

**ENG 02298 – Trabalho de Diplomação**

**Influência do eletrólito na  
morfologia de filmes anodizados  
sobre a liga AZ91**

**Thomas Gabriel Rosauero Clarke**

Nº de matrícula: 3220/97-9

**Orientador: Prof. Dr. Gerhard Hans Knörnschild**

Porto Alegre, 05 de Setembro de 2002

## SUMÁRIO

Resumo	3
1 – Introdução e Objetivos	4
2 – Revisão Bibliográfica	6
2.1 – Ligas de Magnésio	6
2.2 – A Liga AZ91 HP	8
2.3 – Influência dos elementos de liga na estrutura e na corrosão do Magnésio e da liga AZ91HP	9
2.4 – Estrutura das ligas Mg-Al	12
2.5 – Corrosão no Magnésio e da liga AZ91	15
2.5.1 – Corrosão Generalizada	15
2.5.2 – Corrosão Localizada	17
2.5.3 – Corrosão de ligas de Magnésio	18
2.5.4 – Natureza da superfície corroída	20
2.6 – Estrutura do óxido sobre Magnésio e Ligas	21
2.7 – Anodização	23
2.8 – Processos de proteção ao Magnésio	27
2.8.1 – Anodização por Fluoretos	28
2.8.2 – Processo HAE	29
3 – Procedimento Experimental	30
3.1 – Preparação das amostras	30
3.1.1 – Corte	30
3.1.2 – Lixamento	31
3.1.3 – Polimento	31
3.2 – Preparação dos eletrólitos	32
3.3 – Ensaio de anodização	32
3.4 – Limpeza e armazenamento das amostras	33

3.5 – Análises no Microscópio Eletrônico de Varredura	34
4 – Resultados e Discussão dos resultados	34
4.1 – Análise das curvas Potencial x tempo e Densidade de corrente x Tempo	35
4.2 – Cálculo da carga de passivação do filme	38
4.3 – Micrografias de Microscópio Eletrônico de Varredura	41
4.3.1 – Eletrólito KOH 4N e Potencial 70V	41
4.3.2 – Eletrólito KOH 4N e Potencial 90V	44
4.3.3 – Eletrólito NaOH 4N e Potencial 70V	46
4.3.4 – Eletrólito NaOH 4N e Potencial 90V	48
4.3.5 – Eletrólito HAE e Potencial 90V	49
4.4 – Análises por EDS	51
5 – Conclusões	54
6 – Sugestões para trabalhos futuros	55
7 – Referências Bibliográficas	56

## Resumo

A proposta deste trabalho foi analisar o comportamento da corrente e do potencial, e sua influência na morfologia de filmes obtidos em ensaios de anodização na liga AZ91 HP, que é uma das ligas de Magnésio mais usadas atualmente na indústria.

Para isto tomou-se como base um processo muito utilizado para anodização de ligas de Magnésio, que utiliza um eletrólito de mesmo nome que o processo: HAE. Sabe-se que na composição deste eletrólito existe NaOH 4N e KOH 4N, entre uma série de soluções.

Desta forma foram realizados testes de anodização da liga AZ91 HP nestas duas soluções, em diferentes potenciais, a fim de se caracterizar a influência tanto do eletrólito, como do potencial na formação do filme protetor.

Foi realizada a comparação de alguns dados obtidos nos ensaios em NaOH 4N e KOH 4N com dados obtidos em ensaios no próprio eletrólito comercial. Outros dados foram comparados apenas entre os filmes obtidos nas duas soluções mencionadas.

# 1 – Introdução e Objetivos

O interesse pelo uso do Magnésio iniciou-se por volta de 1800. Contudo, o Magnésio e suas ligas foram desenvolvidos em escala industrial, devido à necessidade de materiais leves, somente no século XX.

O Magnésio é o oitavo material mais abundante na crosta terrestre, e o terceiro mais presente, na forma dissolvida, na água do mar. O Magnésio na forma metálica é obtido da água do mar e de fontes naturais de água doce, bem como de minerais como Dolomita, Magnesita e Carnallita.

O seu número atômico é 12 e sua massa atômica é de 24,31 g / mol, o que o torna parte dos metais terrosos. Têm coloração cinza metálico e sua temperatura de fusão é de 650°C, o que torna sua fundição o método de conformação mais apropriado. Sua densidade relativa, que é menor que a do Alumínio, é de 1,738 g / cm<sup>3</sup>. Sua estrutura atômica é hexagonal compacta, e sua valência é Mg<sup>2+</sup>.

Os usos do Magnésio estão baseados principalmente em três das suas propriedades:

- Sua habilidade de formação de intermetálicos com outros metais;
- Sua alta reatividade química;
- Sua baixa densidade;

A produção mundial de magnésio é baixa se comparada à de outros metais, como alumínio e aço, e atualmente, é de aproximadamente 300.000 toneladas por ano. Quase a metade deste total é aplicado diretamente em ligas de alumínio, com o objetivo de endurecimento e aumento da resistência mecânica. Uma lata de refrigerante, por exemplo, pode conter 1,5% de Mg no corpo e 4,5% de Mg na tampa.

Outras aplicações significativas são:

- Fundição de componentes metálicos em moldes permanentes ou de areia. É a área responsável pelo maior crescimento no consumo de Mg,

principalmente na indústria automotiva, devido à necessidade de redução no consumo de combustível;

- Dessulfuração do aço;
- Inoculação de ferro fundido;
- Reagentes químicos;
- Ligas de Magnésio são utilizadas como ânodos de sacrifício, principalmente de estruturas de aço como em navios, gasodutos e oleodutos e aquecedores de água caseiros;
- Na fabricação de fogos de artifício e artigos incendiários;
- Na remoção de Bismuto do Chumbo;
- Na fabricação de refratários ( MgO );

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 o aeronáutico, deu lugar a uma nova demanda dos materiais já existentes, como o Magnésio.

A indústria das ligas de Magnésio tem aumentado muito 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 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 Raios-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 à sua razoável resistência mecânica e à corrosão, economia e eficiência.

O Magnésio e suas ligas são mais ativos que o Alumínio e suas ligas, portanto sofrem oxidação com maior facilidade. Assim como o Alumínio, o

Magnésio quando em contato com o ar, forma um filme passivo, composto de óxidos e hidróxidos do metal, devido a esta sua facilidade de oxidação [1].

Um tratamento muito conhecido para metais que possuem este tipo de filme passivado, é a anodização, que é o crescimento forçado do filme por métodos químicos ou eletroquímicos. O filme adquire uma espessura suficiente para garantir a proteção contra a corrosão do material.

Existem muitos fatores que influem na estrutura desta camada de óxidos, incluindo a solução usada como eletrólito, o potencial aplicado, a densidade de corrente, a temperatura, a concentração do eletrólito, a composição do material, e outros.

O objetivo deste trabalho é estudar a morfologia do filme sobre uma liga de Magnésio denominada AZ91. Para isto, utilizou-se duas soluções contidas em um eletrólito de múltiplos componentes, muito utilizado na anodização do Magnésio, denominado HAE.

Além disso, variou-se o potencial de anodização a fim de obter mais tipos de filmes.

No final comparou-se alguns aspectos dos filmes obtidos nestas duas soluções com o filme obtido no eletrólito comercial, e outros aspectos foram comparados apenas entre os filmes obtidos nas soluções.

## **2 – Revisão Bibliográfica**

### **2.1 - Ligas de Magnésio**

Componentes de Magnésio geralmente são utilizados na forma de ligas. A adição de elementos de liga pode endurecer o Magnésio e melhorar sua resistência mecânica, bem como sua reatividade química. As ligas mais comuns de Magnésio estão na Tabela 1.

<b>Liga</b>	<b>Composição</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Propriedades</b>
AZ91	9.0 % Al 0.7 % Zn 0.13 % Mn	Liga para fundição	Boa fundibilidade, boas propriedades mecânicas à T<150°C.
AM60	6.0 % Al 0.15% Mn	Liga para fundição em molde permanente à altas pressões.	Maior dureza e ductilidade que a liga AZ91. Geralmente preferida para aplicações estruturais na indústria automotiva.
AZ31	3.0 % Al 1.0 % Zn 0.2 % Mn	Produtos de Magnésio que exigem boa trabalhabilidade.	Liga com boas propriedades para extrusão.
ZE41	4.2 % Zn 1.2 % TR 0.7 % Zr	Liga para fundição especial.	A adição de Zircônio e terras raras melhora a tensão de escoamento à temperaturas elevadas.
AS41	4.2 % Al 1.0 % Si	Liga para fundição.	Melhor resistência ao escoamento que a liga AZ91 à altas temperaturas, mas resistência mecânica menor.

Tabela 1 - Ligas de Magnésio, suas composições e suas aplicações.

Em adição à Tabela 1, existem muitas ligas especiais e específicas à sua função. Para ligas que requerem aplicações com baixo peso, ligas com zircônio,



terras raras extremamente caras e até prata podem ser utilizadas. O desenvolvimento de novas ligas continua sendo uma das mais importantes áreas de pesquisa, principalmente no que diz respeito ao aumento da resistência à corrosão e da melhoria das propriedades de escoamento à altas temperaturas de componentes fundidos.

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. Este, não somente interfere na formação do filme de óxido, como leva à sua ruptura. 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 presença do íon cloreto[2].

## 2.2 – A Liga AZ91 HP

A liga estudada neste trabalho é a liga de Magnésio mais aplicada na indústria atualmente, devido principalmente ao seu custo, que é relativamente baixo. O nome vem dos dois principais componentes da liga Alumínio ( ~9% ) e Zinco ( ~1% ). O HP significa “high purity” ou alta pureza, o que garante excelentes propriedades de resistência à corrosão generalizada. Sua fundibilidade é moderada em termos de segregação de componentes da liga e de retração de material. É propensa a microretrações, o que afeta a fundição sob pressão. Tem resistência mecânica moderada, que é menor em fundições de seções espessas. A sua temperatura máxima de serviço é de 105°C, o que limita bastante suas aplicações[1]. Na Tabela 2 estão representadas as composições da liga AZ91HP.

<b>Elemento</b>	<b>Liga AZ91 HP</b>
	<b>( % wt )</b>
<b>Al</b>	8,0 a 9,5
<b>Fe</b>	< 0,006
<b>Mn</b>	0,10 a 0,40
<b>Si</b>	< 0,06
<b>Zn</b>	0,3 a 1,0
<b>Ca</b>	-
<b>Cu</b>	< 0,015
<b>B</b>	-
<b>Ti</b>	-
<b>Sr</b>	-
<b>Ba</b>	-
<b>Be</b>	< 0,002
<b>Ni</b>	< 0,001
<b>Mg</b>	restante

Tabela 2: Composição da liga AZ91 HP .

### 2.3 - Influência dos elementos de liga na estrutura e na corrosão do Magnésio e da liga AZ91HP

O metal mais puro é mais resistente à corrosão por pites [6]. Porém, se alguns pites se desenvolverem, estes podem penetrar mais rapidamente do que no metal de menor pureza, devido à menor área útil catódica. A presença de impurezas, ou a adição de 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 corrosão localizada.

No estudo de Bühler [3], a adição de elementos de liga no Magnésio tais como: Silício, Zinco, e Lítio aumentaram a taxa de corrosão. A adição de Ca e Zn em quantidades menores que 5% e 20%, respectivamente, diminuíram esta taxa ,

mas a taxa fica alta em comparação com o Mg puro. O Alumínio 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 de terras raras (Neomídio (Nd ), Ítrio ( Y ), Lantânio ( La ) e Cério ( Ce ) ) tiveram uma influência positiva sobre a corrosão. Para o autor, a adição de Y e Nd na liga de Magnésio aumentou a fundibilidade total e a resistência à corrosão, quando comparada a outra 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, Cu, cuja presença na liga precipita fases e cria áreas catódicas ativas de baixa sobrevoltagem de hidrogênio.

Pelos elementos citados acima, na corrosão de 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. A seguir seguem alguns destes elementos:

➤ **Alumínio:** É o mais importante elemento de liga adicionado ao Magnésio, pois melhora suas propriedades mecânicas (resistência à tração). Como será mostrado mais adiante, uma forma eutética aparece entre o limite da solução sólida do Alumínio no Magnésio e o componente intermetálico ( $Mg_{17}Al_{12}$ ). Com o resfriamento lento, este eutético aparece sob duas formas: com ou sem Zinco. No caso sem Zinco, a forma eutética apresenta-se como um composto lamelar, o qual contém lamelas alternadas de fase de solução sólida de Magnésio e componente intermetálico; na liga com Zinco, a forma divorciada aparece, e as partículas do composto na solução sólida aparecem na mistura dentro daquela solução sólida primária.

A precipitação do  $Mg_{17}Al_{12}$  da solução sólida pode ser contínua (em temperaturas de  $\sim 200^{\circ}C$ ) ou descontínua que se inicia nos contornos de grão e tem forma lamelar (em baixas temperaturas). Na temperatura de  $290^{\circ}C$ , o precipitado lamelar começa a coalescer e, em  $370^{\circ}C$ , este se redissolve na matriz.

- **Ferro :** A tolerância de ferro na liga AZ91HP depende da pequena quantidade de Manganês adicionada (até 0,20% em peso). Por exemplo, se houver 0,15% de Mn, a tolerância de Ferro será 0,0048%, pois a razão Fe/Mn não deve exceder 0,032.
  
- **Níquel:** A tolerância ao Níquel depende fortemente da forma de fundição da liga, que influencia no tamanho de grão.
  
- **Zinco:** O Zinco tem influência na microestrutura e aumenta a resistência à corrosão. 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 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.
  
- **Manganês:** O Manganês é adicionado à liga para aumentar a resistência à corrosão. 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. A presença suficiente de Ferro modifica o composto para Mn-Al-Fe, o qual é muito duro.
  
- **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. Está presente nas ligas de Magnésio como um composto intermetálico  $Mg_2Si$  e são partículas de contorno angular, borda suave e cor azul claro.

- **Terras Raras:** Devido à baixa solubilidade destes elementos no Magnésio, há um excesso do composto  $Mg_9TR$  no contorno de grão das ligas Mg-(Cério, Lantânio, Didímio) e Mg-Didímio.
  
- **Tório:** Na temperatura eutética de  $589^{\circ}C$ , 4,5% de Tório é solúvel no Magnésio. A adição de Tório à liga de Mg-Al muda o eutético degenerado, que contém o composto Mg-Zn, para um eutético lamelar, que contém o composto Mg-Th-Zn.
  
- **Zircônio:** Em quantidades menores que 1%, é adicionado à ligas de Magnésio contendo Zinco, metais terrosos raros ou Tório. 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 Zircônio, que é largamente utilizada pela indústria aeroespacial.

## 2.4 – Estrutura das ligas Mg-Al

Através do diagrama de equilíbrio Mg-Al (Figura 1), pode-se observar a formação do composto intermetálico  $\beta$  (Mg-Al). O sistema é dito eutético (60%  $\beta$ (Mg-Al) e 40%  $\alpha$ (Mg), em peso), com ponto eutético a  $437,2^{\circ}C$  e 32,2% Al. A solubilidade sólida do Al no Mg é, no máximo, 12,6% na temperatura eutética, diminuindo a 2,3% na temperatura ambiente. No intervalo de 42% a 58% obtém-se a fase  $\beta$ ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) e em 45,41% Al tem-se um pico máximo e obtém-se a formação do composto intermetálico. Esta fase  $\beta$  (Mg-Al), nas ligas comerciais (8% a 10% de Al), se apresenta de duas formas: uma massa branca irregular e brilhante ou

com aspecto lamelar, sendo que a obtenção dos dois é em função do resfriamento da liga. A liga AZ91 apesar de ter composição menor que 12,6%Al, apresenta uma microestrutura constituída de dentritas 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 dentritas e a estrutura formada pelas dentritas  $\alpha(\text{Mg})$  e maciços é chamada “eutético divorciado”. A fase eutética está presente devido à 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 da fase  $\beta(\text{Mg-Al})$  em forma de lamelas, evidenciando a estrutura eutética lamelar. Com resfriamento à temperatura ambiente 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 e acima de 8% Al. A precipitação descontínua inicia-se nos contornos de grão de forma lamelar [2].

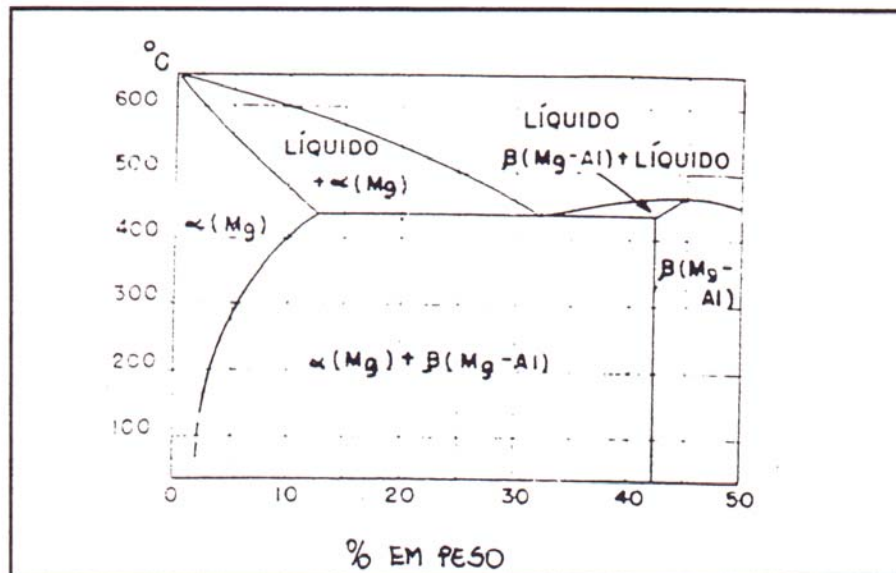


Figura 1 – Diagrama de equilíbrio Mg – Al.

Na Figura 2 podemos observar a fase  $\alpha$ (Mg), e a fase eutética na forma lamelar e na forma de eutético divorciado.

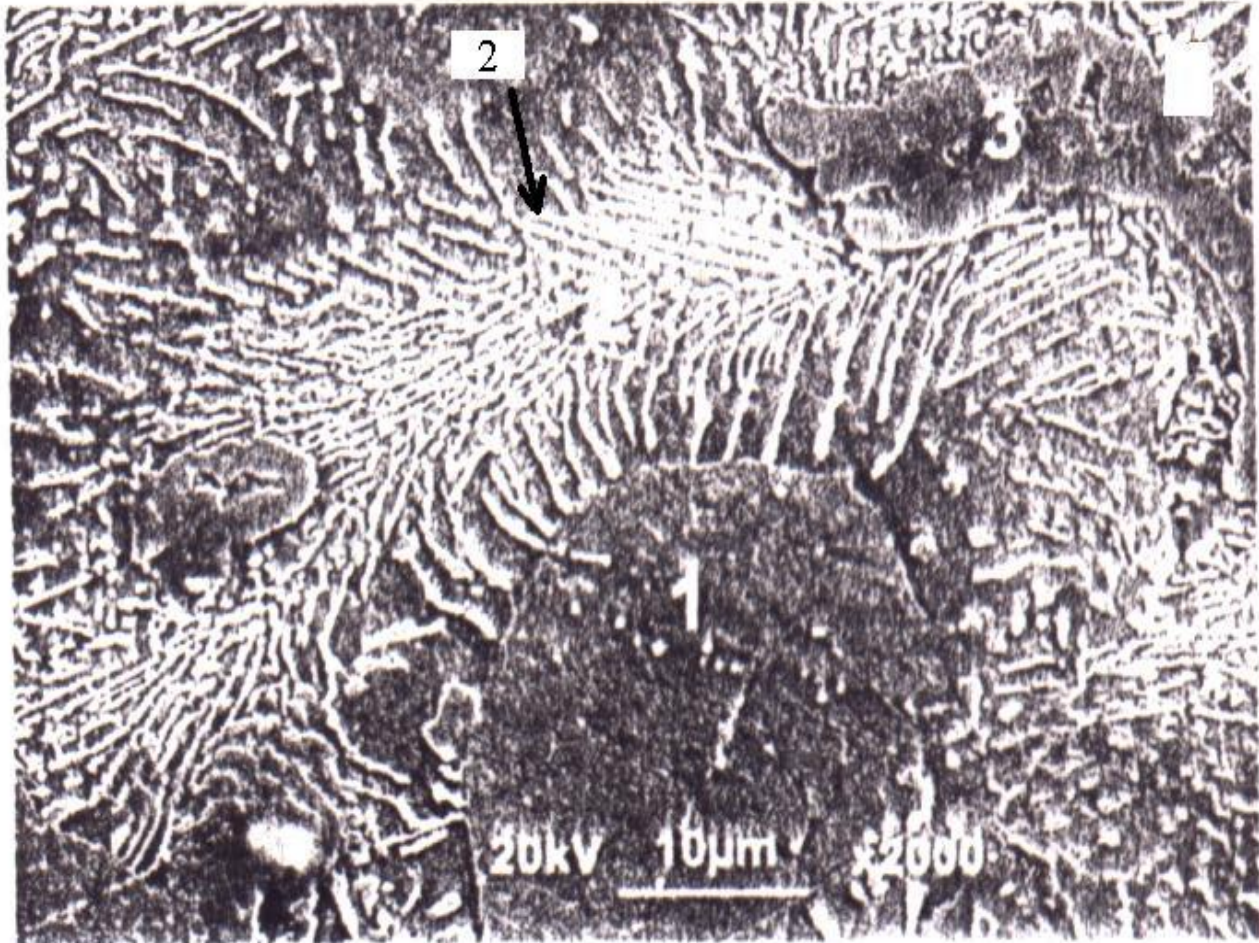


Fig. 2 - Micrografia da liga AZ91 mostrando suas fases.

A fase indicada pelo número 1 é a fase rica em Magnésio [ $\alpha$ (Mg)]. Os números 2 e 3 indicam a fase eutética na forma lamelar e divorciada respectivamente.

Pode-se notar na região 2 as lamelas brancas e pretas de fase  $\alpha$  e  $\beta$  alternadamente. Essa região sofreu um resfriamento lento, o que possibilitou a difusão dos átomos. Na região 3, o resfriamento foi muito rápido o que causou a formação de uma fase metaestável. Na micrografia pode-se ver claramente uma região  $\beta$  massiva com ilhas de fase  $\alpha$ .

## 2.5 – Corrosão no Magnésio e da liga AZ91

### 2.5.1 – Corrosão Generalizada

No diagrama de Pourbaix, para o sistema Mg/H<sub>2</sub>O, conforme a Figura 3 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 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. Abaixo deste pH, ocorre a corrosão generalizada do Magnésio. O óxido termodinamicamente menos estável é MgO, e o mais estável é o Mg(OH)<sub>2</sub>.

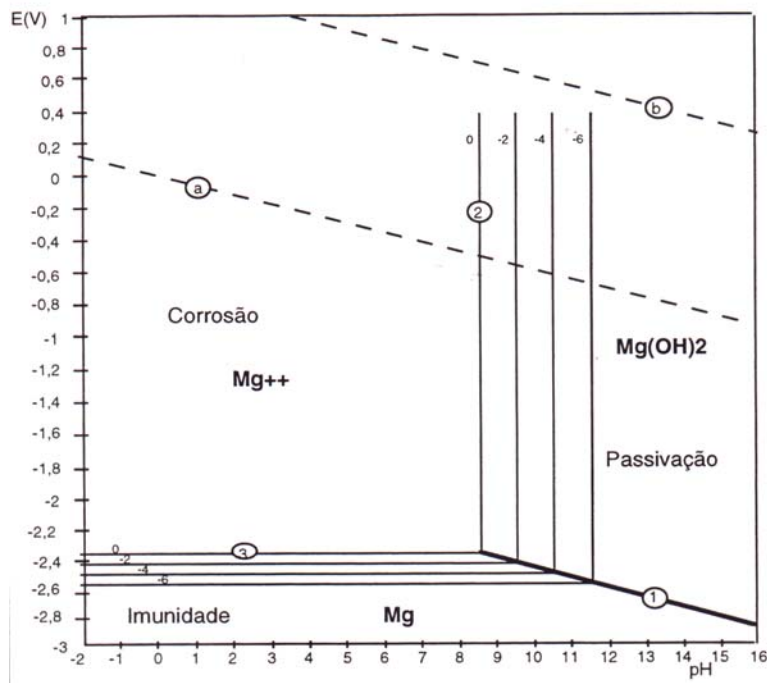


Figura 3 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Mg – H<sub>2</sub>O. [14]

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 Magnésio 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



umentam 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 altos.

No trabalho de Scepanovic [4] foi observado que a iniciação da corrosão ocorre mais facilmente quanto mais agressivo o eletrólito, quanto maior o aumento da temperatura ou da concentração de íons cloreto, ou ainda, com o decréscimo do pH. Em pH entre 13 e 14 a liga é passiva, não dependendo da temperatura.

O produto primário de corrosão em ar úmido é  $Mg(OH)_2$ . A taxa de ataque à baixas umidades é desprezível, mas aumenta consideravelmente acima de 90% umidade relativa. Uma reação secundária ocorre com dióxido de carbono, do que resulta carbonato hidratado e isso tende a selar o filme. Esta etapa de carbonatação é mais ativa à 57-90% U.R. Algum sulfato é formado também, A Tabela 3 mostra uma análise de produtos de corrosão em Magnésio, e foi realizada por Whitby [5]. Whitby descobriu que o filme tende a aumentar em massa em atmosferas secas e a perder peso em atmosferas úmidas. Isto foi atribuído à perda de elementos solúveis em água, particularmente sulfato. O ataque por água fria e pura é muito lento, e o filme de água formado pode, de fato, atuar como um agente protetor contra a atmosfera.

Produto de corrosão	Tipo de exposição e período ( dias )		
	Ambiente fechado		Ar livre
Dias	300	412	217
$Mg(OH)_2$	15,5	16,3	6,4
$MgCO_3$	46,6	46,5	37,5
$MgSO_4$	9,7	9,8	13,0
$H_2O$	28,2	27,4	37,7
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	-	-	2,9

Tabela 3 – Produtos de corrosão do Magnésio puro, em gramas. A água foi calculada por diferença de massa[5].

## 2.5.2 – Corrosão Localizada

O Magnésio 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, segundo Godard, et al [6] :

- 1) **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.
- 2) **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.
- 3) **Por Fresta:** Dá-se na superfície do Mg puro na presença da solução NaCl. A corrosão por fresta foi observada somente em algumas ligas, e é devida à presença de um ânion agressivo em célula oclusa.
- 4) **Pites:** 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.

- 5) **Corrosão sob tensão:** Sob certas condições do meio, o Magnésio é suscetível à fragilização por hidrogênio, que induz à fratura na temperatura ambiente.
- 6) **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.

### 2.5.3 – Corrosão de ligas de Magnésio

Song et al [7] confirmou que o desempenho à corrosão da liga AZ91 é determinado por sua microestrutura, 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 em massa) 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 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, embora algumas vezes  $\beta$  esteja presente como Mg<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>. Tipicamente, a microestrutura tem  $\beta$  no contorno de grão  $\alpha$ . Segundo o autor as ligas AZ21 (1,33% Al e 0,59% Zn em massa) e AZ501 (51,04% Al e 0,38% Zn em massa) possuem uma única fase,  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente.

Song comparou 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, e (b) taxa de despreendimento de hidrogênio no  $E_{corr}$ . A fase  $\beta$  estava muito estável nesta solução, inerte à corrosão, e é um cátodo efetivo. A fase  $\beta$  tem duas influências

na corrosão: como barreira (baixa taxa de corrosão) e como um cátodo galvânico (eficiente para desprendimento  $H_2$ ).

- Se a fração  $\beta$  é **alta**, então esta fase 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. 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 de  $H_2$  é 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.

Quanto à corrosão de elementos de liga, Makar e Kruger [8] observou que, quanto à taxa de corrosão medida nas ligas binárias de Mg, 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 e 3,5% em peso, de NaCl.

Por outro lado, Song et al [7] 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 de densidade de corrente 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 potencial de pite.

Já para o caso do elemento de liga Zinco, Song et al [7] concluíram 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 Al-Zn mostrou que, ao ser dissolvido homoganeamente nesta liga, tem maior influência na resistência à corrosão do que no caso da liga de Mg, isto é, o Zn produziu uma diminuição no potencial de pite do Al de aproximadamente 200mV.

#### 2.5.4 – Natureza da superfície corroída

Quando a corrosão ocorre em uma superfície lisa polida de uma liga de Magnésio, esta superfície se torna áspera devido à ação química, e após o ataque inicial o grau de aspereza não muda apreciavelmente. Em atmosferas industriais usuais o ataque é uniforme, mas em imersão, incluindo corrosão em poças de condensação, o ataque pode ser, e geralmente é irregular. Algumas áreas se tornam anódicas em relação à outras áreas, e obtêm-se pites, Até mesmo em atmosferas rurais ou a aspereza é resultado do processo de pitting.

Existe grande diferença entre o aspecto de ligas de Magnésio-Alumínio e Magnésio-Zinco, por exemplo, após o processo de corrosão. No primeiro, o fenômeno de pitting se revela de forma em que os pites são estreitos e profundos, enquanto que no segundo, estes pites são largos e rasos, o que os dá o aspecto de superfície ondulada.

O ataque desigual que ocorre em água corrente, condensados, ou outros eletrólitos fracos, pode causar perfurações em chapas finas e pites muito profundos em peças fundidas. Em eletrólitos mais fortes o efeito é variável. Em soluções contendo cloretos, como água do mar, o ataque no metal geralmente resulta em pites em apenas algumas áreas. Em ambos os casos ligas de

Magnésio não são apropriadas para uso em líquidos aquosos, sem um tratamento prévio, já que elas não são intrinsecamente resistentes à estes eletrólitos[9].

## 2.6 – Estrutura do óxido sobre Magnésio e Ligas

Sato [10] refere que o filme de óxido passivante, que se forma naturalmente na superfície de metais, pode apresentar-se em duas camadas: o da camada externa é considerado poroso e o da camada interna, compacto, como uma barreira. 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 / eletrólito e reagem com os íons Oxigênio e outros ânions presentes no eletrólito para formar a parte externa do óxido, como mostra a Figura 4.

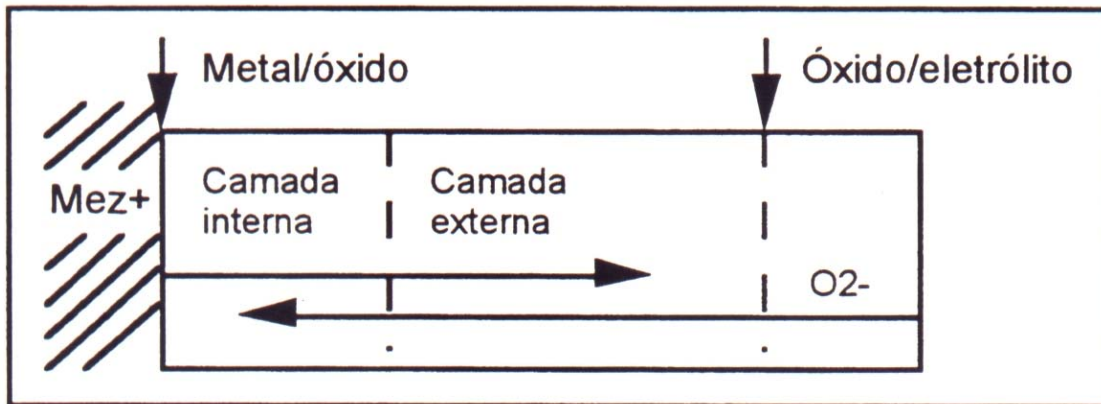


Figura 4 – Esquema mostrando migração iônica entre as regiões do óxido.

Filmes de óxido formam-se naturalmente sobre o Mg puro e sobre a liga de MgAl. Nordlien et al [11] estudou o efeito da formação destes filmes sobre o Mg puro em ar seco, ar úmido e água. Quando necessário, o Magnésio foi exposto a aproximadamente 65% U.R. e 30°C, obteve-se um filme de espessura entre 100 a 150 nm, 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 três camadas: camada interna celular (0,4 a 0,6  $\mu\text{m}$ ), uma região densa intermediária (20 a 40 nm) e uma camada externa com morfologia de placas (1,8 a 2,2  $\mu\text{m}$ ). Estas placas possuem orientação perpendicular ao substrato e região amorfa e cristalina. A Figura 5 mostra este filme.

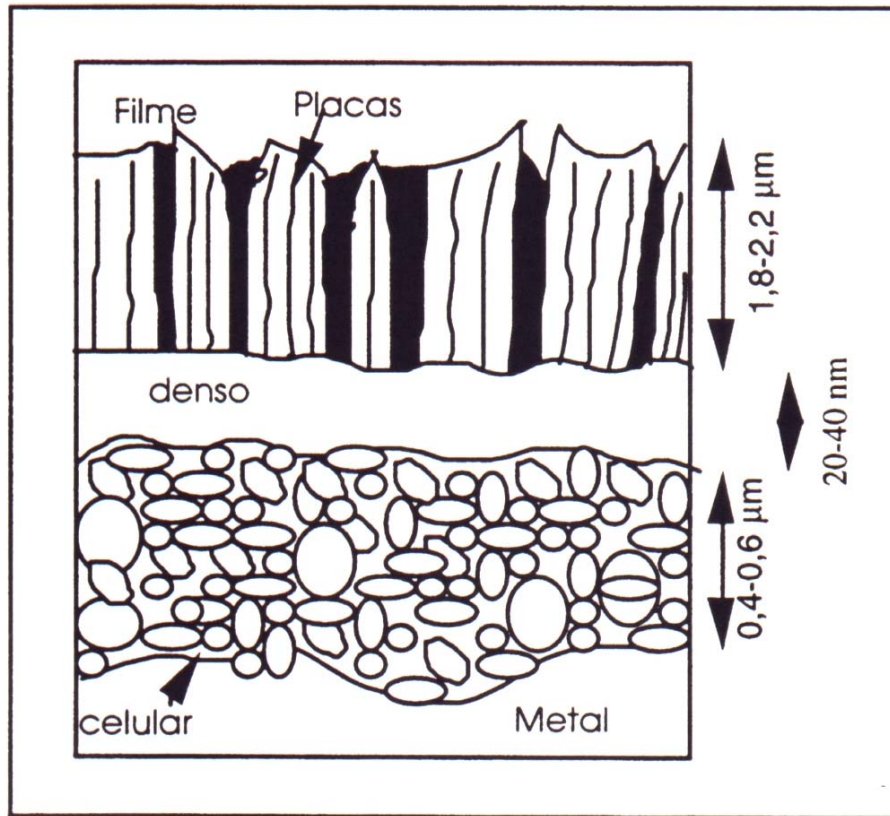


Figura 5 – Esquema mostrando as três regiões de um óxido formado em água.

Song [7] afirma 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 intermediária de MgO e uma camada externa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . A formação do hidróxido (mais estável) se deve à reação lenta do MgO com a água, indicando que existe uma camada de hidróxido hidratado no topo do filme superficial (Figura 6). O contorno das três camadas não é visível, e as composições devem variar gradualmente de uma camada para

outra.

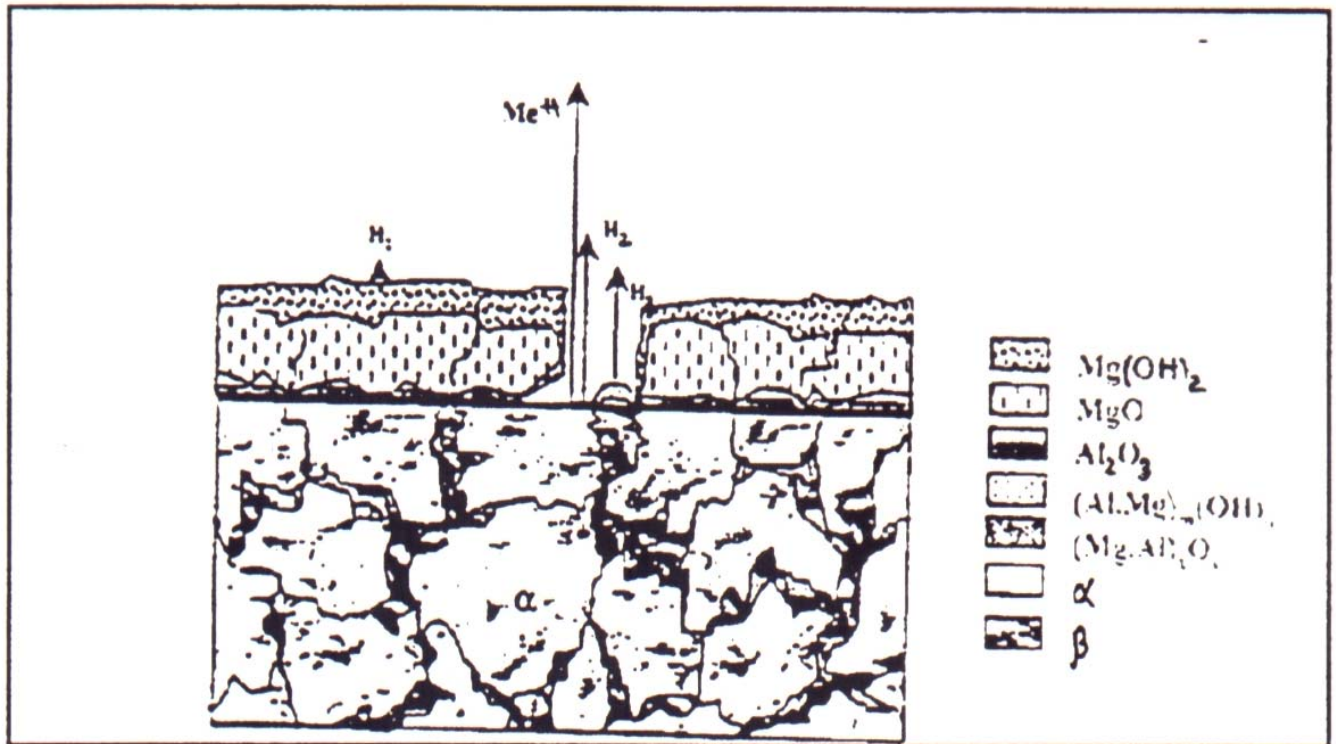


Figura 6 – Esquema mostrando as regiões do filme passivo da liga AZ91.

## 2.7 - Anodização

Oxidação anódica ou anodização, quando aplicada em superfícies metálicas, é a produção de um revestimento, geralmente de óxidos, na superfície deste metal, por um tratamento eletrolítico em uma solução adequada, em um sistema onde o metal é o ânodo. Apesar de existir um grande número de metais que podem sofrer anodização, incluindo Alumínio, Magnésio, Tântalo, Titânio, Vanádio e Zircônio, apenas o Alumínio e em menores proporções o Magnésio, são anodizados em escala comercial. Este tratamento consiste, portanto, de um crescimento forçado da camada já existente de óxidos nestes materiais, como citado anteriormente.

Este crescimento do filme no Magnésio se dá pela repetida quebra e formação da camada de óxidos presente na superfície da liga.



A oxidação anódica do Magnésio *puro*, geralmente não produz um filme com resistência à corrosão suficiente para agüentar exposição à atmosferas agressivas sem um tratamento posterior, como pintura ou selagem, e as soluções utilizadas contém misturas complexas de fosfatos, fluoratos, e cromatos. No caso do Alumínio *puro*, um tratamento simples produz um filme de óxidos duro, compacto, e fortemente aderente, o que confere um aumento considerável na proteção contra ataques corrosivos.

Uma das aplicações mais difundidas da anodização, e que pode ser encarada como uma vantagem deste tipo de processo, são as possibilidades decorativas do filme de óxidos, que pode ser completamente transparente em Alumínio de alta pureza (99,99 por cento Al) e determinadas ligas, o que possibilita um grande aumento na resistência à corrosão sem afetar sua textura ou polimento. Em metais de baixa pureza, e outras ligas, o filme se apresenta numa coloração leitosa, ou acinzentado ou amarelado, apesar desta deterioração ser praticamente inexistente a purezas da ordem de 99,7 a 99,8 por cento de Alumínio. A aparência do filme pode ser influenciada pelo tipo de tratamento, e o filme de óxidos pode ser pintado, com o uso de corantes orgânicos ou inorgânicos, que ficam presos na superfície porosa do filme, o que produz uma gama bem variada de colorações. A Tabela 4 mostra as principais funções de filmes anódicos para Alumínio[12].

Decoração	Obtenção de texturas, cores ou aparências específicas.
Proteção	Proteção contra corrosão e desgaste. Manutenção das propriedades estéticas. Manter alta reflexividade.
Como base para outros revestimentos	Base para revestimentos orgânicos. Base para revestimentos eletrodepositados. Base para lubrificantes sólidos.
Funções de engenharia	Superfícies duras, resistentes à abrasão. Isolantes elétricos. Capacitores elétricos. Absorção de radiação de calor. Controle térmico em naves espaciais.

Tabela 4 – Principais funções de revestimentos anódicos no Alumínio.

Os objetos a serem anodizados devem apresentar uma superfície bem lisa e polida, pois as soluções utilizadas geralmente são bem concentradas, e qualquer falha nesta superfície, pode causar um acúmulo destas substâncias. Pode se dar inúmeros pré-tratamentos mecânicos e químicos, incluindo polimento, desengraxe, ataque químico, etc., mas antes da anodização, a superfície deve estar livre de gorduras e graxas.

Após o tratamento anódico, as peças são retiradas do eletrólito e cuidadosamente lavadas em água corrente, a fim de remover traços de solução. Neste estágio, o filme anódico absorve substâncias com facilidade, e cuidados devem ser tomados para evitar contaminação por óleos ou graxas, principalmente se seu destino é coloração. A coloração se realiza em corantes pré-aquecidos à 50-60°C por 20 min. A Figura 7 mostra uma célula de anodização típica.

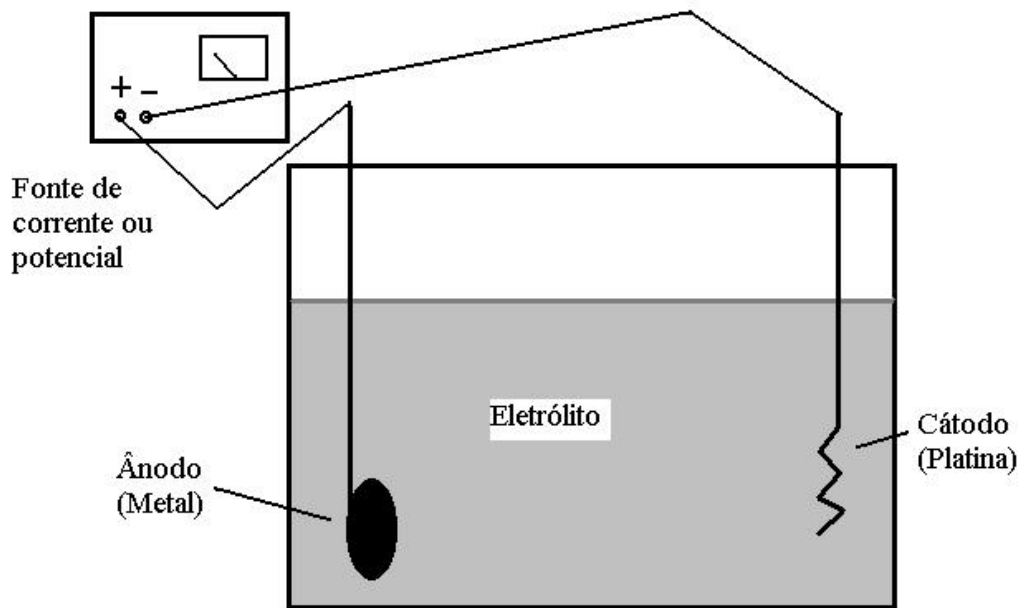


Figura 7 – Esquema mostrando uma célula de anodização

Após a retirada do metal do eletrólito, e após a coloração, se for o caso, geralmente é realizado uma selagem na superfície, de modo a fechar todos os poros existentes neste filme de óxidos. Esta é uma etapa muito importante, já que estes poros, se abertos, se tornam locais onde pode iniciar corrosão localizada. A Tabela 5 mostra o número de poros por polegada quadrada para filmes formados em diferentes eletrólitos em uma liga Al-Mg. Pode-se notar que a quantidade de poros varia em função do eletrólito e do potencial aplicado na célula[9].

Eletrólito	Temperatura °C	Potencial ( V )	Poros / in <sup>2</sup>
Ácido Sulfúrico 15%	10	15	498x10 <sup>9</sup>
		20	334x10 <sup>9</sup>
		30	179x10 <sup>9</sup>
Ácido Crômico 3%	49	20	140x10 <sup>9</sup>
		40	52x10 <sup>9</sup>
		60	27x10 <sup>9</sup>
Ácido Oxálico 2%	24	20	230x10 <sup>9</sup>
		40	75x10 <sup>9</sup>
		60	37x10 <sup>9</sup>

Tabela 5 – Número de poros em função da temperatura e do potencial aplicado.

O padrão imposto pelo poros no filme segue um padrão mais ou menos regular, e se apresenta na forma de células planas, como hexágonos com um poro central, enquanto as bases, que formam a camada barreira, como mencionado na seção 2.6, são arredondadas. A superfície do metal por baixo do filme é constituída, portanto, de um arranjo de depressões aproximadamente hemisféricas que aumentam de tamanho com o potencial de anodização. A espessura das paredes de uma célula individual é aproximadamente igual à espessura da camada barreira.

Enquanto a oxidação anódica ocorre a taxas constantes, e um padrão de célula uniforme na forma de células hexagonais é produzida, ocorre um movimento da interface óxido / metal como na Figura 8 [9].

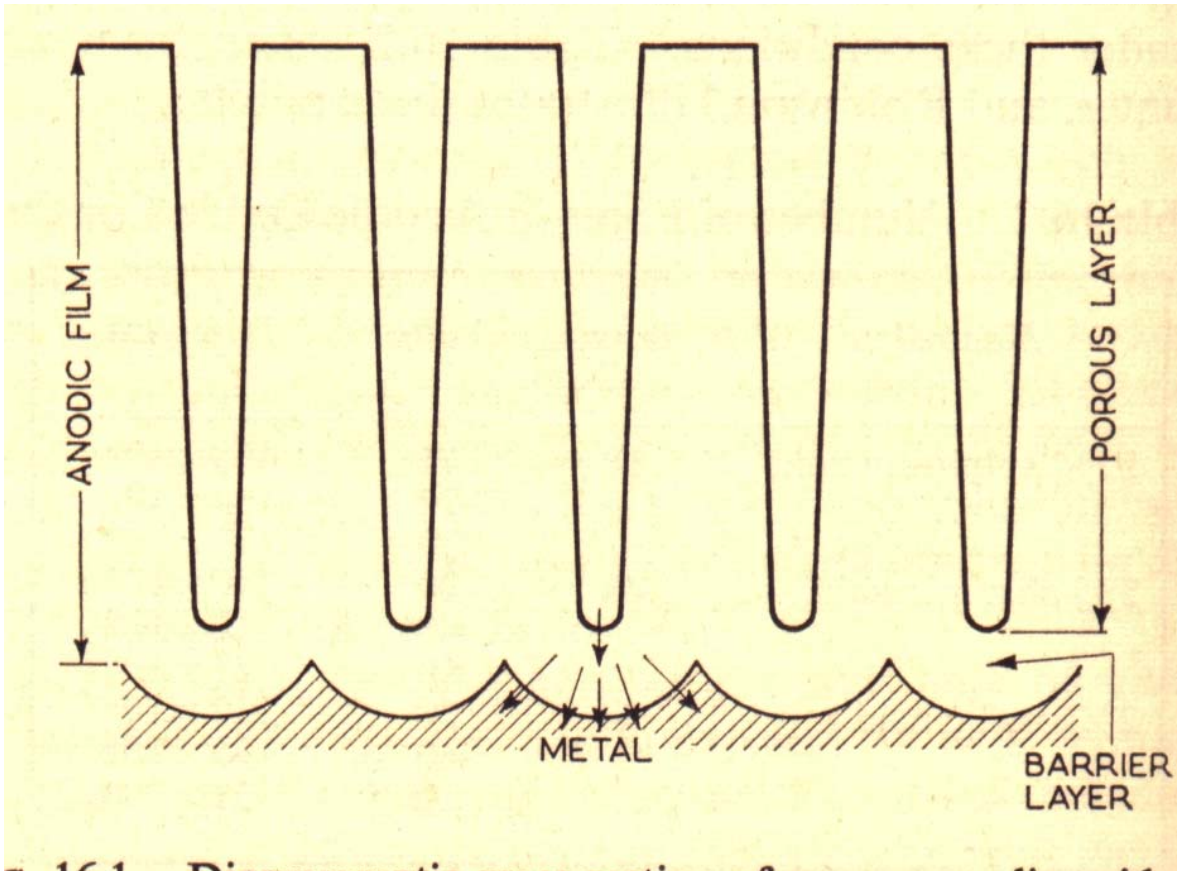


Figura 8 – Desenho mostrando o filme anodizado. A camada porosa, a camada barreira e a interface metal / óxido.

## 2.8 – Processos de proteção ao Magnésio

Tratamentos protetivos e decorativos para o Magnésio podem ser divididos nos seguintes grupos [13]:

- a) Tratamentos químicos, como ataque por ácidos, cromatização e anodização por fluoretos. Estes tratamentos ou limpam, ou passivam a

superfície de alguma forma, e na maioria dos casos apenas preparam a superfície para posteriores tratamentos superficiais como pintura.

- b) Anodização, incluindo HAE, Dow 17, e CR 22.
- c) Tratamentos orgânicos com selagem superficial com resinas epóxi.
- d) Pinturas convencionais como tintas como primers de cromatos.
- e) Eletrodeposição
- f) Revestimentos vítreos
- g) Misturas de tratamentos

Só trataremos da anodização por fluoretos e da anodização HAE, sendo que esta última é usada como comparativo neste trabalho.

### 2.8.1 - Anodização por Fluoretos

Na anodização por fluoretos, a liga sofre anodização em altas voltagens em uma solução de 10-30 por cento de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Enquanto existem partículas catódicas à mostra na superfície, ocorre passagem de corrente; no entanto, à medida que estas partículas são eliminadas e a superfície da liga de Magnésio se torna coberta por uma película intacta de  $\text{MgF}_2$ , a resistência elétrica torna-se considerável. O potencial aplicado é aumentado até por volta de 90-120 V e a operação é encerrada após 10-15 min ou quando a densidade de corrente fica menor que  $5 \text{ A} / \text{ft}^2$ . A temperatura não deve exceder  $30^\circ\text{C}$ . Pode ser usada corrente contínua ou alternada.

Além de passivar a superfície, a anodização por fluoretos tem diversas outras características úteis: forma uma boa base para tratamentos posteriores de acabamento; não afeta negativamente a resistência à fadiga e variações dimensionais são praticamente zero.

O aspecto após o término do processo o filme apresenta aparência uniformemente branca ou acinzentada. Áreas mais escuras podem indicar potenciais muito baixos, tratamento incompleto, ou encapsulamento de gases. Se

o banho estiver gasto ou muito quente, o filme apresenta-se como que escorrido [13].

Este tipo de processo apesar de bastante utilizado não será usado como comparativo neste trabalho.

### 2.8.2 – Processo HAE

O processo HAE foi inventado em 1951, por H. A. Evangelides e foi patenteado pela Frankford Arsenal, uma empresa dos Estados Unidos. Antes da chegada do método HAE, a anodização do Magnésio não era uma prática muito utilizada, devido principalmente ao alto custo dos tratamentos e da dificuldade dos processos. O tratamento HAE, no entanto mudou o posicionamento pois proporcionou um filme muito duro de coloração atraente e com excelente resistência à corrosão, alto ponto de fusão, boa resistência dielétrica, e resistência ao choque térmico.

Estes processos são aplicados da mesma forma que a anodização por fluoretos. O potencial é aumentado até aproximadamente 90V antes do fim do processo, enquanto o revestimento se torna quase completo e a corrente cai a valores comparativamente baixos.

O eletrólito HAE é formado por uma mistura de substâncias como NaOH, KOH,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , KF e  $\text{KMnO}_4$ , em diferentes concentrações. Neste trabalho faremos a comparação da morfologia de filmes anodizados em NaOH, KOH e no eletrólito comercial HAE.

Ataques com ácidos não são necessários antes da anodização já que o tratamento elimina areia (proveniente da fundição) e lubrificantes à base de grafite. Só é necessário um desengraxe da peça antes do tratamento, se a superfície estiver em bom estado. Se a superfície não estiver em bom estado é necessário que se realize um lixamento e/ou polimento nesta superfície.

Os filmes obtidos por este tratamento são muito porosos, e absorvem óleos e graxas facilmente e são bases muito boas para pinturas. De fato, se não sofrerem selagem podem ocorrer perfurações em atmosferas marinhas. Alguns

métodos de selagem para filmes em ligas de Magnésio são imersão por cinco minutos em solução  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  1% sem posterior lavagem, seguida por imersão em solução de dicromato - bifluoreto e posterior “envelhecimento” em atmosfera úmida.

Impregnação por grafite ou  $\text{MoS}_2$  pode ser utilizado para aumentar a resistência à abrasão.

No entanto, os selantes mais práticos e efetivos para filmes HAE são resinas epóxi do tipo Araldite. Desta forma o filme pode ser selado, se torna completamente à prova d'água, não abrasivo e pode servir como base para tintas [13].

### **3 – Procedimento Experimental**

#### **3.1 – Preparação das amostras**

##### **3.1.1 - Corte**

A preparação das amostras para anodização foi realizada a partir de um lingote da liga AZ91 HP fornecida por uma empresa alemã. Deste lingote foram extraídas diversas fatias que foram serradas em uma serra rotatória (marca BUEHLER). Estas fatias foram serradas transversalmente no lingote. O próximo passo foi a divisão destas fatias em diversos prismas de seção quadrada. Estes prismas sofreram um processo de torneamento de forma a se obter uma barra cilíndrica. Desta barra foram então cortadas as amostras com espessura de aproximadamente 1 mm. A Figura 9 mostra este procedimento.

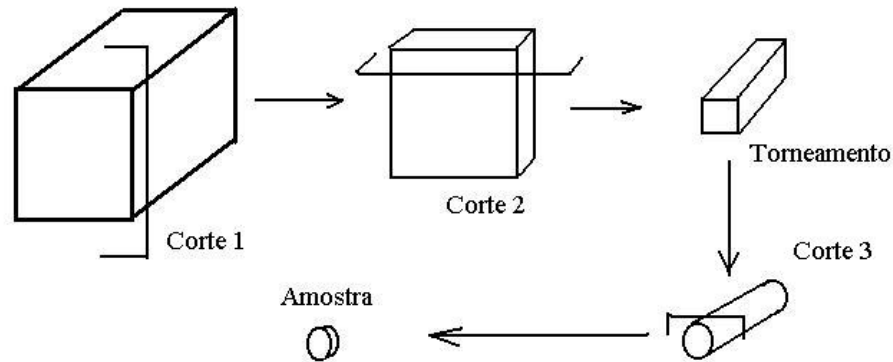


Figura 9 – Processo de preparação de amostras

### 3.1.2 – Lixamento

As amostras, depois de cortadas, passaram por uma seqüência de lixas, a fim de melhorar seu acabamento superficial. Foram lixadas em suas laterais com uma lixa #100 a fim de retirar rebarbas e suavizar seus cantos. A seguir, nas faces, foram lixadas com lixa #600 para retirara marcas mais profundas. Seguindo-se a técnica de lixamento, passou-se para lixas #1000 e #2000. Com isso conseguiu-se amostras de espessura de aproximadamente 0,8 mm e área de trabalho de aproximadamente 0,8 cm<sup>2</sup>.

### 3.1.3 – Polimento

O polimento das amostras foi realizado com o objetivo de obter uma superfície livre de qualquer defeito superficial. Foi utilizada uma pasta diamantada de 1µm e um pano de polimento de 1µm. Foi utilizado álcool comum ( 96°GL) como lubrificante em uma politriz de 600 rpm (marca STRUERS).

Os corpos de prova foram lavados em água corrente abundante, água destilada e álcool comum, para facilitar sua secagem. A secagem foi realizada com um secador de cabelos comum (ar quente).



### 3.2 – Preparação dos eletrólitos

Para os testes de anodização foram utilizados dois eletrólitos. O primeiro banho utilizado foi NaOH na concentração de 4N. Para isso foi misturada uma massa de 160 g de NaOH em 1L de água destilada. O segundo banho utilizado foi KOH, também na concentração de 4N. Para isso foi adicionada a 1L de água destilada uma massa de 224 g de KOH. O eletrólito comercial HAE foi adquirido no comércio.

### 3.3 – Ensaio de anodização

Foi montada uma célula de anodização em que a amostra ficava no fundo de um recipiente contendo o eletrólito. Esta amostra estava ligada a um contato que servia para a ligação na fonte. Como contra eletrodo foi utilizado um tubo de vidro, para isolamento, com um fio de platina trançada, que formava um tela na ponta que deveria entrar em contato com a solução. A Figura 10 mostra um esquema de um ensaio de anodização.

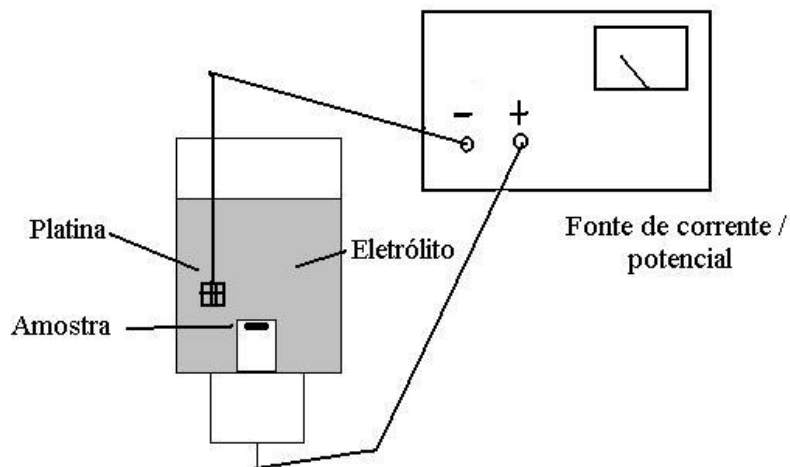


Figura 10 – Ensaio de anodização

Como mencionado anteriormente, foram utilizados dois eletrólitos, NaOH 4N e KOH 4N, que fazem parte do eletrólito comercial HAE.

Foram realizados ensaios de 10 minutos de duração, após os quais era desligada a fonte de potencial, e interrompida a coleta de dados. A coleta de dados era realizada com um software denominado Testpoint, que faz acompanhamento simultâneo da variação de corrente e potencial ao longo do tempo de ensaio. A fonte foi montada no próprio laboratório, e permite ajuste tanto do potencial máximo, quanto da corrente máxima aplicada no ensaio.

Foram realizados testes em dois potenciais diferentes: 70V e 90V. Os ensaios a 90V foram realizados com base na literatura, pois se sabia que haveria uma formação de um óxido espesso. Os ensaios realizados a 70V foram realizados com o objetivo de se obter um filme mais fino, que pudesse mostrar características diferentes dos filmes.

Foram realizados ensaios em diferentes densidades de corrente, para os dois potenciais e para os dois eletrólitos. Isto era feito, variando-se a corrente máxima atingida no ensaio, e mantendo-se a área da amostra igual.

O intervalo de coleta de dados no software foi acertado em 0,5 segundo, ou seja duas coletas a cada segundo, o que garante uma boa caracterização dos parâmetros desenvolvidos pelo ensaio.

### 3.4 – Limpeza e armazenamento das amostras

As amostras, após os ensaios foram lavadas em água corrente, água destilada e aparelho de ultra-som ULTRASONIC Cleaner (marca THORNTON), com água destilada, para remover quaisquer traços de solução da superfície da amostra. Após a secagem, a ar quente, as amostras foram acondicionadas em envelopes de papel.

### 3.5 – Análises no Microscópio Eletrônico de Varredura

Neste trabalho foram realizadas micrografias nas amostras obtidas nos ensaios de anodização, a fim de se obter caracterizações da microestrutura da superfície, e também análises de EDS a fim de se verificar os diferentes elementos presentes em fases e defeitos do filme. As amostras foram metalizadas em ouro por um tempo de 40 segundos.

## 4 - Resultados e Discussão

Os filmes obtidos nos ensaios de anodização foram avaliados e qualificados segundo alguns critérios. Estes critérios utilizados para avaliar a morfologia dos filmes estão relacionados com a coleta de dados dos ensaios, e de análises dos próprios filmes no Microscópio Eletrônico de Varredura e análises de EDS.

Com estes dados pudemos ter uma idéia de como o eletrólito, o potencial de anodização, a densidade de corrente, e a composição da liga influenciam no aspecto final do filme.

Além disto foi feita uma comparação com amostras obtidas de anodizações realizadas no eletrólito comercial HAE, que foram submetidas à praticamente todos os testes que as demais amostras.

Os critérios utilizados para avaliação dos filmes obtidos foram:

- a) Avaliação das curvas de densidade de corrente e potencial obtidas nos ensaios de anodização em dois potenciais (70V e 90V) e em diferentes eletrólitos (HAE, NaOH e KOH).
- b) Cálculo da carga necessária para formação do filme nos dois potenciais, nos eletrólitos NaOH e KOH, e em diferentes densidades de corrente.

- c) Avaliação de gráficos Carga x densidade de corrente para ambos os potenciais, e para ambos eletrólitos.
- d) Avaliação da morfologia dos filmes no MEV.
- e) Análises de EDS, da superfície dos filmes, principalmente em falhas e fases diferentes.

#### 4.1 – Análise das curvas Potencial x tempo e Densidade de corrente x Tempo

Como mencionado acima, foram realizados testes com dois eletrólitos, NaOH 4N e KOH 4N, que fazem parte do eletrólito comercial HAE. Nestes dois eletrólitos, e também no HAE, foram realizados testes de anodização em dois potenciais, 90V, que era um potencial citado na literatura, que gera um óxido espesso, e 70V que deveria gerar um óxido mais fino, que serviria para avaliar a anodização em diferentes regiões da amostra.

Estes testes de anodização foram realizados da seguinte forma. Primeiro era ajustado o potencial máximo que deveria ser atingido no teste ( 70V ou 90V). Depois era acertada a corrente máxima que deveria ser atingida no ensaio. Esta corrente máxima foi variada, mantendo-se a área da amostra constante, de forma a se obter diversas densidades de corrente.

Quanto a fonte era ligada, a corrente atingia imediatamente seu máximo, devido à grande movimentação iônica proveniente da formação do filme. Notava-se na superfície do metal pontos luminosos, que percorriam a superfície, denominados *sparks*. O fenômeno de *Sparking* é causado pela quebra e reestruturação do filme. Como o potencial é alto, na região onde o filme foi quebrado existe uma densidade muito grande de corrente o que causa estas pequenas “luzes” que se movem na superfície. Por isso esta técnica pode ser denominada por alguns de “plasma anodização”, pois nestes pontos se atinge temperaturas muito altas, que causam a evaporação localizada do eletrólito. Este

vapor resultante, atinge gradientes de potencial muito altos, o que causa sua ionização.

Enquanto o filme cresce ocorre um aumento gradativo do potencial, devido ao aumento de espessura do filme.

À medida em que o filme cresce de espessura a movimentação iônica diminui, devido ao isolamento elétrico causado pela barreira de óxidos, que impede esta movimentação. Por isso chega-se a um ponto onde a corrente cai a praticamente zero, e o potencial atinge o seu máximo.

O fenômeno de sparking está intimamente ligado à porosidade do filme, já que quanto maior o número de quebras e reestruturações do filme, maior o número de imperfeições na superfície deste.

Quando a corrente cai à praticamente zero, e o potencial atinge seu máximo, o filme já está praticamente todo formado e relativamente pouco crescimento vai acontecer. O fenômeno de sparking pode continuar nesta fase, porém com bem menos intensidade. A Figura 11 mostra um ensaio de anodização típico.

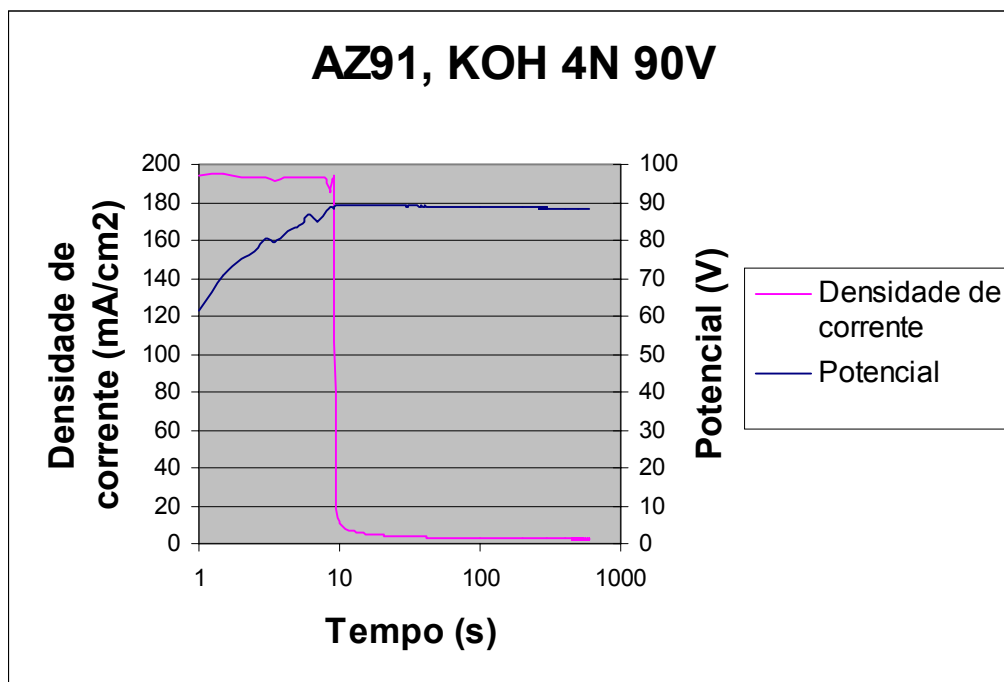


Figura 11 – Gráfico de um ensaio de anodização da liga AZ91, em KOH 4N à 90V.

As Figuras 12 e 13 mostram ensaios para HAE à 70V e NaOH à 90V.

Os picos presentes em praticamente todos os gráficos de densidade de corrente, indicam onde houve o fenômeno de sparking, ou seja, um aumento grande da densidade de corrente causada por uma quebra de filme e uma conseqüente concentração de corrente nesta falha.

Seguindo este conceito tem-se que, para um ensaio onde se verifica um grande número de picos na curva de densidade de corrente, o filme obtido é provavelmente bem poroso.

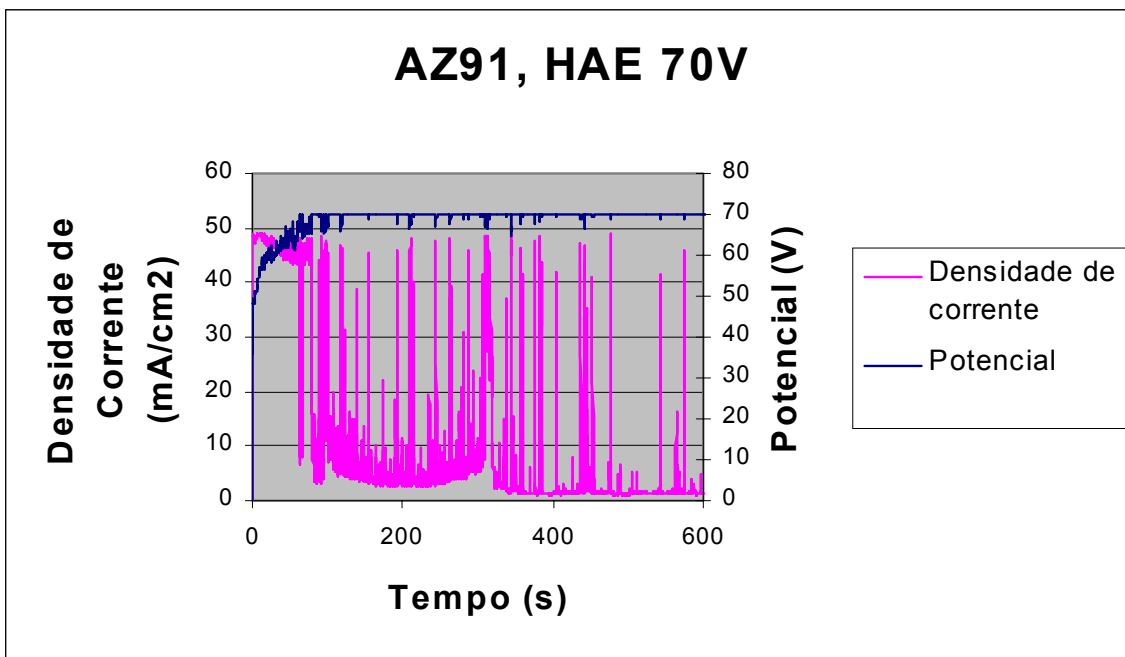


Figura 12 – Gráfico de um ensaio de anodização da liga AZ91, em eletrólito HAE a 70V.

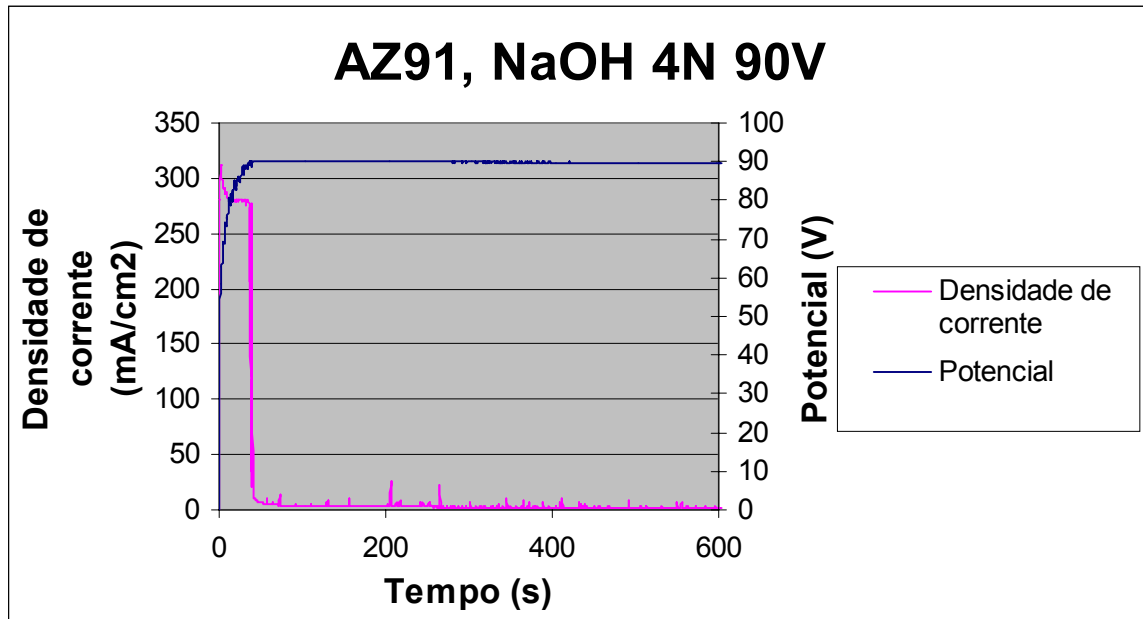


Figura 13 – Gráfico de um ensaio de anodização da liga AZ91, em NaOH 4N à 90V.

Se detalharmos a região após a formação do filme, em gráficos dos três eletrólitos, podemos notar que a anodização em HAE produz muitos picos nesta região. Isto indica que há uma grande formação de sparkings neste eletrólito, nesta região, e isso pode indicar um filme mais poroso. A Figura 14 mostra este detalhe.

#### 4.2 – Cálculo da carga de passivação do filme

O cálculo da carga de passivação do filme foi realizado com o objetivo de se analisar o tempo de passivação do filme em função da densidade de corrente aplicada.

A carga de passivação do filme nada mais é que o tempo necessário para a passivação do filme multiplicada pela densidade de corrente. Isto foi feito para várias densidades de corrente em cada eletrólito e nos dois potenciais.

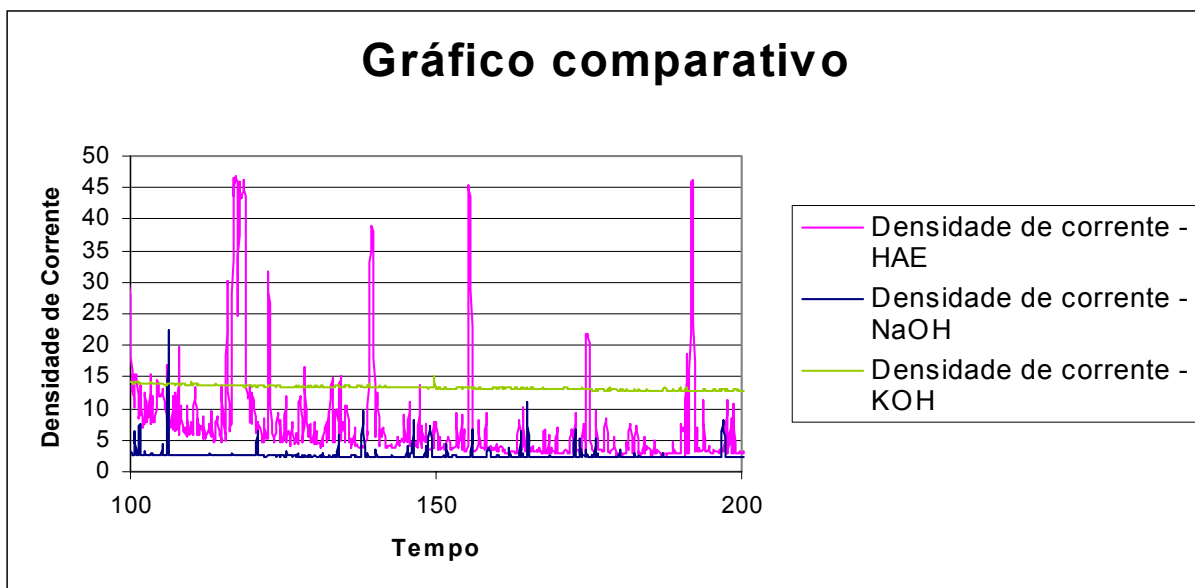


Figura 14 – Gráfico comparativo mostrando densidades de corrente nos três eletrólitos, num intervalo de tempo após a queda da corrente. Potencial nos três ensaios: 90V.

Com isso se obteve dois gráficos: o primeiro (Figura 15) mostra as cargas para diversas densidades de corrente em KOH 4N a 70V e 90V; o segundo (Figura 16) mostra o mesmo para NaOH 4N nas mesmos potenciais.

Analisando os gráficos podemos perceber a similaridade dos dois tipos de anodização. Os gráficos nos indicam que nos dois tipos de ensaios, qualquer mudança na densidade de corrente é compensada por uma mudança no tempo de passivação. Podemos perceber também que as cargas de passivação são menores para potenciais menores, mas também existe uma relação de compensação entre densidade de corrente e tempo de passivação nestes potenciais.



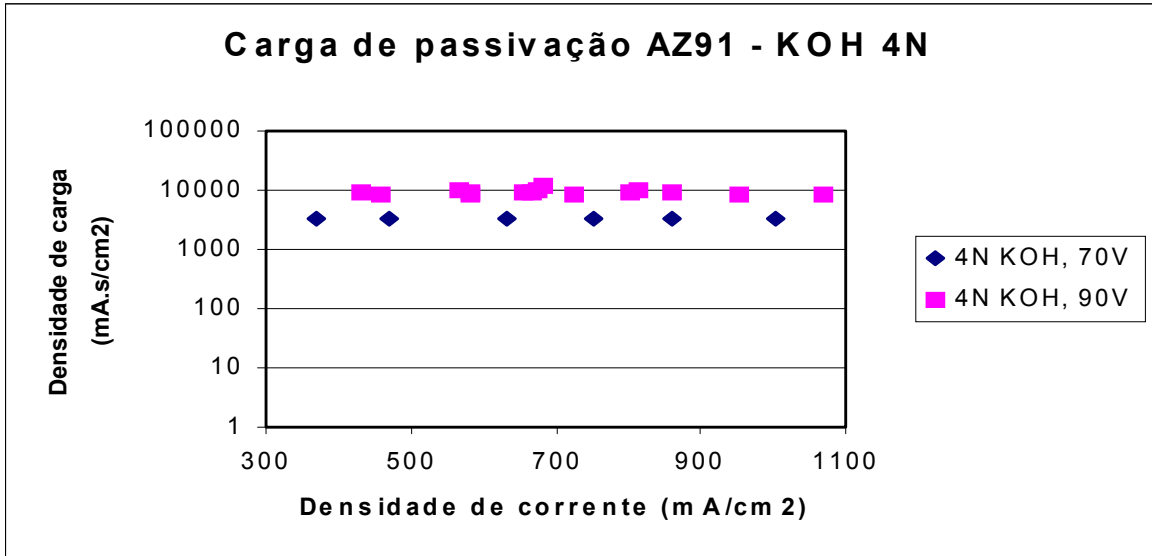


Figura 15 – Carga de passivação da liga AZ91 em KOH 4N, para diversas densidades de corrente.

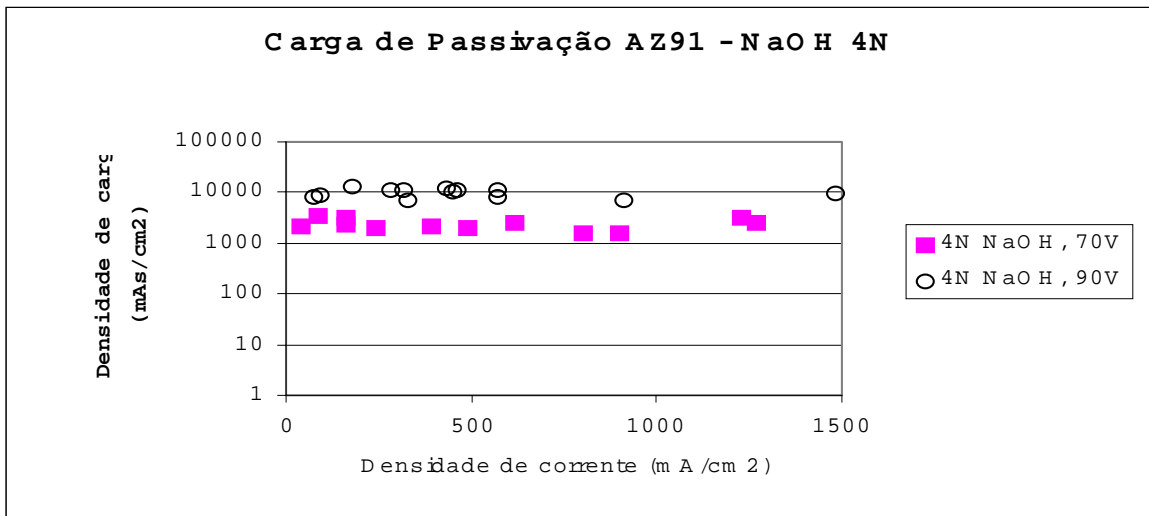


Figura 16 – Carga de passivação da liga AZ91 em NaOH 4N, para diversas densidades de corrente

Portanto, para os dois eletrólitos o tempo de passivação é praticamente o mesmo, tanto para densidades de corrente altas – que tem tempo de passivação curto -, quanto para densidades de corrente baixas – que tem tempo de passivação longo.

## 4.3 – Micrografias de Microscópio Eletrônico de Varredura

Para facilitar a discussão das micrografias elas serão divididas, primeiro em função do seu eletrólito e em seguida, em função de seu potencial.

### 4.3.1 – Eletrólito KOH 4N e Potencial 70V

A primeira coisa que percebemos quando analisamos as micrografias das amostras anodizadas a 70V e em KOH 4N, foi que como o filme era muito fino podíamos verificar como é a morfologia do filme sobre cada tipo de fase presente na liga. Assim percebemos que o filme formada sobre a fase  $\alpha$  tem coloração mais escura que a fase  $\beta$ , mais clara. Pudemos também analisar como era a morfologia do filme sobre as regiões eutéticas da liga, tanto do eutético lamelar, quanto do eutético divorciado. Nas regiões eutéticas lamelares pode-se verificar as listras claras de fase  $\beta$  se alternando com as listras escuras de fase  $\alpha$ . No eutético divorciado tem se um maciço claro de fase  $\beta$  com ilhas de fase  $\alpha$ . Na Figura 17 podemos perceber os dois tipos de eutético, e além disso uma matriz de fase  $\alpha$  (escura) em volta dos dois tipos de eutético.

Ao aproximarmos a micrografia acima (Figura 17) na região do eutético lamelar, podemos perceber que nas regiões de fase  $\beta$  (que possui uma concentração maior de Alumínio) - nas lamelar claras e no maciço da fase eutética divorciada – existe uma camada de cristais brancos. Estes cristais provavelmente são uma mistura de óxidos e hidróxidos de Alumínio e Magnésio. A Figura 18 mostra esta aproximação.

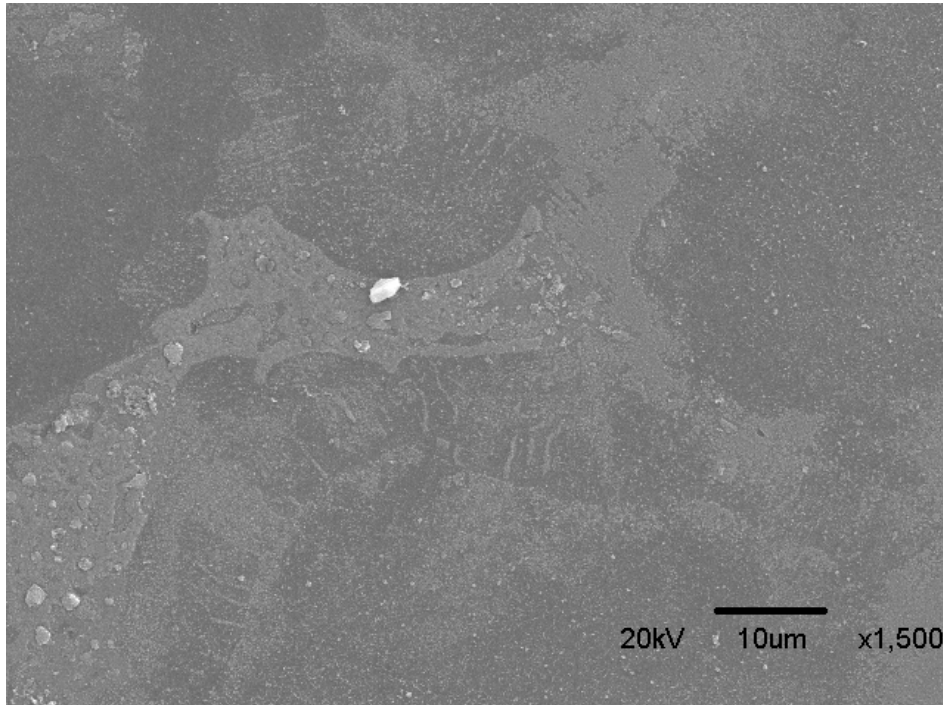


Figura 17 – Micrografia mostrando região eutética lamelar, região eutética divorciada e matriz de fase  $\alpha$ .

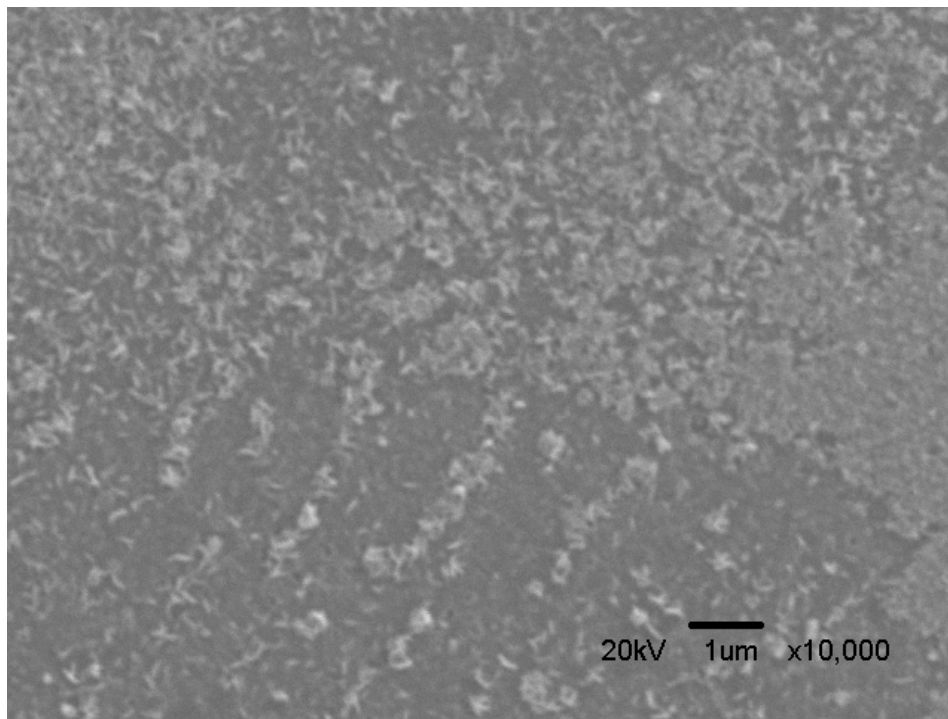


Figura 18 – Micrografia mostrando camada de cristais de óxidos e hidróxidos presentes na superfície da fase  $\beta$ .

A Figura 19 mostra uma região grande muito irregular e porosa, que vem a ser a fase  $\alpha$ . À medida em que o eutético divorciado se aproxima, esta região vai desaparecendo e, no maciço de fase  $\beta$  do eutético divorciado já se tem uma superfície muito mais regular, com a presença dos cristais de óxidos e hidróxidos mencionados anteriormente. Isto se deve à presença maior de Alumínio na fase  $\beta$ , o que ajuda na formação de um filme sem grande porosidade. Na parte de cima da foto se vê uma irregularidade no filme que foi estudada por EDS, e será mencionada mais adiante.

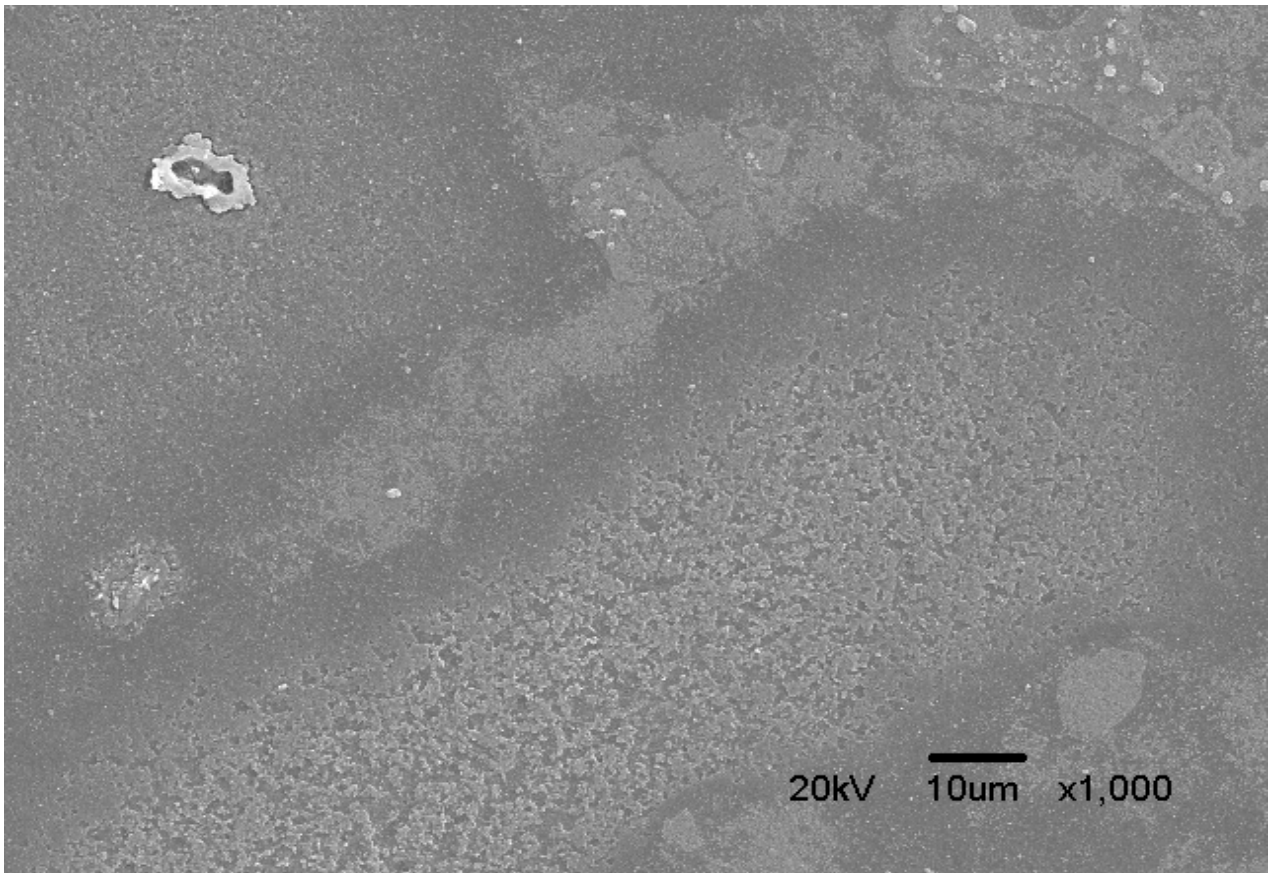


Figura 19 – Micrografia do filme formado sobre a liga AZ91 em KOH à 70V.

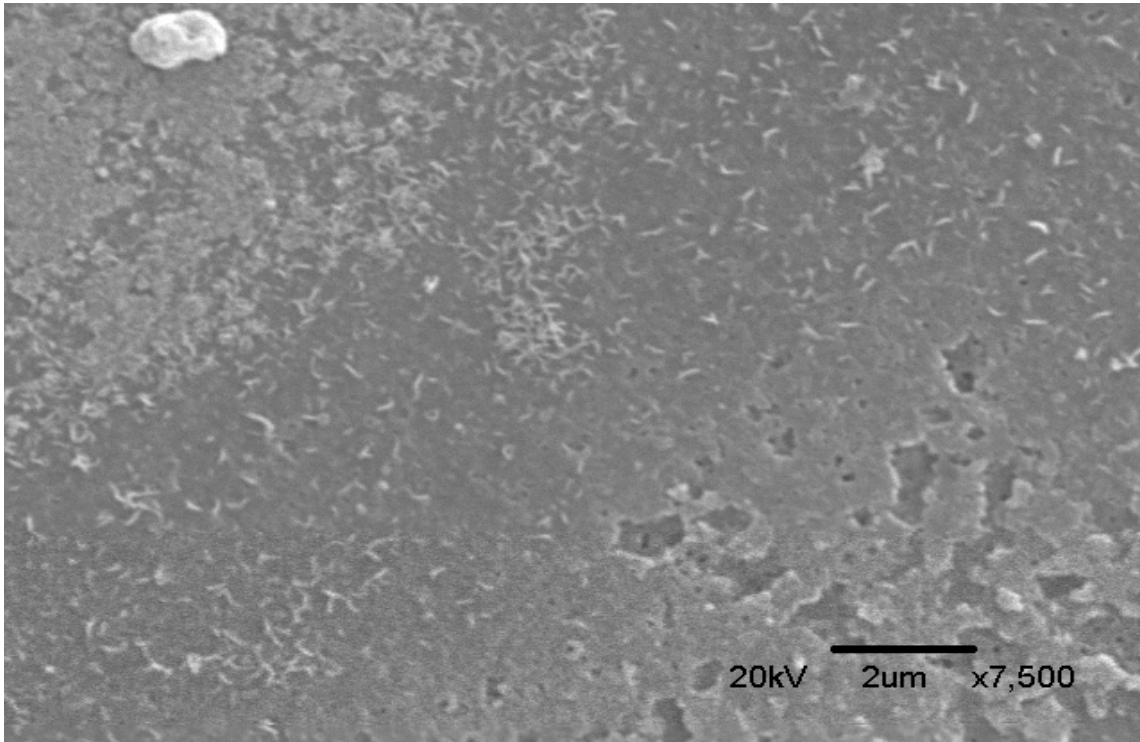


Figura 20—Ampliação da figura 19, mostrando o filme formado sobre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

A Figura 20 mostra mais detalhadamente a diferença entre a porosidade do filme nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

#### 4.3.2 – Eletrólito KOH 4N e Potencial 90V

A análise dos filmes obtidos na Microscopia Eletrônica de Varredura para a liga AZ91 anodizada em KOH, com potencial 90V, mostraram o esperado: um filme muito mais espesso do que o filme anodizado à 70V.

Ainda assim pode-se notar uma região mais lisa e uma região mais porosa. De acordo com o que se viu nos ensaios anteriores, pode-se concluir que a região mais lisa contém fase  $\beta$ , enquanto que a fase porosa é a matriz, constituída da fase  $\alpha$ .

Com esta espessura de filme não é possível visualizar a fase eutética lamelar pois nesta fase as lamelas de fases  $\alpha$  e  $\beta$  estão muito próximas umas das

outras, e o crescimento acaba por descaracterizá-las. No entanto, é possível visualizar o eutético divorciado como na Figura 21, onde pode-se perceber uma região mais lisa no centro da micrografia, cercada por uma região mais porosa (fase  $\alpha$ ).

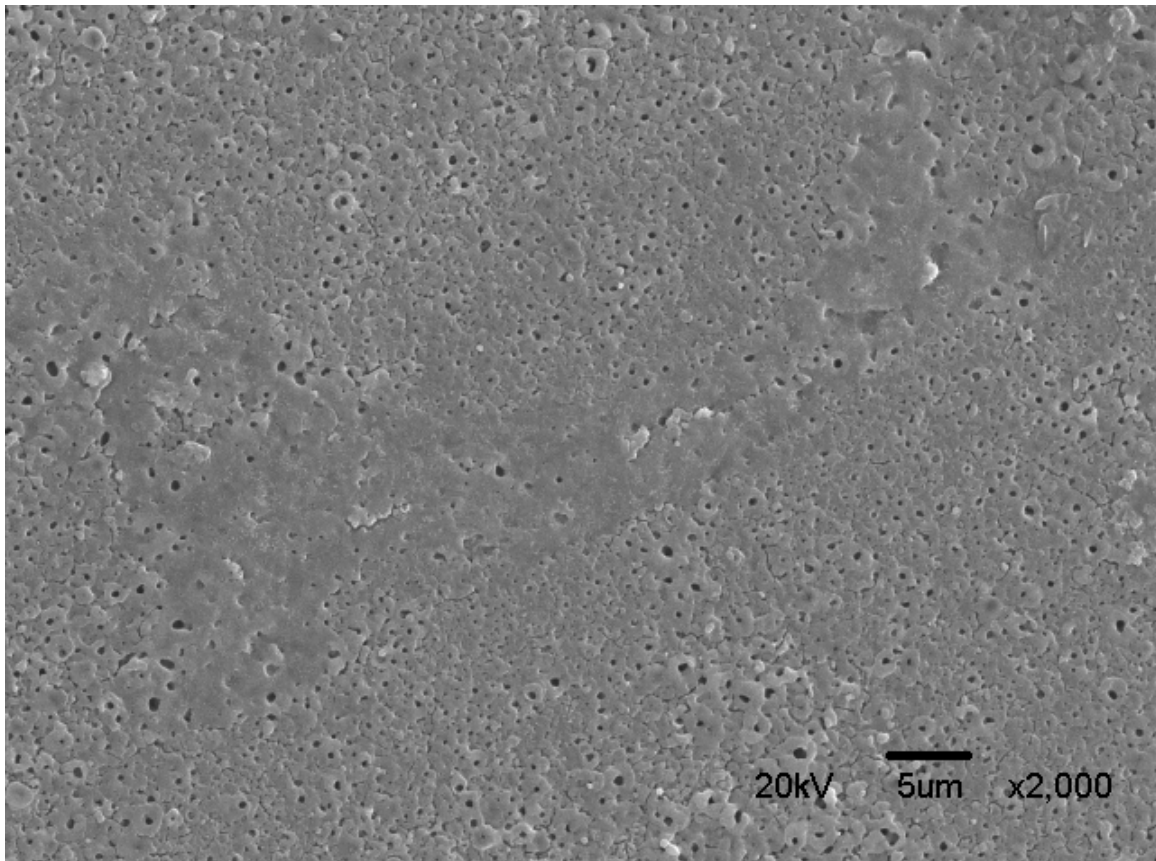


Figura 21 – Micrografia mostrando o filme formado sobre a liga AZ91 em KOH 4N à 90V.

A Figura 22 mostra também a diferença de porosidade entre as regiões que contém a fase  $\alpha$  e a fase  $\beta$ .

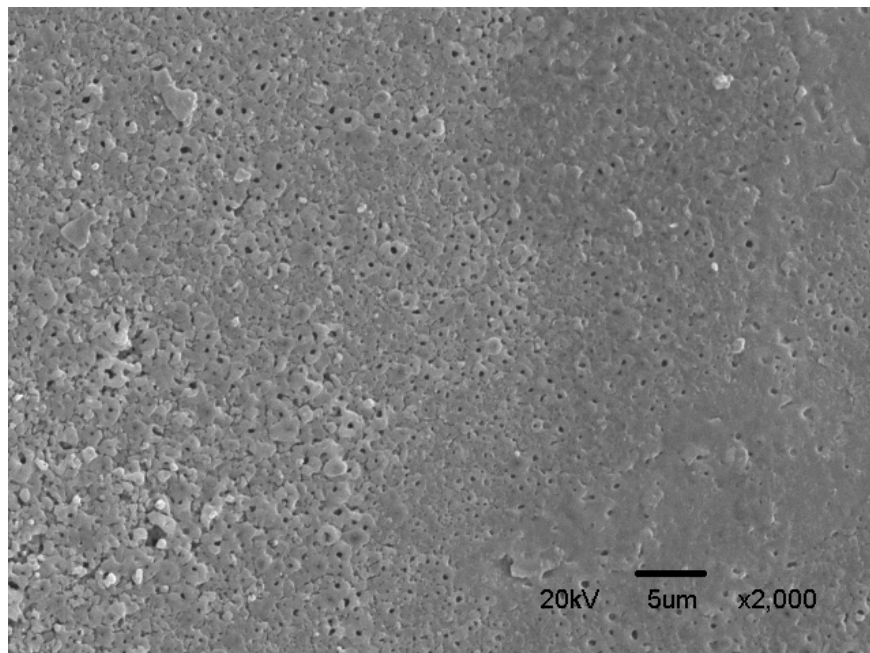


Figura 22 – Micrografia mostrando o filme formado sobre a liga AZ91 em KOH 4N à 90V. A fase  $\alpha$  está à esquerda e a região contendo fase  $\beta$  à direita.

Pode-se notar que existe uma região intermediária entre a região mais porosa e a mais lisa, onde existe um tamanho de poro mais ou menos regular.

#### 4.3.3 – Eletrólito NaOH 4N e Potencial 70V

A análise das micrografias destes ensaios revelaram a mesma distinção entre as fases que os ensaios em KOH 4N à 70V. A região contendo fase  $\beta$  apresentou a mesma coloração esbranquiçada e a mesma camada de cristais de óxidos e hidróxidos de Alumínio e Magnésio. A região de fase  $\alpha$  apresentou a mesma porosidade que no ensaio em KOH 4N e 70V.

Porém, neste ensaio pôde-se perceber que a uniformidade dos filmes formados sobre estas regiões parece ser muito maior. A fase  $\alpha$  não se apresentou na forma quebradiça e desregular como havia se mostrado no ensaio em KOH 4N à 70V. Pelo contrário, mostrou uma superfície muito regular e com tamanho de

poro parecido. Já a região rica em fase  $\beta$ , mostrou uma uniformidade bastante grande da camada de óxidos e hidróxidos de Alumínio e Magnésio formada em sua superfície.

A Figura 23 mostra a distinção de fases presentes neste filme. A Figura 24 mostra a regularidade do filme formada sobre as duas regiões.

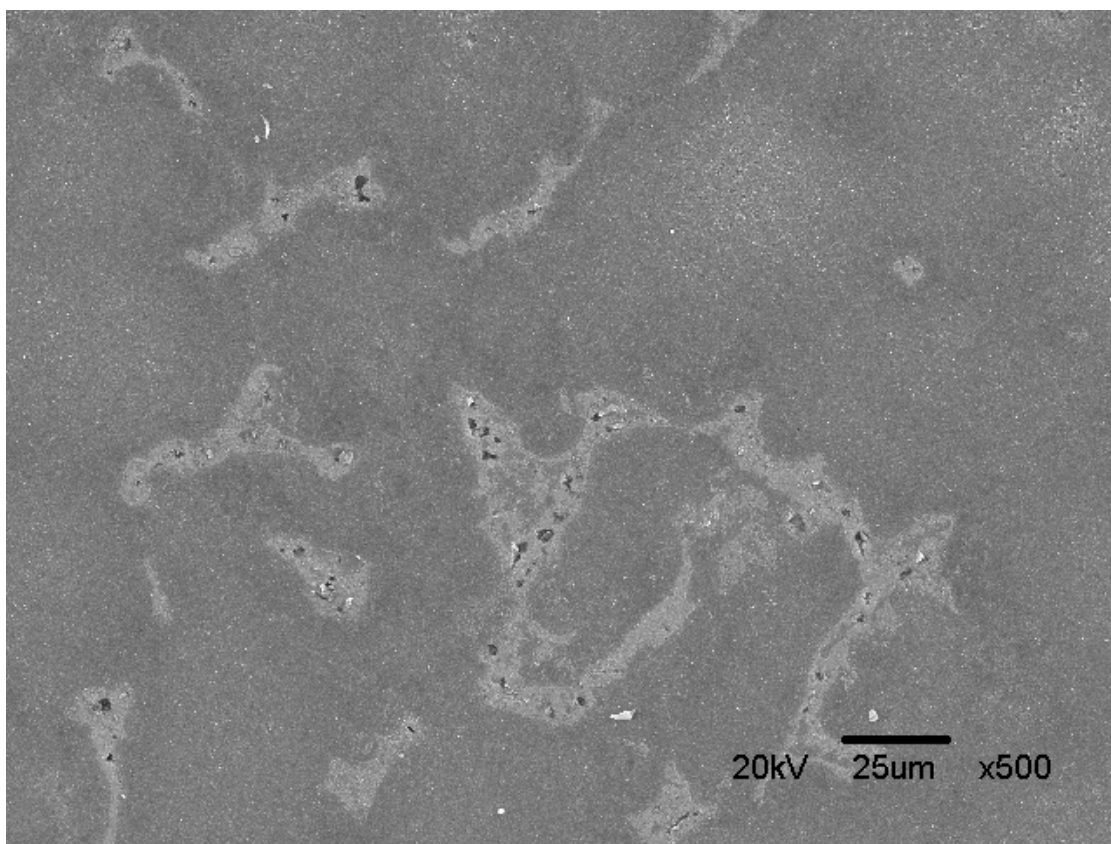


Figura 23 – Micrografia mostrando a distinção de fases para o filme formado na liga AZ91 em NaOH 4N à 70V.



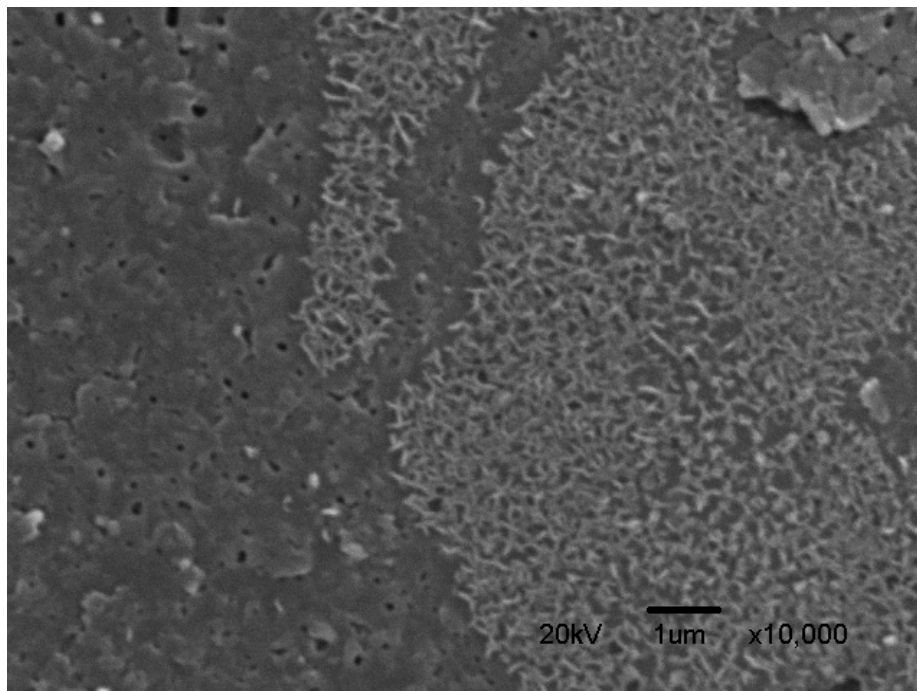


Figura 24 – Micrografia mostrando a regularidade do filme formado sobre as fases da liga para o mesmo ensaio.

#### 4.3.4 – Eletrólito NaOH 4N e Potencial de 90V

Os filmes formados em NaOH 4N à 90V analisados no MEV, mostraram características muito parecidas com as do filme formado no mesmo potencial em KOH 4N. Porém, como no ensaio à 70V, as fases mostram-se mais definidas e regulares do que no eletrólito KOH 4N. A Figura 25 mostra o filme formado em NaOH 4N à 90V.

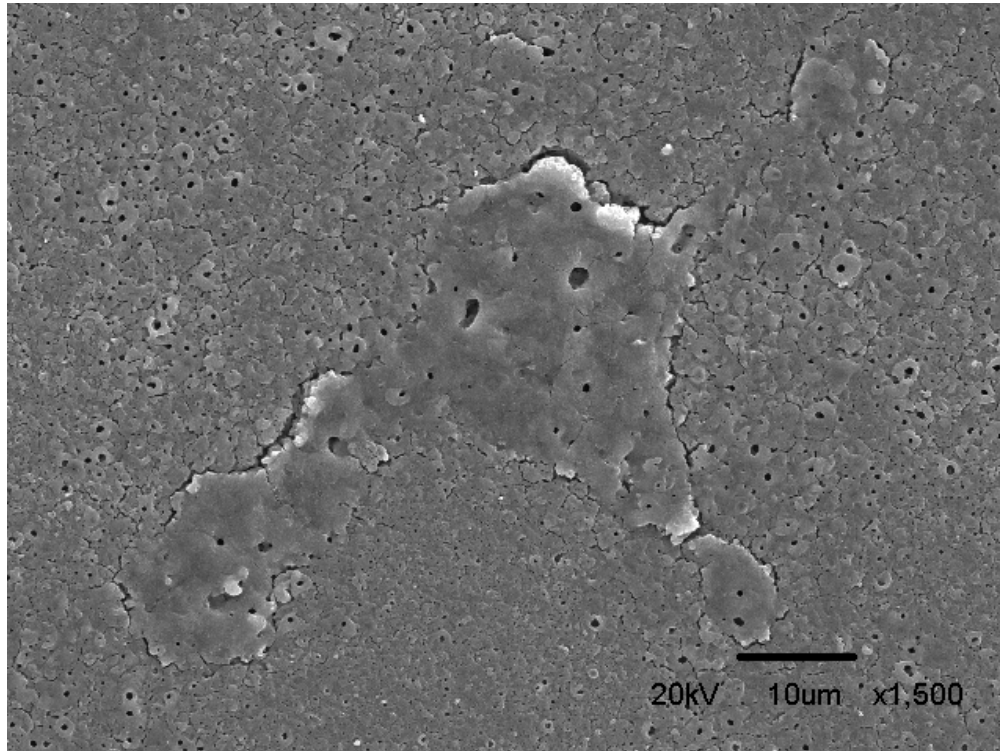


Figura 25 – Micrografia do filme formado sobre a liga AZ91 em NaOH 4N à 90V.

#### 4.3.5 – Eletrólito HAE e Potencial 90V

As micrografias obtidas para o filme formado no eletrólito comercial HAE à 90V, mostraram uma diferença muito grande de morfologia em relação aos formados tanto em NaOH 4N, quanto em KOH 4N. As micrografias mostram um filme com suas fases  $\alpha$  e  $\beta$  muito distintas. Enquanto a região rica em fase  $\beta$  mostra-se lisa e com poros pequenos, a região contendo fase  $\alpha$  mostra-se com poros muito grandes e totalmente irregular, como mostram as Figuras 26 e 27.

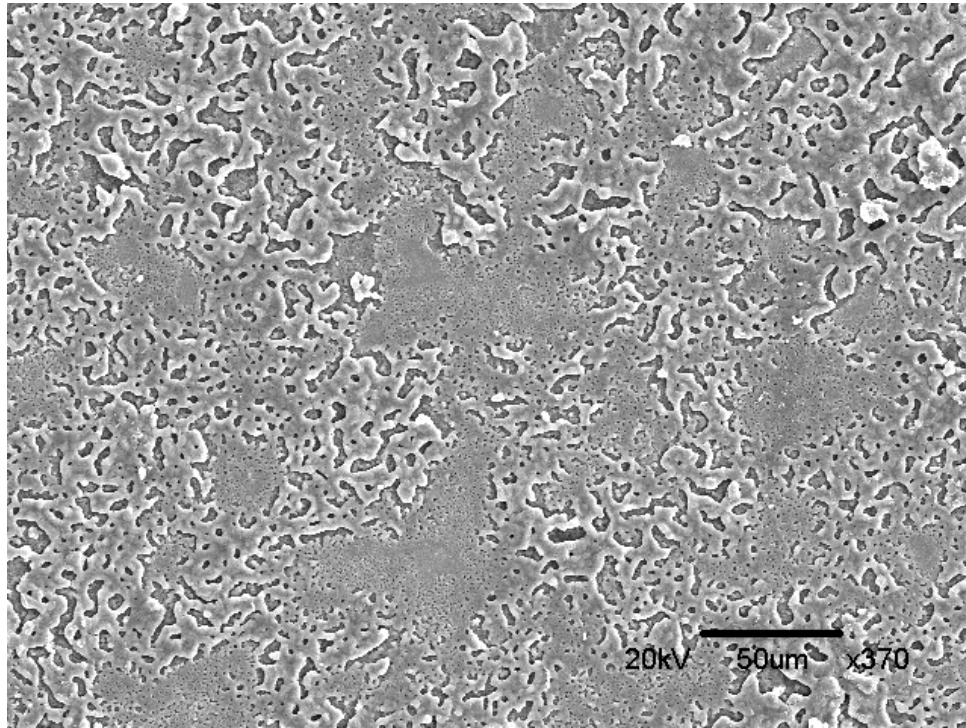


Figura 26 – Micrografia mostrando o filme formado sobre a liga AZ91 em ensaio em HAE à 90V.

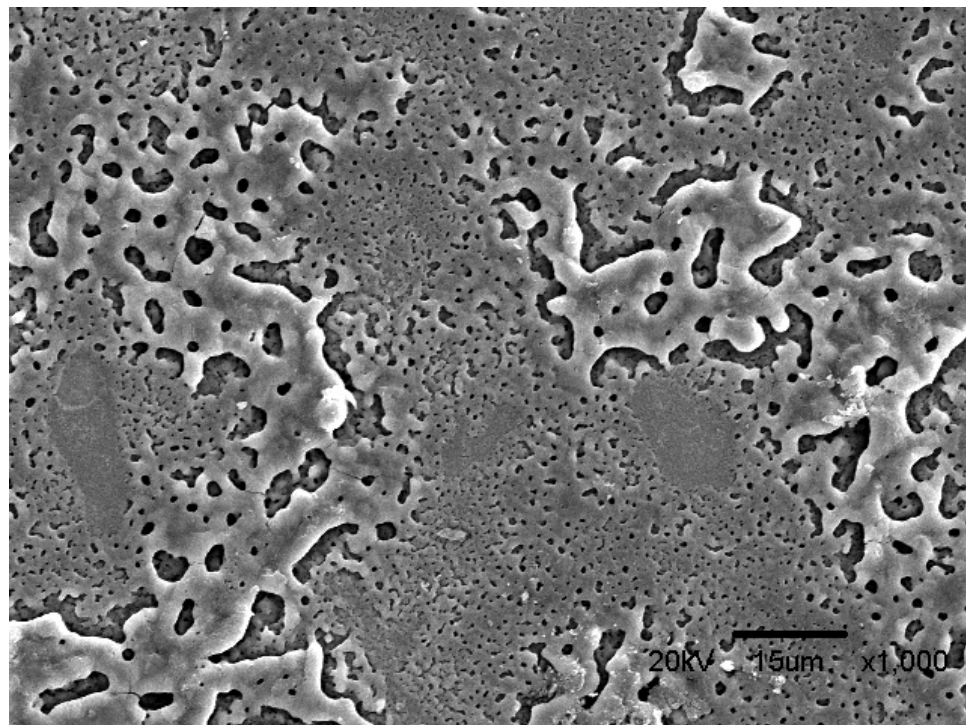


Figura 27 – Micrografia mostrando filme formado sobre a liga AZ91 em HAE à 90V.

#### 4.4 – Análises por EDS

Foram realizadas análises por EDS no Microscópio Eletrônico de Varredura para a fase “clara” e a fase “escura” na amostra da Figura 18, a fim de se obter uma certificação da composição diferenciada da duas fases. A Figura 28 mostra a análise da fase “escura”.

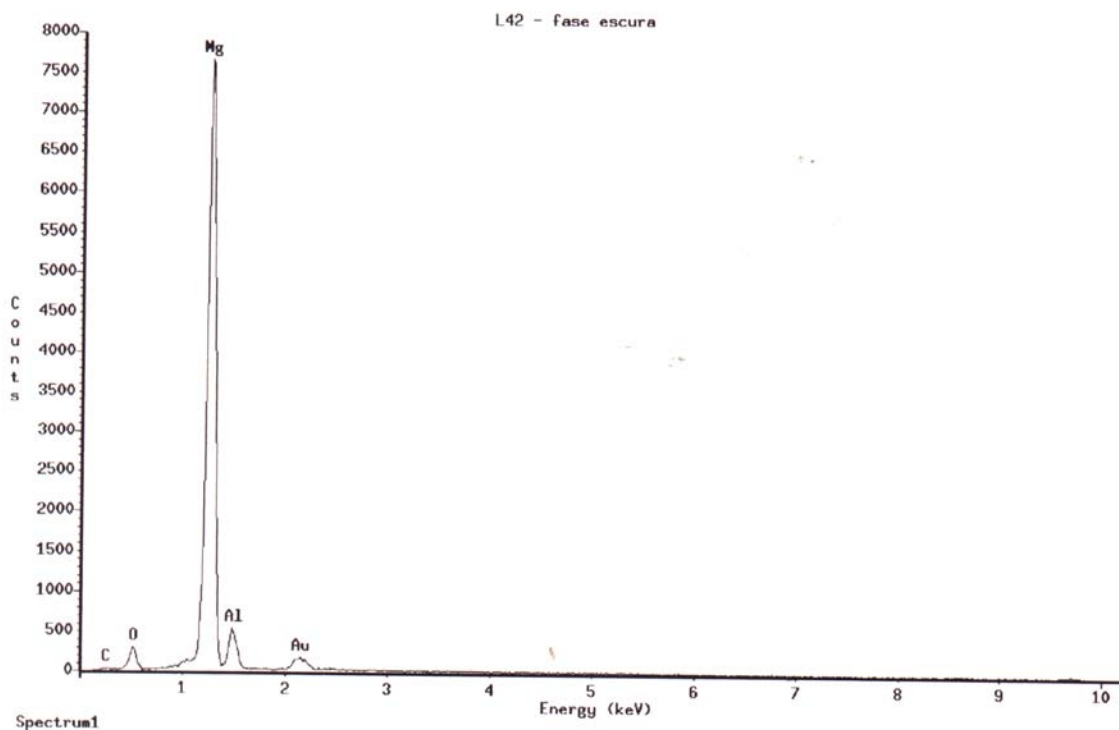


Figura 28 – Análise por EDS da fase “escura” da amostra representada na Figura 18.

A análise confirma que a fase escura presente nas amostras é a fase  $\alpha$  da liga AZ91, que é rica em Magnésio e com baixa concentração de Alumínio.

A próxima figura (Figura 29) mostra a análise por EDS da fase denominada fase clara.

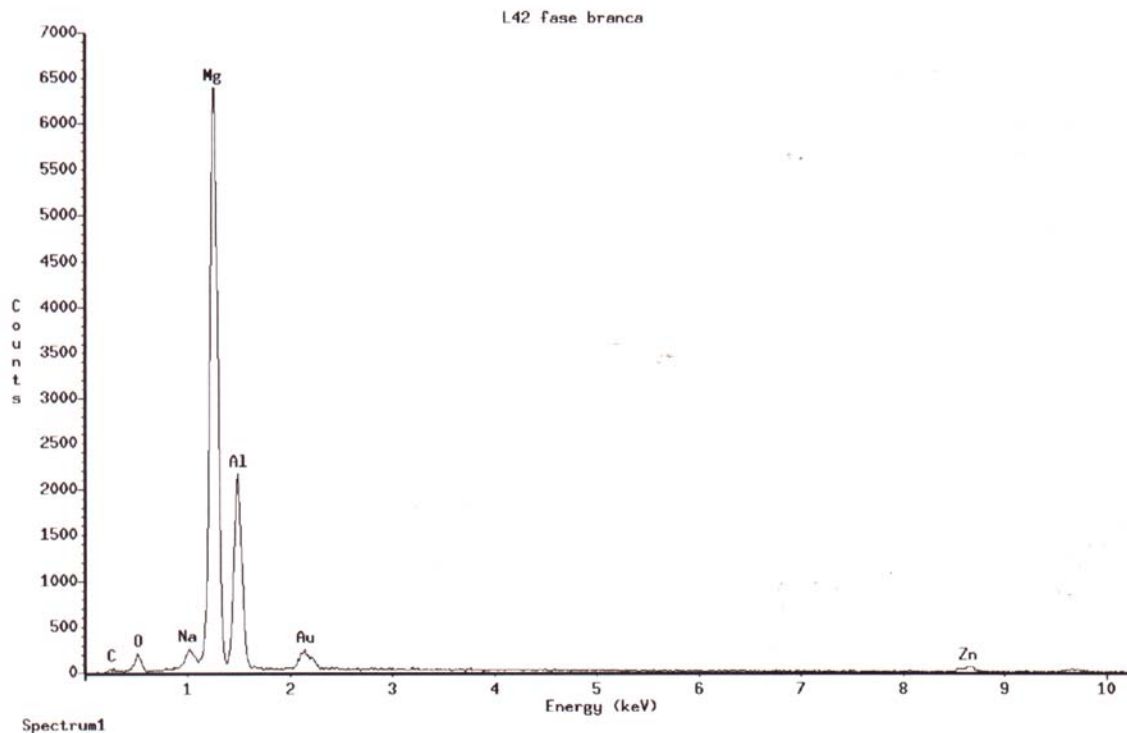


Figura 29 – Análise de EDS da fase “clara” da amostra representada pela Figura 18.

A análise por EDS da fase clara confirma que esta fase é a fase  $\beta$  da liga AZ91, pois é uma fase que contém uma concentração maior de Alumínio.

A última análise realizada foi com o objetivo de caracterizar a composição do defeito apresentado no topo da Figura 19. Descobriu-se com a análise, que existia uma concentração de Manganês neste defeito. A análise foi repetida para outros defeitos, parecidos em outras amostras, e o resultado se repetiu. A Figura 30 mostra, portanto o resultado desta análise.

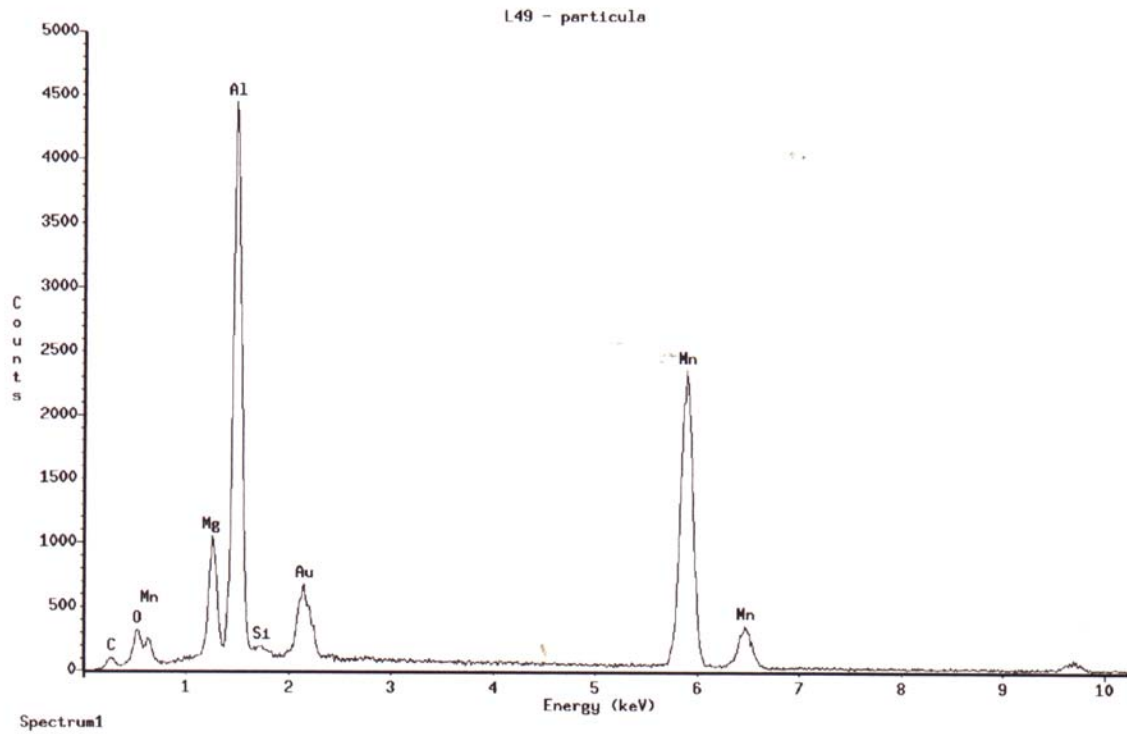


Figura 30 – Análise por EDS do defeito apresentado na Figura 31.

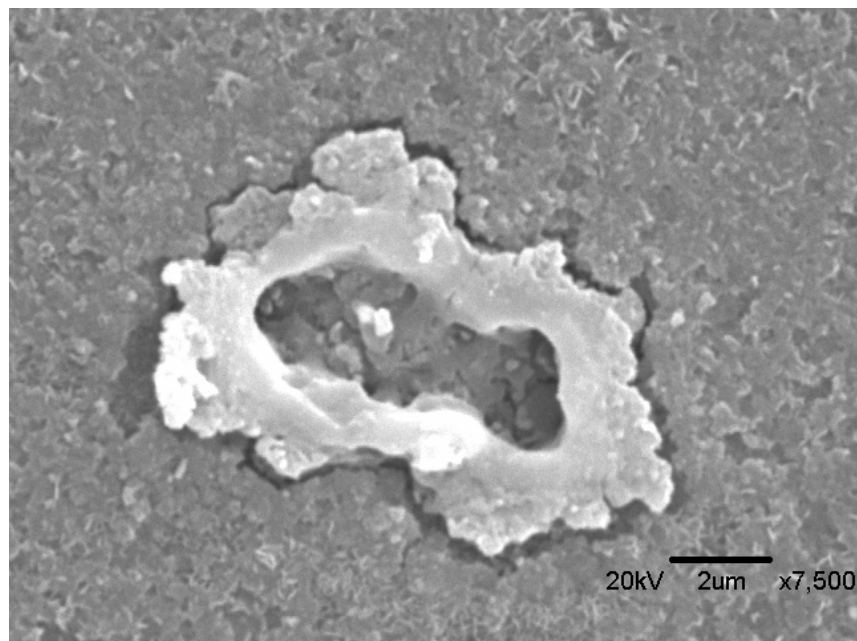


Figura 31 – Falha no filme anodizado devido à presença de Manganês.

## 5 – Conclusões

- 1) Para uma mesma densidade de corrente, o tempo de passivação para a liga AZ91 em anodizações em NaOH 4N e KOH 4N é praticamente o mesmo.
- 2) Existe uma relação de compensação entre tempo de passivação do filme na liga AZ91 e a densidade de corrente aplicada. Ou seja, quanto maior a densidade de corrente, menor o tempo de passivação da liga. Quanto menor a densidade de corrente, maior o tempo de passivação da liga. Isto vale para os dois eletrólitos testados (KOH 4N e NaOH 4N).
- 3) A carga de passivação diminui com a diminuição do potencial de anodização, para os dois eletrólitos testados (KOH 4N e NaOH 4N).
- 4) A anodização da liga AZ91 no eletrólito HAE induz fortemente ao fenômeno de sparking, o que causa a formação de um filme extremamente poroso, como visto nas micrografias.
- 5) A morfologia final do filme está intimamente ligada às fases presentes na liga.
- 6) Em anodizações à 70V, a morfologia do filme formado na superfície da fase  $\alpha$  mostra-se muito irregular e porosa nos testes realizados em KOH 4N. Nos testes realizados em NaOH 4N, o filme formado sobre esta fase mantém as características de porosidade, mas ganha em uniformidade. Em anodizações à 90V, estas características se repetem.
- 7) Em anodizações à 70V, a morfologia do filme formado na superfície da fase  $\beta$  mostra a formação de cristais de óxidos e hidróxidos de Alumínio e Magnésio, para os dois eletrólitos (NaOH 4N e KOH 4N), sendo que em NaOH 4N a camada de cristais é mais homogênea. Em anodizações à 90V, a morfologia do filme formado sobre a fase  $\beta$  é bem mais liso que o da fase  $\alpha$ , mas contém certa porosidade. A uniformidade deste filme em NaOH 4N é superior.
- 8) A presença de Manganês induz à presença de falhas como às da Figura 31.

## **6 – Sugestões para trabalhos futuros**

As sugestões para trabalhos futuros são as seguintes:

1 - Seria muito interessante testar todos os filmes obtidos em ensaios de anodização, em ensaios acelerados de corrosão, como névoa salina.

2 - Poderia-se testar todos os filmes obtidos por métodos eletroquímicos. Com isso poderia se verificar a influência da porosidade na resistência à corrosão.

3 - Poderia se testar o uso de selantes para estes filmes, com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão destes filmes.

4 - Variar outros parâmetros, como potencial, e tempo de anodização.



## 7 – Referências Bibliográficas

1. Magnesium Association: Banco de Dados. Disponível em: [www.magnesium.org](http://www.magnesium.org) . Acesso em: 14 de Agosto de 2002.
2. Weber, C. R.; Dick, L.F.P., *Estudo da corrosão localizada do Magnésio Puro e da liga AZ91 HP em soluções contendo cloreto*; Dissertação para o título de mestre, PPGEM-UFRGS; Porto Alegre, 2000.
3. Bühler. K.; *Korrosion und Korrosionsschulz von Magnesiumlegierungen. Metall*, v. 44, nº 08, p. 748-753, Agosto, 1990.
4. Scepanovic, M.V. and Brigham, R. J.; *Localized corrosion initiation on Magnesium alloys. Corrosion, NACE*, v. 48, nº 09, p. 780-784, September, 1992.
5. Whitby, L.; *Trans. Faraday Soc.*, 1933, 29, p.844.
6. Godard, H.P. et al; *The corrosion of light metals*, In: MAGNESIUM, New York, p. 49-69 e p. 271-273, 1967.
7. Song, G.; Atrens, A; Wu, X.; e Zhang, B.; *Corrosion Behavior of AZ21, AZ501, and AZ91 in Sodium Chloride. Corrosion Science*, New York, v. 40, nº 10, p. 1769-1791, 1998.
8. Makar, G.L. and Kruger, J., *Corrosion of Magnesium. Internacional Materials Reviews*, v. 38, nº 03, p. 138-153, 1993.
9. Shreir, L.L., *Corrosion, Vol. 1*, Ed. Newnes-Butterworths; London, 1977.
10. Sato, N., *Anodic breakdown of anodic films on metals. Journal of the Electrochemical Society*, New York, v. 129, nº 2, p. 255-260, Fevereiro, 1982.
11. 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, nº 02, p. 461-466, Fevereiro, 1997.
12. Shreir, L.L., *Corrosion, Vol.2*, Ed. Ed. Newnes-Butterworths; London, 1977.

13. Emley, E.F., *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press  
London, 1966.
14. Pourbaix, M, *Atlas D'Equilibres Eletrochimiques*, Paris, p. 139-145  
1963.