

EFEITO DO REVESTIMENTO A BASE DE CONVERSÃO A BASE DE CERIO SOBRE O COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DA LIGA DE MAGNESIO AZ91D

Rafael Luiz Emiliano Ferreira¹, Olandir Vercino Correa^{2,*}, Renato Altobelli Antunes¹

¹Universidade Federal do ABC (UFABC), Centro de Engenharia Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS) –Santo André – SP

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), São Paulo – SP- 05508-900 – ovcorrea@ipen.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de revestimentos de conversão à base de cério sobre o comportamento de corrosão da liga de magnésio AZ91D em solução de cloreto de sódio. A liga foi utilizada na condição bruta de fusão. Diferentes condições de formação dos revestimentos de conversão foram testadas, variando-se o tempo de tratamento. Foi utilizado o nitrato de cério como composto formador do revestimento. A morfologia dos filmes foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e sua composição por espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS). O comportamento de corrosão foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização pontenciodinâmica. Os resultados obtidos mostraram que houve uma dependência do comportamento eletroquímico com a morfologia da camada de conversão, a qual foi dependente do tempo de tratamento.

Palavras-chave: AZ91D, liga de magnésio, revestimentos de conversão, cério, corrosão

INTRODUÇÃO

A necessidade de reduzir a massa, especialmente em componentes automobilísticos, tem sido uma questão muito importante com a finalidade de reduzir o consumo de combustível devido a questões ambientais e climáticas que ameaçam o futuro do planeta. Apesar da já difundida substituição das ligas metálicas por materiais

poliméricos, os polímeros têm algumas limitações como a sua baixa resistência mecânica. Estes fatos estimularam a busca por materiais que atendam aos requisitos exigidos por estes componentes automobilísticos, reduzindo a massa dos mesmos. Frequentemente, as ligas de magnésio competem com polímeros em determinadas aplicações, mas, em comparação com os polímeros, apresentam melhores propriedades mecânicas, como resistência mecânica, maior resistência à degradação frente às intempéries e melhor condutividade térmica, além de serem facilmente recicláveis⁽¹⁾.

Um fator limitante para o emprego das ligas de magnésio é a sua resistência à corrosão. A resistência à corrosão é condicionada pela presença de um filme passivo de óxidos/hidróxidos que se formam espontaneamente na superfície. Todavia, no caso magnésio e suas ligas, esta camada de passivação é pouco protetora e muito instável em meios neutros ou ácidos⁽²⁾.

O principal objetivo deste trabalho foi investigar o efeito de revestimentos de conversão à base de nitrato de cério sobre o comportamento eletroquímico da liga de magnésio AZ91D. Especialmente, foi avaliado o efeito do tempo de tratamento sobre a resistência à corrosão desta liga através da análise morfológica do revestimento formado por conversão e o comportamento deste revestimento por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras avaliadas neste trabalho foram da liga de magnésio AZ91D (Al 8,3 a 9,7%p; Mn 0,15%p; Zn 0,35 a 1,00%p, Mg bal.), em condição bruta de fusão. A liga foi cortada em amostras de aproximadamente 64 mm², utilizando uma cortadeira metalográfica do tipo *cut-off*.

Para preparação dos eletrodos foi feito contato elétrico entre a amostra e um fio de cobre, utilizando uma suspensão coloidal de prata. As amostras foram, então, embutidas em resina epóxi de cura a frio. Após a cura, as amostras foram desmoldadas, lixadas utilizando lixas d'água de granulometria #220, #600 e #1200 e polidas mecanicamente utilizando uma solução de alumina 0,5 µm.

A formação dos revestimentos de conversão foi feita por imersão das amostras em uma solução formada por nitrato de cério (0,05 mol/L) e peróxido de hidrogênio (0,254 mol/L) à temperatura ambiente por tempos de 30 s, 60 s, 120 s, 300 s e 600 s. Após a imersão na solução, as amostras foram lavadas com água deionizada e ensaiadas eletroquimicamente. A deposição foi feita em três amostras para cada condição de tempo.

Os ensaios eletroquímicos consistiram em um período inicial de monitoramento do potencial de circuito aberto por uma hora. Em seguida, as amostras foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de circuito aberto, na faixa de frequências entre 100 kHz e 10 mHz, com amplitude do sinal de perturbação de ± 10 mV e aquisição de 10 pontos por década. Além disso, foram realizados experimentos de polarização potenciodinâmica com taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, entre $-0,3$ V em relação ao potencial de circuito aberto até $+1,0$ V. Os ensaios foram realizados com um arranjo convencional de célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl, um fio de platina usado como eletrodo auxiliar e as amostras da liga AZ91D como eletrodos de trabalho. Os ensaios foram conduzidos em solução de NaCl 3,5% p a temperatura ambiente, utilizando potenciostato / galvanostato Ivium n-Stat. Para cada condição, os ensaios de monitoramento do potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados logo após a imersão das amostras no eletrólito. Depois de 24 horas, os mesmos ensaios foram repetidos. Os ensaios de polarização só foram realizados após as amostras ficarem 24 horas imersas no eletrólito. As características morfológicas dos diferentes revestimentos de conversão formados foram analisadas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e sua composição química por EDS (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia), utilizando equipamento Hitachi TM3000 no IPEN/CNEN-SP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise microestrutural

Micrografias de MEV dos revestimentos de conversão à base de cério são mostradas na Fig. 1. É possível verificar que o filme recobre toda a superfície das amostras. Conforme obtido por EDS, a porcentagem em massa de cério na camada de

conversão foi de 4,7%, 5,1%, 5,7%, 14,3% e 27,5%, para os tempos de 30, 60, 120, 300 e 600 s, respectivamente. As microcavidades observadas na Fig. 1, de acordo com Sun e Yang⁽³⁾, estão associadas à formação de bolhas durante o processo de conversão. As regiões mais claras são ricas em cério. Como relatado por Sun e Yang⁽³⁾, estas regiões ricas em cério atuam como um núcleo para um novo revestimento e novos filmes são formados com a deposição de cátions de cério. Durante o processo de formação do revestimento, especialmente nos casos da imersão por 300 e 600 segundos, houve a formação de bolhas provenientes das reações ocorridas na região central do material. Como relata Lee et al.⁽⁴⁾, a evolução do hidrogênio aparentemente ocorre na fase primária α , causada pela redução na concentração de Al ao longo da direção da fase β e a região central da fase primária α tem menor potencial de corrosão, sendo propensa à corrosão em um ambiente ácido. Em função da grande quantidade de bolhas de hidrogênio formadas, a camada de CeO_2 pode quebrar, como ocorreu nos casos de imersão por 300 e 600 segundos, como apresentado nas figuras 1(d) e 1(e).

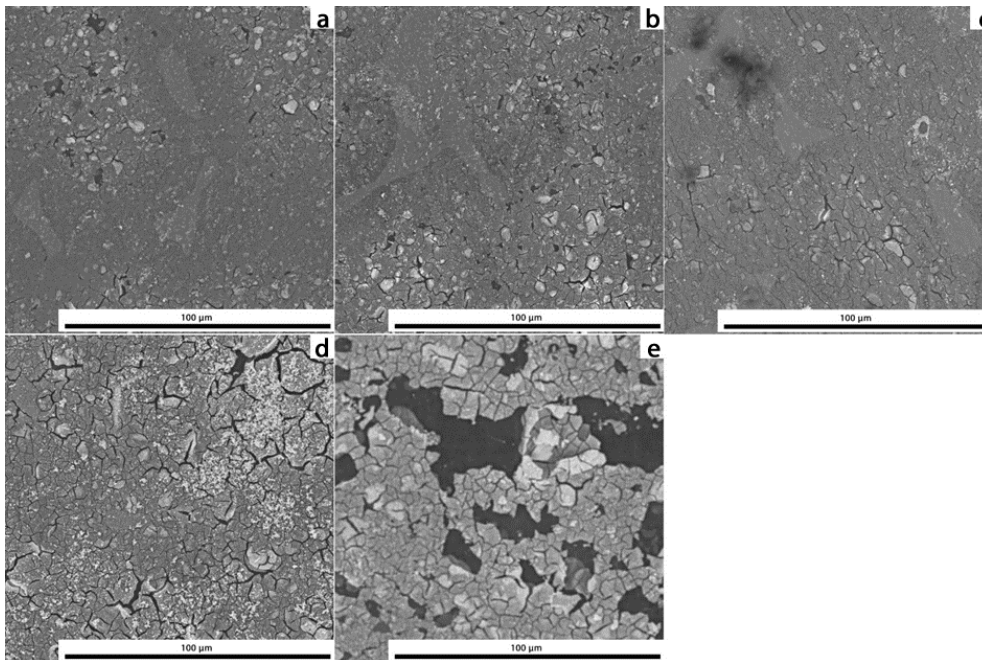


Figura 1. Micrografias de MEV dos revestimentos de conversão à base de cério formados em diferentes tempos de imersão: (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 120 s, (d) 300 s e e (e) 600 s.

Ensaio eletroquímicos

Na Fig. 2 são apresentadas as curvas de potencial versus tempo de imersão em uma solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente para a liga AZ91D com revestimento de conversão à base de cério obtido com diferentes tempos de tratamento. Os valores de potencial de circuito aberto (E_{ca}) são associados com a estabilidade termodinâmica do sistema eletroquímico. Valores mais positivos indicam que a superfície do eletrodo é menos susceptível à corrosão enquanto que valores mais negativos indicam que as superfícies são mais susceptíveis à corrosão, ou seja, as superfícies são menos nobres^(5,6). As curvas de potencial de circuito aberto são afetadas pelas reações catódicas e anódicas⁽⁷⁾.

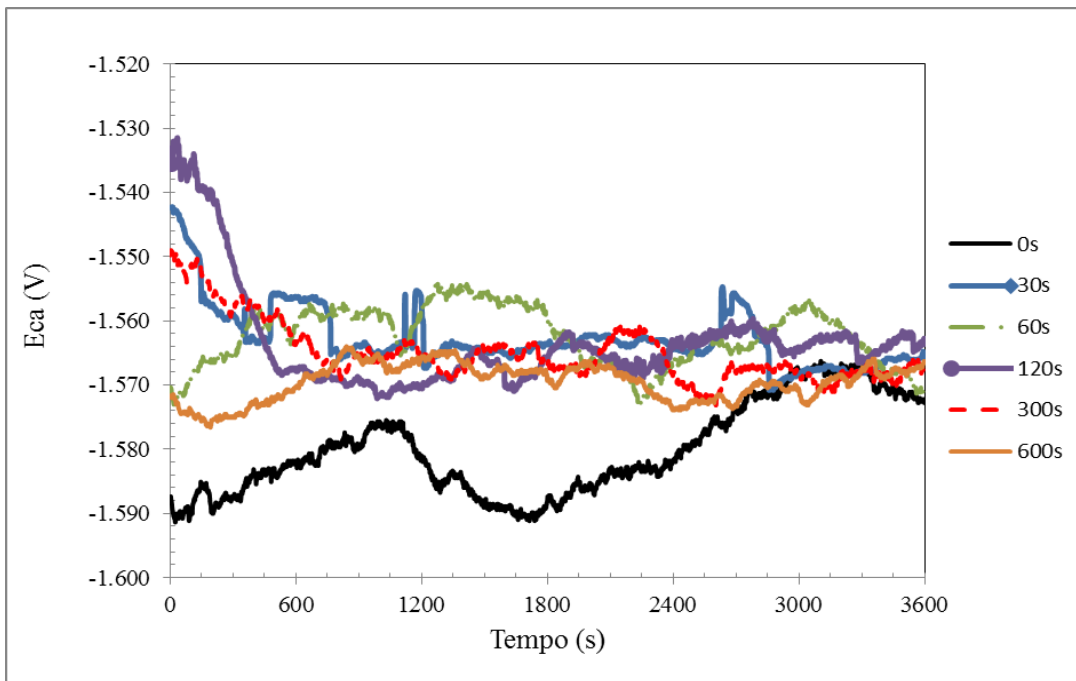


Figura 2. Potencial de circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo.

Conforme apresentado na Fig. 2, o potencial de circuito aberto da liga antes (em 0s) e após os processos de conversão, indicados por 30s, 60s, 120s, 300s e 600s, apresentam uma variação similar. Apesar de relativamente próximos, os valores de

potencial ao final do período de monitoramento são mais altos para a liga com revestimento de conversão.

Na Fig. 3 são apresentados os diagramas de Nyquist da liga AZ91D sem revestimento de conversão (0s) e com o revestimento à base de cério (30, 60, 120, 300 e 600s). Os ensaios foram conduzidos após 1 h de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente. Já a Fig. 4 apresenta os diagramas de Nyquist após 24 h de imersão sob as mesmas condições. Tanto na Fig. 3 como na Fig. 4 é apresentado um gráfico que amplia a escala dos diagramas a fim de mostrar mais claramente a região de altas frequências (próxima à origem do sistema de eixos). É possível verificar que existe um aumento do raio do arco capacitivo com o aumento do tempo de reação de conversão em relação à liga sem revestimento. O raio do arco capacitivo está relacionado com a resistência a corrosão da superfície de cada amostra, a qual é tipicamente associada a alta impedância em baixas frequências.

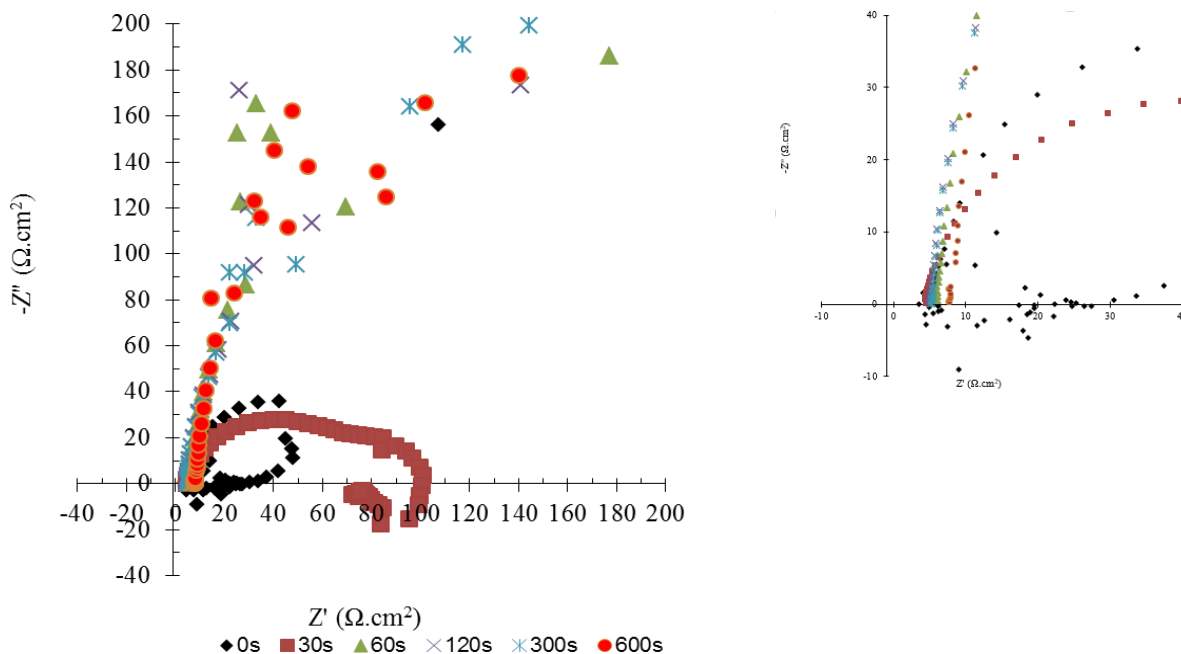


Figura 3. Representação de Nyquist para a liga AZ91D antes e após os processos de conversão após 1 h de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.

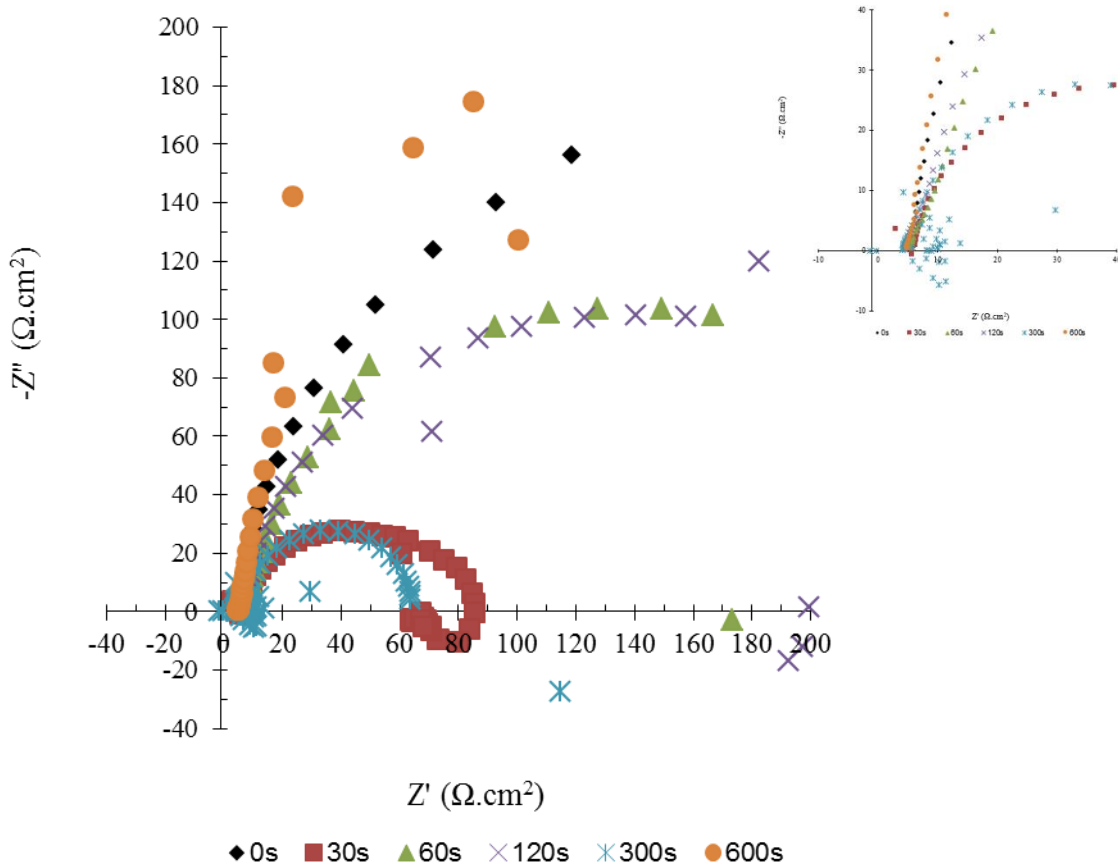


Figura 4. Representação de Nyquist para a liga AZ91D antes e após os processos de conversão para os ensaios realizados após 24 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.

Como apresentado na Fig. 4, houve uma mudança no comportamento dos diagramas de Nyquist após 24 horas. A amostra sem revestimento apresentou um aumento do raio do arco capacitivo e, conseqüentemente, um aumento da sua impedância, em virtude da possível formação de uma camada passiva de óxido e/ou hidróxido de magnésio sobre a superfície. Por outro lado, houve uma redução da impedância, em relação a amostra sem revestimento, das amostras obtidas com tempo de imersão de 60, 120 e 300 s.

A Fig. 5 apresenta os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica para a liga AZ91D antes e depois formação dos revestimentos de conversão, 24 h após a imersão em solução 3,5%p de NaCl a temperatura ambiente.

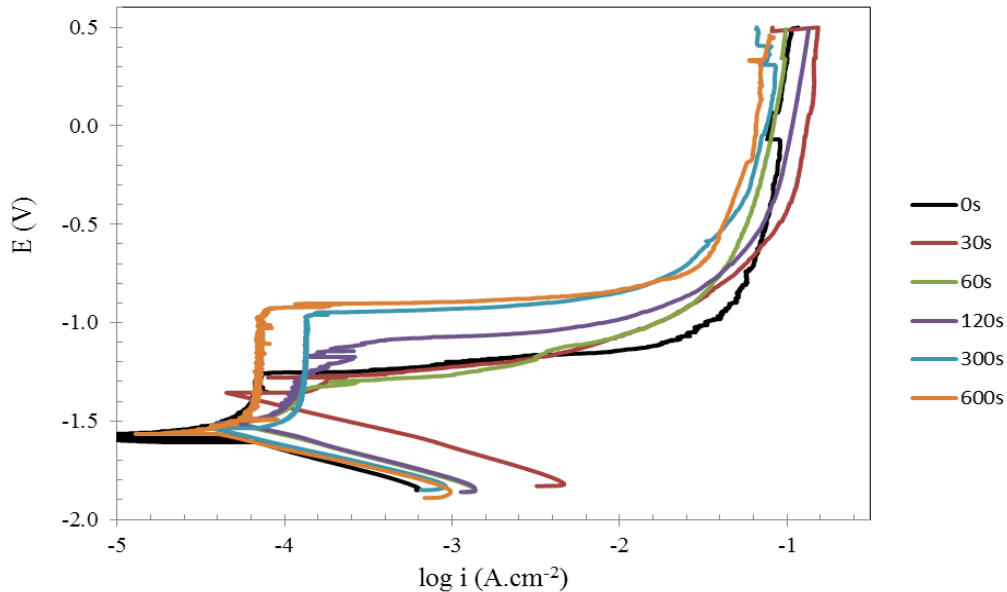


Figura 5. Curvas de polarização pontenciodinâmica da liga AZ91D sem revestimento de conversão (0s) e após o processo (30 s, 60 s, 120 s, 300 s e 600 s)

Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente passiva (j_{pass}), apresentados na Tab. 1, foram determinados a partir das curvas de polarização. O formato das curvas é muito semelhante para todas as condições avaliadas, o que indica que o mecanismo de corrosão não foi afetado pelo tratamento de conversão. A região anódica apresenta um patamar correspondente à região passiva. Para potenciais mais elevados, a densidade de corrente aumenta devido à quebra de passividade, a qual está relacionada à corrosão localizada⁽⁸⁾. O processo anódico é dependente da estrutura da liga, sendo diretamente ligado à densidade de corrente (j_{pass}), que expressa a taxa com a qual o processo de corrosão ocorre na superfície das amostras e é usado como parâmetro comparativo para avaliar a resistência à corrosão de diferentes materiais em meios aquosos⁽⁶⁾. Os valores de densidade de corrente passiva, j_{pass} , foram obtidos a partir das curvas de polarização, que corresponde ao ponto que se localiza na metade da região de transição entre a região catódica e a região anódica ($E_{pite}-E_{corr}$)⁽⁷⁾. Os valores indicam que não houve uma redução da densidade de corrente passiva para as amostras revestidas em relação à amostra sem o revestimento (0 s), sugerindo que o revestimento não foi eficiente. É interessante notar que, como apresentado na Fig. 1, o revestimento formado sobre a liga de magnésio apresentou defeitos em virtude da formação de bolhas de hidrogênio, durante a formação do filme.

Essas superfícies defeituosas podem justificar a pouca capacidade de proteção dos revestimentos. É possível observar, ainda, que a faixa de passividade (ΔE) aumentou para os tempos de tratamento de 300 s e 600 s. Este fato pode estar relacionado à formação de um filme mais espesso e mais rico em cério. A análise de EDS realmente mostrou um aumento do teor de cério do revestimento para os tempos de tratamento de 300 s e 600 s. Então, a resistência à corrosão localizada seria favorecida com o aumento do tempo de tratamento, embora a presença de defeitos na camada seja mais acentuada.

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica.

Tempo (s)	$E_{corr}(V)$	$E_{pite}(V)$	$\Delta E(V)$	$j_{pass}(10^{-4}A/cm^2)$
0	$-1,58 \pm 0,06$	$-1,22 \pm 0,08$	$0,27 \pm 0,03$	$1,29 \pm 0,48$
30	$-1,53 \pm 0,01$	$-1,17 \pm 0,19$	$0,34 \pm 0,19$	$7,60 \pm 2,40$
60	$-1,52 \pm 0,01$	$-1,33 \pm 0,20$	$0,15 \pm 0,19$	$3,04 \pm 0,69$
120	$-1,35 \pm 0,16$	$-1,11 \pm 0,08$	$0,21 \pm 0,08$	$1,92 \pm 1,89$
300	$-1,54 \pm 0,01$	$-0,96 \pm 0,19$	$0,50 \pm 0,18$	$4,26 \pm 0,19$
600	$-1,53 \pm 0,03$	$-0,93 \pm 0,13$	$0,52 \pm 0,15$	$2,25 \pm 1,58$

CONCLUSÕES

A morfologia apresentada pelas amostras submetidas ao tratamento de conversão à base de nitrato de cério indicou a presença de defeitos, especialmente para tempos de tratamentos mais longos. Assim, houve redução significativa da densidade de corrente passiva. A faixa de passividade aumentou com o tempo de tratamento, indicando que a resistência à corrosão localizada é favorecida nessas condições.

AGRADECIMENTOS

À Rima Industrial Magnésio pela doação da liga AZ91D utilizada neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- (1) BRAGA, R. Estudo do efeito dos tratamentos térmicos na liga de magnésio AM60 fundida sob pressão. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de São João Del Rei, 2015.**
- (2) AMBAT, R.; AUNG, N. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science, v. 42, p. 1433-1455, 2000.**
- (3) SUN, J.; WANG, G. Preparation and corrosion resistance of cerium conversion coatings on AZ91D magnesium alloy by a cathodic electrochemical treatment. **Surface & Coatings Technology, v. 254, p.42–48, 2014.**
- (4) LEE, Y.L.; CHU, Y.R.; CHEN, F.J.; LIN, C.S. Mechanism of the formation of stannate and cerium conversion coatings on AZ91D magnesium alloys. **Applied Surface Science, v. 276, p. 578–585, 2013.**
- (5) BOLAT, G.; MARECI, D.; CHELARIU, R.; IZQUIERDO, J.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R. Investigation of the electrochemical behaviour of TiMo alloys in simulated physiological solutions. **Electrochimica Acta, v. 113, p. 470– 480, 2013.**
- (6) SANTOS, D. J.; TAVARES, L. B.; ANTUNES, R. A., DROOPA Jr., R., SILVA, T., SALVADORE, M. Properties of aluminium oxide thin film obtained by metal plasma immersion ion implantation and deposition after zirconium-based pre-treatment. **Vacuum, v. 121, p. 32 -41, 2015.**
- (7) NINGSHEN, S.; SAKAIRI, M.; SUZUKI, K.; UKAI, S. The corrosion resistance and passive film compositions of 12% Cr and 15% Cr oxide dispersion strengthened steels in nitric acid media. **Corrosion Science, v. 78, p. 322–334, 2014.**
- (8) ROBIN, A., SILVA, G., ROSA, J. Corrosion behavior of HA-316L SS biocomposites in aqueous solutions. **Materials Research São Carlos, 2013. v.16,. p 1254-1259, 2013.**

ABSTRACT

The aim of the present work was to investigate the effect of cerium based conversion coatings on the corrosion behavior of the AZ91D magnesium alloy in sodium chloride solution. The alloy was tested in the as-cast state. Different conditions for the formation of conversion coatings were tested, varying the immersion time. Cerium nitrate was used as the main film former compound in the bath. The morphology of the films was evaluated by scanning electron microscopy and its chemical composition by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The corrosion behavior was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. The results showed that the electrochemical behaviour was dependent on the film morphology which, in turn, was affected by the treatment time.

Keywords: AZ91D, magnesium alloy, conversion coating, cerium, corrosion