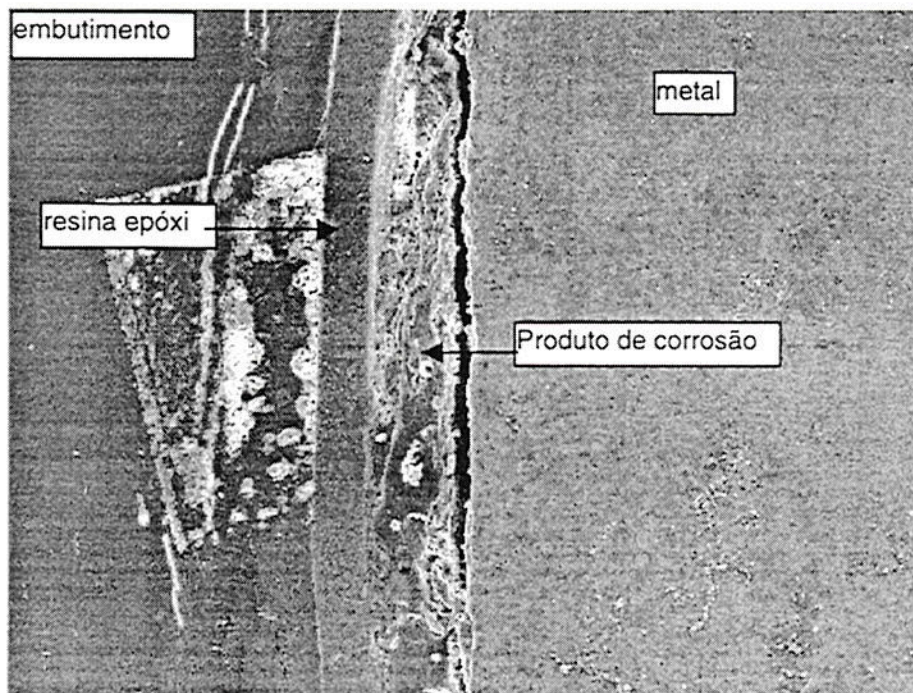


Figura 4.31: Micrografia em cross-section (região B- Figura 4.28). (MEV x100, 20 keV, 100μm )

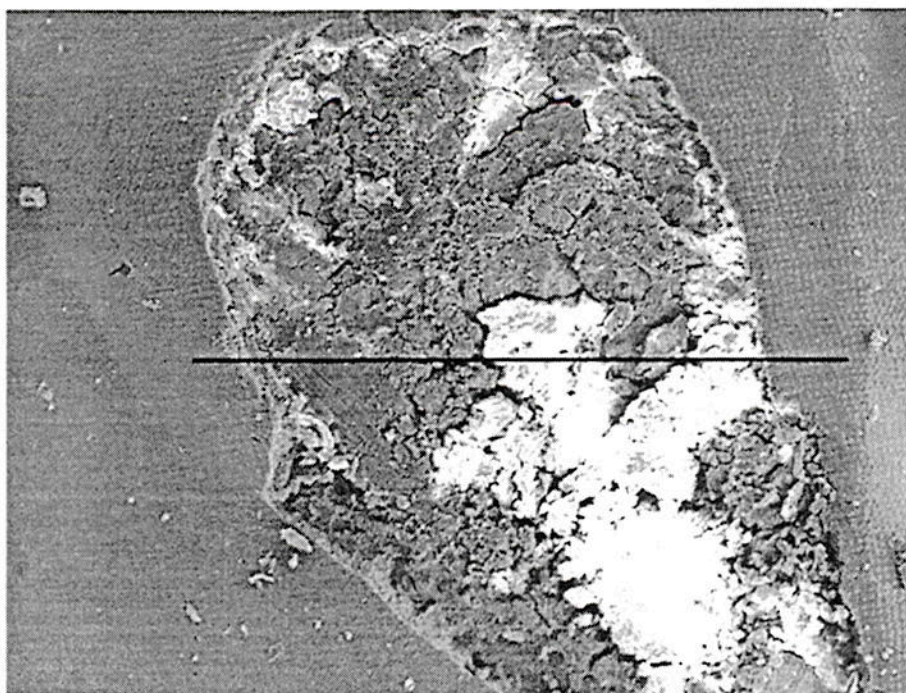


Figura 4.32: Micrografia do produto de corrosão na bolha descoberta (região C-Fig.4.28). (MEV x95, 20 keV, 200 $\mu$ m )

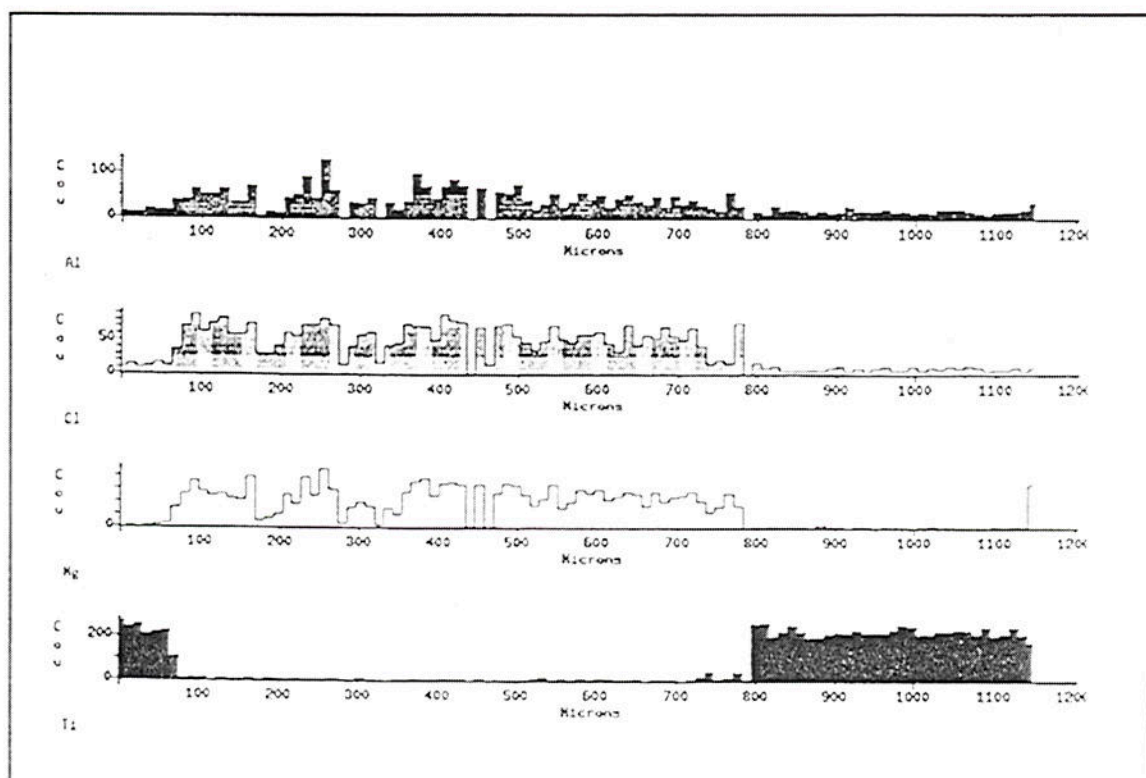


Figura 4.33: Linescan da bolha descoberta realizado na Figura 4.32 (na reta traçada).



## 5 CONCLUSÕES

1) O magnésio puro e a liga AZ91 HP mostram, nas diferentes concentrações da solução de NaCl, curvas anódicas,  $i$  vs  $E$  ( $E_{\text{pite}}$ ) semelhantes.

2) O potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) da liga AZ91 HP é levemente mais positivo do que o  $E_{\text{pite}}$  do Mg puro.

3) Medidas que melhoram a estabilidade do filme protetor, tais como aumento do pH e melhor acabamento superficial (polimento), aumentam levemente o potencial de pite.

4) As sobretensões para as reações catódicas são menores no caso da liga AZ91 HP. A influência do oxigênio ( $O_2$ ) nas reações catódicas sobre a liga AZ91 HP é menor do que no caso do Mg puro.

5) O ataque da liga AZ91 HP, em cloreto, está relacionado com a fase  $\beta$ ,  $Mg_{17}Al_{12}$ , precipitada. A fase atacada preferencialmente é a fase  $\alpha$ . Como o ataque acontece na interface das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , a fase  $\beta$  é removida por consequência deste ataque.

6) O principal melhoramento na resistência da liga consiste na menor corrente de redução de hidrogênio dentro dos pites. Como a reação catódica dentro dos pites compensa cerca de 76% da carga anódica no Mg puro e 12% na liga AZ91 HP (em uma polarização de  $1\text{mA/cm}^2$ ), a ocorrência da corrosão por pite causa danos muito mais graves ao Mg puro do que à liga AZ91 HP para a concentração de 1M NaCl na presença de cloreto.

Portanto, de acordo com a tabela 4.6 calculada, para as diferentes correntes aplicadas foi encontrado para "K" valores em torno de 1 para o Mg puro e em torno de 0,12 para a liga AZ91 HP, para a concentração 1M de NaCl. Logo, quanto menor o valor de "K" menor a corrente de redução de  $H_2$ , dentro dos pites, o que confirma que a liga é mais resistente à corrosão do que o Mg puro.

## PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS

1) Aprofundar os ensaios sobre as reações catódicas no Mg puro e na liga AZ91 HP. A interação entre redução de hidrogênio e de oxigênio é, evidentemente, mais complicada.

Informações sobre a condutividade eletrônica e iônica dos filmes sobre o magnésio e sobre a liga seriam importantes para um melhor entendimento da corrosão destes materiais.

2) A hipótese de uma relação  $i_{H_2,pit} = K \cdot i_{Mg}$  é, provavelmente, muito simples, pois a constante "K" poderia ser uma função da densidade de corrente "i". Apesar disso, os cálculos feitos valem para o intervalo da densidade de corrente "i" usado neste cálculo.

Um mapeamento mais amplo dos testes volumétricos com a variação da densidade de corrente "i", assim como de outros parâmetros, seria desejável.

## ANEXO

Tabelas de dados para os cálculos da corrente de redução de hidrogênio,  $i_{H_2}$ .

Tabela 4.2: Resultados do  $i_{Vol, H_2}$  para diferentes soluções no potencial de corrosão.

Metal	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Solução (M)	$\Delta V/\Delta T$ (ml/cm <sup>2</sup> .s)	$i_{Vol, H_2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Mg Puro	Pot. corr.	1	$2,40 \cdot 10^{-4}$	-2,067
Mg Puro	“	0,01	$1,40 \cdot 10^{-4}$	-1,21
Mg Puro	“	Bórax	$1,06 \cdot 10^{-4}$	-0,91
Liga	“	1	$1,36 \cdot 10^{-4}$	-1,17
Liga	“	Bórax	$1,42 \cdot 10^{-4}$	-1,23

Tabela 4.3: Resultados do  $i_{Vol, H_2}$  para uma mesma solução na  $i=0,5\text{mA/cm}^2$

Metal	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Solução (M)	$\Delta V/\Delta T$ (ml/cm <sup>2</sup> .s)	$i_{Vol, H_2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Mg Puro	0,5	1	$1,62 \cdot 10^{-3}$	-13,95

Tabela 4.4: Resultados do  $i_{Vol, H_2}$  para diferentes soluções na  $i=1\text{mA/cm}^2$

Metal	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Solução (M)	$\Delta V/\Delta T$ (ml/cm <sup>2</sup> .s)	$i_{Vol, H_2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Mg Puro	1	1	$6 \cdot 10^{-4}$	-5,16
Mg Puro	1	0,01	$2,9 \cdot 10^{-4}$	-2,50
Liga	1	1	$1,52 \cdot 10^{-4}$	-1,31
Liga	1	0,01	$5,61 \cdot 10^{-3}$	-0,48

Tabela 4.5: Resultados do  $i_{Vol, H_2}$  para uma mesma solução na  $i=2\text{mA/cm}^2$

Metal	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Solução (M)	$\Delta V/\Delta T$ (ml/cm <sup>2</sup> .s)	$i_{Vol, H_2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Mg Puro	2	1	$1,53 \cdot 10^{-3}$	-13,25
Liga	2	1	$1,37 \cdot 10^{-4}$	-1,19

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HABESCH, R. and CARVALHO, H. L. Prática de fundição de ligas Mg-Al-Zn em areia. **Metalurgia**, v.24, nº 124, p.193-200, Março, 1968.
- 2 GREGORY, T. D; HOFFMAN, R. J. and WINTERTON, R. C. Nonaqueous Electrochemistry of Magnesium. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v.137, nº 03, p.775-780, March, 1990.
- 3 NORDLIEN, J. H.; ONO, S. and MASUKO, N. Morphology and structure of oxide films formed on magnesium by exposure to air and water. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v.142, nº 10, p.3320-3322, October, 1995.
- 4 NORDLIEN, J. H and NISANCIOGLU, K. Morphology and structure of oxide films formed on MgAl alloys by exposure to air and water. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v.143, nº 08, p.2564-2572, August, 1996.
- 5 BALIGA, C. B.; TSAKIROPOULOS, P. and JEYNES, C. Surface contamination and its effect on the corrosion of rapidly solidified Mg-Al alloy splats. **Journal of Materials Science**, v.26, nº 06, p.1497-1504, March, 1991.
- 6 SONG, G.; ATRENS, A.; STJOHN, D.; NAIRN, J. and LI, Y. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1N NaCl. **Corrosion Science**, New York, v.39, nº 05, p.855-875, 1997.
- 7 TUNOLD, R.; HOLTAN, H.; BERGE, M. B. H.; LASSON, A. and HANSEN, R. S. The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions. **Corrosion Science**, New York, v.17, nº 04, p.353-365, 1977.
- 8 VETTER, K. J.; STREHBLOW, H. H. Pitting corrosion in an early stage and its theoretical implications. In: LOCALIZED CORROSION, **NACE**, Houston, p.240-251, 1974.
- 9 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**, 9<sup>ed</sup>. Metals Park, Ohio, v.13: Corrosion, p.113-114, 1987.

- 10 GALVELE, J. R. Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation. In: PASSIVITY OF METALS. Virginia. **Proceedings of the 4th International Symposium on Passivity**, p.285-327, 1977.
- 11 SHIBATA, T. Stochastic studies of passivity breakdown. **Corrosion Science**, In: PASSIVITY OF METALS, Japan. **Proceedings of the 6th International Symposium on Passivity- Part I**, New York, v.31, p.413-423, 1990.
- 12 GODARD, H. P. et al. The corrosion of light metals, In: MAGNESIUM, New York, p.49-69 and p.271-273, 1967.
- 13 KAESCHE, H Pitting corrosion of aluminum, and intergranular corrosion of aluminum alloys. In: LOCALIZED CORROSION, **NACE**, Houston, p.516-525, 1974.
- 14 HEUSLER, K. E. The influence of electrolyte composition on the formation and dissolution of passivating films. **Corrosion Science**, New York, v.29, nº 2/3, p.131-147, 1989.
- 15 KIRCHHEIM, R. The growth kinetics of passive films and the role of defects. **Corrosion Science**, New York, v.29, nº 2/3, p.183-190, 1989.
- 16 SATO,N. An overview on the passivity of metals. **Corrosion Science**, In: PASSIVITY OF METALS, Japan. **Proceedings of the 6th International Symposium on Passivity- Part I** New York. v.31, p.1-19, 1990.
- 17 SATO,N. Anodic breakdown of passive films on metals. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v.129, nº 02, p.255-260, February, 1982.
- 18 BAROUX, B. A multistep birth and death model for local breakdown of passivity. **Corrosion Science**, In: PASSIVITY OF METALS. Japan. **Proceedings of the 6th International Symposium on Passivity- Part I**, New York, v.31, p.447-452, 1990.
- 19 LIN, L. F.; CHAO, C. Y. and MacDONALD, D. D. A point defect model for anodic passive films. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v.128, nº 06, p.1194-1198, June, 1981.

- 20 MacDONALD, D. D. and URQUIDI-MacDONALD, M. Deterministic models for passivity breakdown. **Corrosion Science**, In: PASSIVITY OF METALS. Japan. **Proceedings of the 6th International Symposium on Passivity- Part I**, New York, v.31, p.425-430, 1990.
- 21 SATO, N. Some Concepts of corrosion fundamentals. **Corrosion Science**, New York, v.27, nº 05, p.421-433, 1987.
- 22 XU, Y.; WANG, M. and PICKERING, H.W. A mechanism of pitting corrosion. Proc. of The Symposium On. In: Oxide Films on Metals and Alloys, Pennington, p.467-486, 1992.
- 23 NEWMAN, R. C.; AJJAWI, M. A. A.; EZUBER, H. and TURGOOSE, S. An experimental confirmation of the pitting potential model of Galvele. **Corrosion Science**, New York, v.28, nº 05, p.471-477, 1988.
- 24 BECK, T. R. and ALKIRE, R. C. Occurrence of salt films during initiation and growth of corrosion pits. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v.126, nº 10, p.1662-1666, October, 1979.
- 25 ISAACS, H. S. The localized breakdown and repair of passive surfaces during pitting. **Corrosion Science**, New York, v.29, nº 2/3, p.313-323, 1989.
- 26 HOAR, T. P. Bright pitting. In: LOCALIZED CORROSION, **NACE**, Houston, p.112-116, 1974.
- 27 POURBAIX, M. The electrochemical basis for localized corrosion. In: LOCALIZED CORROSION, **NACE**, Houston, p.12-33, 1974.
- 28 KAJITA, T. Aspecto micrográfico das ligas à base de magnésio do tipo AZ **Metalurgia**, v.23, nº 120, p.837-843, Novembro, 1967. (28a) AMERICAN SOCIETY FOR METALS. In: ASM Handbook **Metals Handbook**, Metals Park, Ohio, v.03: Alloy Phase Diagrams, p.48.
- 29 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Magnesium alloys. In: ASM Handbook **Metals Handbook**, Metals Park, Ohio, v.09: Metallography and Microstructures, p.425-434.

- 30 BÜHLER K. Korrosion und Korrosionsschutz von Magnesiumlegierungen. **Metall**, v.44, n° 08, p.748-753, August, 1990.
- 31 MILLER, P. L; SHAW, B. A; WENDT, R. G. and MOSHIER, W. C. Improving Corrosion Resistance of Magnesium by Nonequilibrium Alloying with Yttrium. **Corrosion**, NACE, v.49, n° 12, p.947-950, December, 1993.
- 32 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Corrosion of magnesium and magnesium alloys. In: **Metals Handbook**, 9<sup>ed</sup>. Metals Park, Ohio, v.13: Corrosion, p.740-754, 1987.
- 33 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Microstructure of magnesium alloys In: **Metals Handbook**, 8<sup>ed</sup>. Metals Park, Ohio, v.07: Atlas of microstructures of industrial alloys, p.305-312, 1972.
- 34 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metallographic technique for magnesium alloys. In: **Metals Handbook**, 8<sup>ed</sup>. Metals Park, Ohio, v.08: Metallography, structures and phase diagrams, p.134-367, 1973.
- 35 MAKAR, G. L and KRUGER, J. Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v.137, n° 02, p.414-421, February, 1990.
- 36 MAKAR, G. L. and KRUGER, J. Corrosion of magnesium. **International Materials Reviews**, v.38, n° 03, p.138-153, 1993.
- 37 NORDLIEN, J. H and NISANCIOGLU, K. Morphology and structure of water-formed oxides on ternary MgAl alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v.144, n° 02, p.461-466, February, 1997.
- 38 SONG, G.; ATRENS, A.; WU, X. and ZHANG. B. Corrosion Behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride. **Corrosion Science**, New York, v.40, n° 10, p.1769-1791, 1998.
- 39 POURBAIX, M. **Atlas D' Equilibres Electrochimiques**, Paris, p.139-145, 1963.

- 40 SCEPANOVIC, M. V and BRIGHAM, R. J. Localized corrosion initiation on magnesium alloys. **Corrosion**, NACE, v.48, n° 09, p.780-784, September, 1992.
- 41 BECK, T. R. and CHAN, S. G. Corrosion of magnesium at high anodic potentials. **J. Electrochemical Society**, v.130, n° 06, p.1289-1296, June, 1983
- 42 MAKAR, G. L.; KRUGER, J. and SIERADZKI. Repassivation of rapidly solidified Magnesium-Aluminum alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v.139, n° 01, p.47-53, January, 1992.
- 43 MÜLLER, I. L. and GALVELE, J. R. Pitting potential of high purity binary aluminum alloys-II. Al-Mg and Al-Zn alloys. **Corrosion Science**, New York, v.17, n° 12, p.995-1007, 1977.
- 44 HARB, J. N and ALKIRE, R. C. The effect of fluid flow on growth of single corrosion pits. **Corrosion Science**, New York, v.29, n° 01, p.31-43, 1989.
- 45 BECK, T. R. and CHAN, G. Experimental observations and analysis of hydrodynamic effects on growth of small pits. **Corrosion**, NACE, v.37, n° 11, p.665-671, November, 1981.
- 46 BUZZA, D. W. and ALKIRE, R. C. Growth of corrosion pits on pure aluminum in 1M NaCl. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v.142, n° 04, p.1104-1111, April, 1995.
- 47 RUGGERI, R. T. and BECK, T. R. An analysis of mass transfer in filiform corrosion. **Corrosion**, NACE, v.39, n° 11, p.452-465, November, 1983.
- 48 STAMPELLA, R. S.; PROCTER, R. P. M. and ASHWORTH, V. Environmentally-induced cracking of magnesium. **Corrosion Science**, New York, v.24, n° 04, p.325-341, 1984.
- 49 MELETIS, E. I. and HOCHMAN, R. F. Crystallography of stress corrosion cracking in pure magnesium. **Corrosion**, NACE, v.40, n° 01, p.39-45, January, 1984.



- 50 MAKAR, G. L.; KRUGER, J. and SIERADZKI, K. Stress corrosion cracking of rapidly solidified magnesium-aluminum alloys. **Corrosion Science**, New York, v.34, nº 08, p.1311-1342, 1993.
- 51 MORITA, T. and ASSUMPÇÃO, R. M. V. Manual de soluções, reagentes e solventes. 2ªed., São Paulo, SP, Brasil, 1972.
- 52 ASTM. Standard Test Methods for Microetching Metals and Alloys: E 407, p.516-533, 1989.
- 53 BAUMGÄRTNER, M. Das Korrosionsverhalten des Aluminiums in Wässrigen halogenidlösungen. Erlangen, Deutschland. Tese Doktor-Ingenieur, p.40, 1989.
- 54 VETTER, K. J. Electrochemical Kinetics Theoretical and Experimental Aspects. London, p.23, 1967.
- 55 KNÖRNSCHILD, G. and KAESCHE, H. Int. Symp. On Pits and Pores, Formation, Properties and Significance for Advanced Luminescent Materials. Montral. **192th Meeting of the Electrochemical Society**, May, 1997.