

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação eletroquímica por EIE de uma liga Al-Zn-Mg

Emmanuelle S. Freitas^a, Talita Vida^b, Clarissa B. Cruz^c, Thiago Costa^d, Felipe Bertelli^e,
Amauri Garcia^f

Abstract

Electrochemistry is an important tool to evaluate the corrosion resistance of metallic materials. It can be successfully used to the understanding and interpretation of the phenomena involved along the evolution of corrosion of metallic alloys for different applications, such as structural alloys, automotive components, biomaterials, etc. Therefore, in this work the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was used to evaluate mechanisms and the evolution of corrosion of an Al-Zn-Mg alloy sample and its interaction with the electrolyte. The alloy sample was obtained by controlled unidirectional solidification and subjected to corrosion test in a 0.5M NaCl (96-hour immersion). The EIS results, measured every 24 hours of immersion, permitted the alloy surface degradation to be evaluated. These results indicated that the highest corrosion speed occurred along the first hour of immersion, followed by greater protection of the surface up to a certain time of immersion, which is then lost by the possible breakdown of the oxide film that helps to protect the sample surface against degradation.

Keywords: solidification, electrochemical impedance spectroscopy, Al alloy.

Resumo

A eletroquímica como ferramenta para a avaliação da resistência à corrosão dos materiais metálicos é uma grande aliada para o entendimento e interpretação dos fenômenos envolvidos na evolução da corrosão de ligas metálicas de diferentes frentes de aplicação como em ligas estruturais, de aplicação automotiva, em biomateriais e etc. Portanto, neste trabalho a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para avaliar mecanismos e a evolução da corrosão de uma amostra de liga Al-Zn-Mg e sua interação com o eletrólito. Essa amostra foi obtida por solidificação unidirecional controlada e submetida a ensaio de corrosão em solução 0,5 M NaCl (imersão de 96 horas). Os resultados de EIE, medidos a cada 24 horas de imersão, mostraram a evolução da degradação superficial da liga estudada e apontaram a maior velocidade da corrosão para a primeira hora de imersão e posteriormente uma maior proteção da superfície que a partir de determinado tempo de imersão é perdida pela possível quebra do filme de óxido que ajuda na proteção à degradação superficial da amostra.

Palavras-chave: solidificação, espectroscopia de impedância eletroquímica, liga de Al.

^a Pós Doutoranda – Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

^b Doutoranda - Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

^c Doutoranda - Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

^d Doutorando - Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

^e Professor Dr.- Universidade Santa Cecília-UNISANTA

^f Professor Dr. - Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

Introdução

Ligas de alumínio-magnésio-zinco são amplamente utilizadas em aplicações estruturais, devido às suas propriedades mecânicas interessantes, bem como o seu baixo peso. Ligas Al-Mg-Zn têm, também, a vantagem de serem facilmente soldáveis. Nessas ligas a alta solubilidade de Mg e Zn no alumínio é explorada para obter resistência à tração que o Al puro não tem. A modificação estrutural pode aumentar a susceptibilidade à corrosão sob tensão, bem como a resistência à corrosão. Neste sentido, é necessário buscar um equilíbrio entre propriedades de aplicação quando elementos de liga são usados para melhorar a resistência mecânica, já que podem ser deletérios em relação a outras propriedades. Assim estudos detalhados têm sido concentrados na busca desse delicado equilíbrio. Algumas composições de ligas Al-Zn-Mg podem conter de 3-8% em peso de zinco e 0,3-3% em peso de magnésio, embora outros elementos como (Cr, Mn, Zr, Cu) sejam geralmente adicionados para controlar a estrutura dos grãos e conferir soldabilidade e maior resistência à corrosão (1).

Sabendo-se que contrariamente à tendência que se verifica com relação à resistência mecânica de ligas metálicas, que aumenta sempre com a diminuição dos espaçamentos celulares/dendríticos, a resistência à corrosão depende adicionalmente da natureza eletroquímica do par soluto/solvente. Esse aspecto evidencia o papel da redistribuição do soluto durante a solidificação em decorrência do comportamento anódico ou catódico dos componentes de cada liga, lembrando ainda que o fenômeno de rejeição de soluto ou solvente pode segregar o componente para os contornos e regiões intercelulares ou interdendríticas durante o processo de solidificação.

Trabalhos recentes mostraram a influência dos espaçamentos celulares (2), dendríticos (3) de ligas binárias e interfásicos referentes à formação microestrutural de uma liga monotética (4) na tendência da resistência à corrosão. Em ligas multicomponentes Al-Si-Cu mostrou-se o papel simultâneo da ação conjunta de espaçamentos dendríticos, o intermetálico Al_2Cu e da segregação inversa na corrosão de um lingote solidificado unidirecionalmente (5).

Portanto, o presente trabalho objetiva avaliar o comportamento eletroquímico de uma liga Al-Zn-Mg obtida por solidificação unidirecional controlada, quando submetida à imersão em um eletrólito de 0,5 M NaCl a 25 °C durante 96 h, mediante ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Metodologia

A amostra utilizada para a realização do estudo foi extraída de um lingote obtido mediante processo de solidificação unidirecional controlada, em regime transiente de extração de calor, conforme procedimento detalhado por Osório et al. (3). Portanto, ao longo deste lingote foi escolhida a posição 30 mm em relação a base de extração de calor para a retirada da amostra de ensaio, na seção transversal à direção de crescimento dos grãos colunares, como ilustrado na Figura 1.

Para a observação do comportamento eletroquímico da liga, na amostra extraída do lingote, foram realizados ensaios em triplicata de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para isso, utilizou-se um potenciostato/galvanostato PGSTAT 128N com módulo de impedância da

Autolab, e um sistema eletroquímico com três eletrodos: eletrodo de referencia Ag/AgCl; contra eletrodo um fio de platina e como eletrodo de trabalho uma amostra da liga Al-3 %Zn-1 %Mg, retida da posição 30 mm do lingote solidificado, com área de ensaio delimitada em $0,2 \text{ cm}^2$.

A medida de impedância eletroquímica foi realizada em diferentes tempos de imersão, sempre após a verificação do potencial de circuito aberto (OCP) com tempo de 1200 s. Assim, o tempo de zero hora adotado é referente ao primeiro ensaio realizado, imediatamente, após a medição do primeiro OCP. Portanto, os tempos adotados para as medições dos ensaios de EIE foram: 0 – 4 – 8 – 24 – 48 – 72 – 96 h de imersão em eletrólito com concentração de 0,5 M de NaCl à 25°C. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram configurados com amplitude ajustada em 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto, com sinal AC, com seis pontos por década em uma faixa de frequências de 100 kHz a 100 mHz.

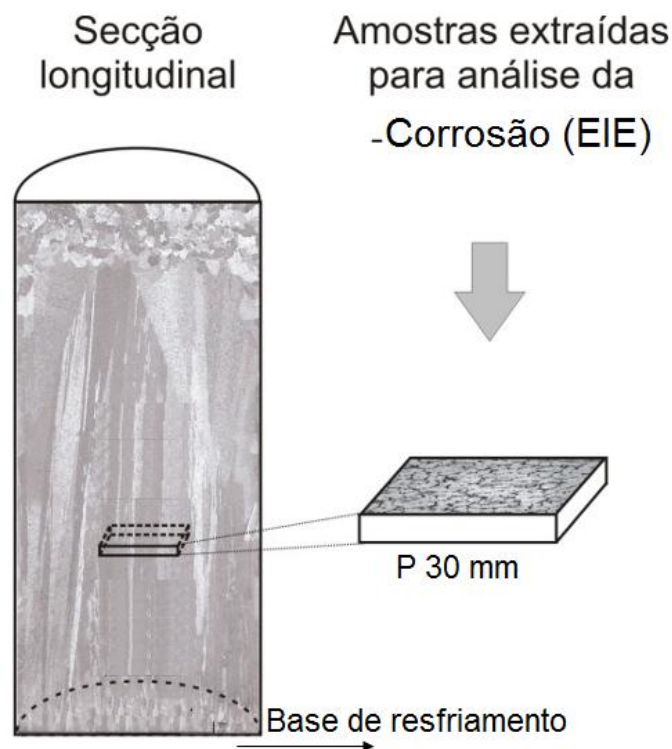


Figura 1- Ilustração de retirada de amostra para ensaios de corrosão do lingote solidificado unidirecionalmente.

Os ensaios de EIE foram realizados na superfície da amostra, polida previamente em pasta de diamante $1 \mu\text{m}$. Após a realização dos ensaios de EIE, com tempo total de 96 h de imersão em eletrólito de 0,5 M NaCl, imagens em MEV foram tomadas para a melhor observação e entendimento do mecanismo de ataque pelo eletrólito sofrido na superfície da amostra da liga Al-Zn-Mg no estado bruto de solidificação.

Resultados e discussão

Como a liga em estudo foi obtida em regime transiente de extração de calor, a taxa de resfriamento experimental associada com a posição de retirada da amostra para estudo foi de 5,1 °C/s e microestrutura, resultante com matriz de morfologia dendrítica com espaçamento primário ($\lambda_1 = 56,623 \mu\text{m}$), foi revelada com solução de 10% NaOH com imersão de 3 minutos (Figura 2). Logo, conhecendo-se a microestrutura da liga, busca-se obter uma correlação desta com a resposta eletroquímica observada nas medidas de EIE.

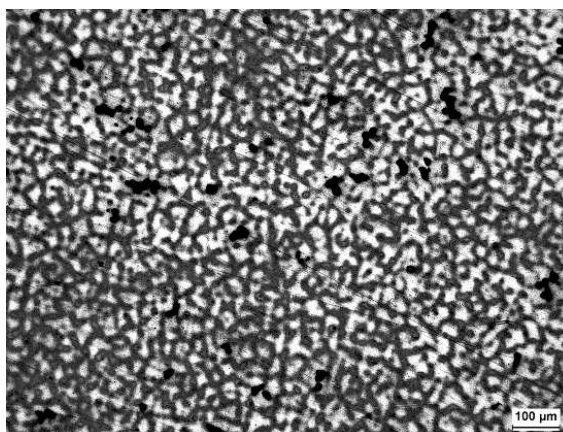


Figura 2- Microestrutura de solidificação da amostra estudada: posição 30 mm a partir da base refrigerada do lingote.

A Figura 3(a e b) mostra os diagramas de Nyquist e Bode obtidos nos ensaios de EIE em 0,5 M NaCl com tempo total de 96 horas. Os diagramas de Nyquist (Fig. 3a) mostram diferentes diâmetros de arcos capacitivos. Em geral quanto maior o diâmetro dos semicírculos, melhor é a resistência à corrosão. Na Figura 3b são apresentados os diagramas de Bode (módulo de impedância vs frequência ($\log|Z|$ vs $\log F$)) e diagramas de Bode fase (ângulo de fase vs $\log F$) que dão suporte adicional à tendência observada nos diagramas de Nyquist. Os arcos capacitivos do Nyquist mostram um único arco capacitivo fechado e seguido pelo laço indutivo na região de baixas frequências. Comportamento semelhante foi encontrado em diagramas de Nyquist em estudo realizado por Song et al. (6) que descreveram que as regiões de altas e médias frequências dos semicírculos estão relacionadas com a interface eletrodo/eletrólito seguido do semicírculo indutivo, nas regiões de baixas frequências, que representa a propriedade característica da película superficial de proteção.

Nas curvas do gráfico da Figura 3a verifica-se que a superfície de ensaio evolui para maior resistência à corrosão de forma progressiva com o tempo de imersão de 0 a 24 h, sendo que para tempos de 8 a 24 h a passividade da superfície se mantém, possivelmente devido à formação de um filme de óxido passivo. A partir de 24 h a abertura do arco capacitivo diminui, indicando a quebra do filme de óxido passivador da superfície e conseqüentemente menor resistência à corrosão, evoluindo para menores aberturas dos arcos de 48, 72 e 96 h. Portanto, a proteção de superfície da amostra, dada pela formação de um filme de óxido, é conseguida somente até o tempo de 24 h de imersão e diminuindo até o tempo máximo de imersão estudado de 96 h devido à quebra do filme passivo, possibilitando o ataque localizado e a dissolução gradativa das fases intermetálicas presentes na matriz de Al.

A Figura 3b mostra os gráficos de Bode (módulo de impedância) e Bode fase (ângulo de fase) dos ensaios realizados, onde nas curvas de Bode observa-se valores de módulo de impedância $1.768 \Omega\text{cm}^2$, valor aproximado encontrado para os tempos 0 e 96 h de imersão e $29.049 \Omega\text{cm}^2$, valor aproximado encontrado para o tempo de 24 h de imersão. Já no gráfico de Bode fase, o mínimo ângulo de fase é encontrado para 0 h de imersão (66°), e para os demais tempos de imersão o máximo ângulo encontrado é de 73° .

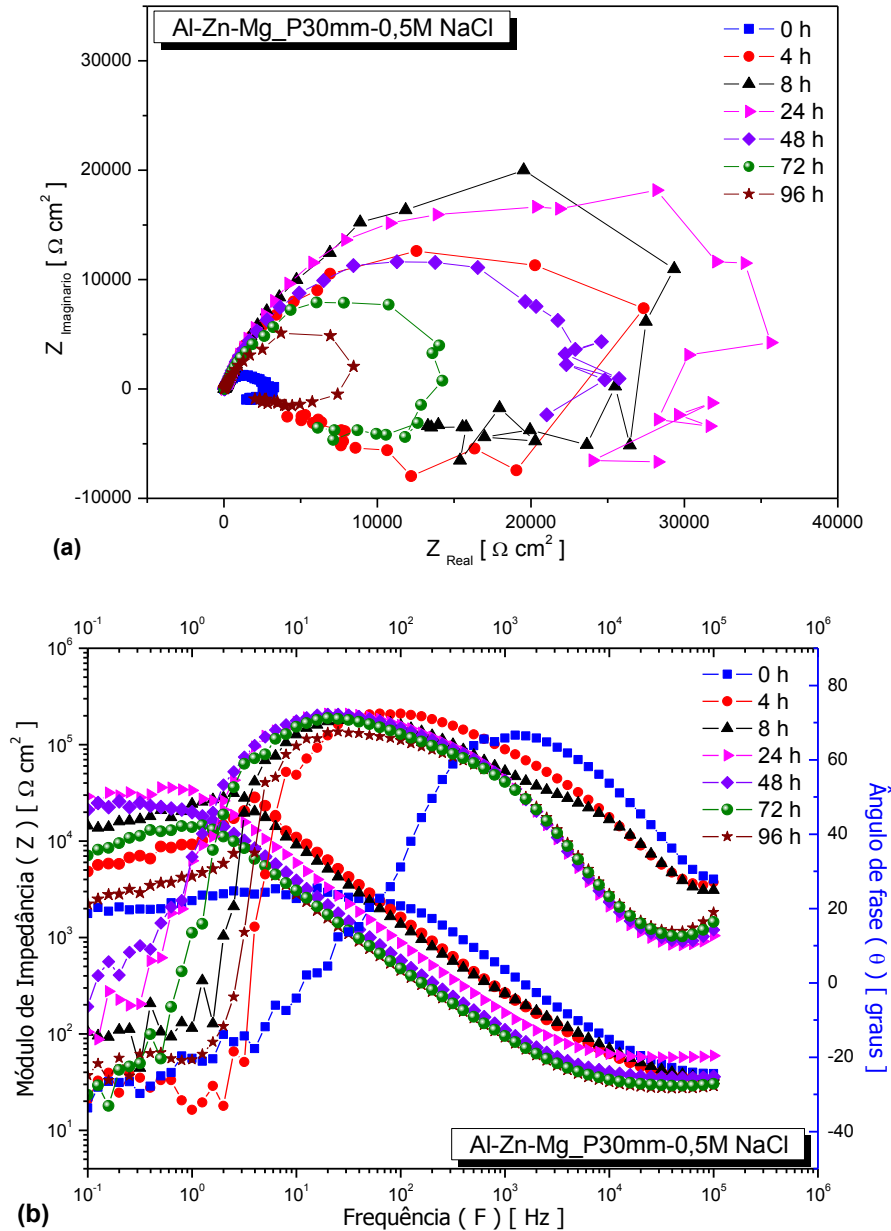


Figura 3- Gráficos dos resultados dos ensaios de EIE para tempo total de 96 h em eletrólito de 0,5 M NaCl, (a) Nyquist e (b) Bode e Bode fase.

A Figura 4 mostra imagens da superfície da amostra após os ensaios de EIE para o tempo total de 96 h. Observa-se que o mecanismo de corrosão se dá através da dissolução localizada das fases intermetálicas, fases precipitadas na solidificação da liga, uma vez que a dissolução ocorre preferencialmente onde há presença de fase intermetálica distribuída na matriz de Al.

Os intermetálicos atuam como anodo em relação à matriz de Al, ocorrendo sua dissolução como observado em detalhe na Figura 4 (aumento maior: o ataque localizado e dissolução das fases ricas em Zn e Mg).

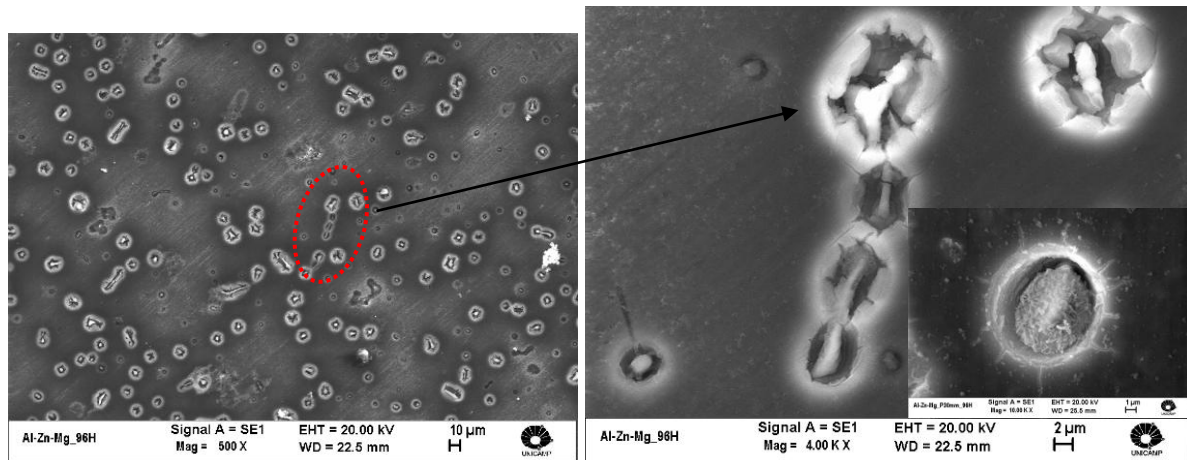


Figura 4- Imagens em MEV da superfície da amostra após imersão de 96 h em eletrólito de 0,5 M NaCl.

Corroborando a explicação dada para a Figura 4, parágrafo anterior, a existência de diferença de potenciais entre intermetálicos e matriz é a força motriz para o aparecimento de pites. Visto que o caminho da corrente envolve troca iônica através do eletrólito e troca de elétrons por condução metálica através da interface intermetálico/matriz, o ataque nessa interface é causado pela ruptura localizada do filme passivo de óxido. Além disso, a quebra do filme passivo nos intermetálicos é favorecida pela existência de micro-defeitos no filme de óxido nos intermetálicos (7; 8; 9). Os intermetálicos, também podem ajudar o início de outras formas de ataque localizado como na corrosão intergranular e esfoliação (10). Em estudo realizado por Sameljuk et al. (11), verificou-se que as partículas intermetálicas enriquecidas com zinco e magnésio são responsáveis pelo início da corrosão por pite em ligas Al-Zn-Mg.

Conclusões

A análise experimental em ensaio de corrosão de uma liga Al-3 %Zn-1 %Mg, realizado em amostra solidificada sob taxa de resfriamento de 5,1 °C/s, caracterizada por matriz rica em Al de microestrutura dendrítica, permite que sejam extraídas as seguintes conclusões:

- Os ensaios realizados de EIE mostraram que a superfície de ensaio evolui para maior resistência à corrosão de forma progressiva com o tempo de imersão de 0 a 24 h, sendo que para tempos de 8 a 24 h a passivação da superfície se mantém. Esse comportamento é atribuído à possível formação de um filme de óxido passivo. Já a partir de 24 h a abertura do arco capacitivo diminuiu, indicando a quebra do filme de óxido passivador da superfície, evoluindo de 48, 72, 96 h;

- A partir das imagens de MEV é visível o ataque localizado ocorrido na superfície da amostra ao término de 96 horas de imersão em eletrólito 0,5 M NaCl, destacando a dissolução dos intermetálicos ricos em Zn e Mg, distribuídos na matriz de Al que se manteve preservada.

Referências bibliográficas

- (1) A. BARBUCCI, P.L. CABOT, G. BRUZZONE, G. CERISOLA. Role of intermetallics in the activation of Al–Mg–Zn alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v 268, p. 295–301, 1998.
- (2) OSÓRIO W.R., ROSA D.M., GARCIA, A. Electrochemical behaviour of a Pb-Sb alloy in 0.5 M NaCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions. **Materials and Design**, v. 34, p. 660-665, 2012.
- (3) OSÓRIO W.R., PEIXOTO L.C., GARCIA, A. The effects of Ag content and dendrite spacing on the electrochemical behavior of Pb-Ag alloys for Pb-acid battery components. **Journal of Power Sources**, v. 238, p. 324-335, 2013.
- (4) OSÓRIO W.R., FREITAS, E.S., GARCIA, A. EIS and potentiodynamic polarization studies on immiscible monotectic Al-In alloys, **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 436-445, 2013.
- (5) OSÓRIO W.R., PEIXOTO L.C., MOUTINHO D.J., GOMES, L.G., FERREIRA, I.L., GARCIA, A. Corrosion resistance of directionally solidified Al-6Cu-1Si and Al-8Cu-3Si alloys castings, **Materials and Design**, v. 32, p. 3832-3837, 2011.
- (6) G. SONG, A. ATRENS, D. ST JOHN, X. WU, J. NAIRN. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl, **Corrosion Science**, v 39, p. 855–875, 1997.
- (7) G.C. WOOD, W.H. SUTTON, J.A. RICHARDSON, T.N.K. RILEY, A.G. MALHERBE, IN: R. STAEHLE, B. BROWN, J. KRUGER, A. AGRAWAL (Eds.). **Corrosion NACE-3**, NACE, Houston, p.526, 1974.
- (8) G.E. THOMPSON. Corrosion and filming behaviour of aluminium and its alloys, **Materials Science Forum**, v. 217-222, p. 95-106, 1996.
- (9) K. GOPALA KRISHNA, K. SIVAPRASAD, T.S.N. SANKARA NARAYANAN, K.C. HARI KUMAR. Localized corrosion of an ultrafine grained Al–4Zn–2Mg alloy produced by cryorolling. **Corrosion Science**, v. 60, p. 82–89, 2012.
- (10) C.M. LIAO, J.M. OLIVE, M. GAO, R.P. WEI. In-situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024. **Corrosion**, v. 54, p. 451, 1998.
- (11) A.V. SAMELJUK, O.D. NEIKOV, A.V. KRAJNIKOV, YU.V. MILMAN, G.E. Thompson, Corrosion behaviour of powder metallurgical and cast Al–Zn–Mg base alloys. **Corrosion Science**, v 46, p. 147–158, 2004.