



**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**  
**Departamento de Engenharia Mecânica**

**ISEL**



## **Estudo da Resistência à Corrosão de Ligas de Magnésio para a Indústria Automóvel**

**JOÃO PAULO ELIAS CALDEIRA**  
(Licenciado)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Doutora Maria Teresa Moura e Silva

Co-Orientador: Doutora Maria de Fátima Grilo da Costa Montemor

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Manuel Ferreira Calado

Vogais:

Prof. Doutor António Pedro dos Santos Lopes Castela

Prof. Doutor João Carlos Quaresma Dias

Prof.ª Doutora Maria Teresa Moura e Silva

Doutora Maria de Fátima Grilo da Costa Montemor

**Fevereiro de 2011**

### **Agradecimentos:**

*Ao Grupo de Estudos de Corrosão e Efeitos Ambientais do Instituto Superior Técnico, à Doutora Maria de Fátima Grilo da Costa Montemor por me disponibilizar as instalações e ao Engenheiro Ricardo Pinto por todo o tempo que dispensou para me clarificar as minhas dúvidas.*

O meu especial agradecimento à *Professora Doutora Maria Teresa Moura e Silva* pela orientação científica, espírito crítico e pelo seu valioso apoio ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

E finalmente, a todos os meus familiares e amigos, pela força e apoio durante mais esta etapa.

## **RESUMO**

O magnésio com a sua baixa densidade, abundância natural e baixo custo, torna-se muito atractivo para aplicações onde o peso é determinante, como na indústria automóvel e aeroespacial. A utilização do magnésio ligado a outros elementos como o zircónio e o alumínio permite, por outro lado, melhorar as propriedades mecânicas.

Um factor determinante para o emprego destas ligas é obviamente a sua resistência à corrosão. Como em todos os materiais, esta é condicionada pela presença de um filme passivo de óxidos/hidróxidos que se forma espontaneamente na superfície. Contudo, no magnésio e suas ligas, esta camada de passivação é pouco protectora e muito instável em meios neutros ou ácidos.

Um dos objectivos deste trabalho é a caracterização do comportamento face à corrosão das ligas de magnésio relacionando-o com factores metalúrgicos e ambientais, que são os principais responsáveis pelas causas mais comuns do ataque corrosivo. Apresenta-se também o estado da arte relativo às aplicações das ligas de magnésio na indústria automóvel, as barreiras tecnológicas e soluções possíveis para as ultrapassar.

Finalmente foi também objectivo deste trabalho o estudo da influência das terras raras e do ítrio enquanto elementos de liga do magnésio no comportamento perante a corrosão.

Para se atingir esse objectivo realizaram-se ensaios laboratoriais numa liga de magnésio contendo terras raras (WE54) sendo os resultados comparados com uma liga tradicional à base de zircónio (ZK31) em meios de diferentes pH. Os resultados obtidos permitiram concluir que as terras raras aumentam a resistência à corrosão das ligas de magnésio. Este facto aparenta ser o resultado de dois factores: a estabilização do filme superficial resultante da presença de terras raras e a formação de uma camada de produtos de corrosão espessa e rica em ítrio.

## **PALAVRAS-CHAVE**

Ligas de magnésio, Terras raras, Resistência à corrosão, Aplicações no sector automóvel

## **ABSTRACT**

Magnesium with its low density, natural abundance and low cost, is very attractive for applications where weight is critical, such as the automotive and aerospace. Magnesium is alloyed with other elements such as zirconium or aluminium in order to achieve better mechanical properties.

A key issue for extensive application of these alloys in industrial sector is obviously its corrosion resistance. As in other materials the corrosion resistance of magnesium alloys is dependent on the spontaneously formation of a passive layer of oxides / hydroxides at the surface. However, for magnesium and magnesium alloys this layer shows small protective character and is very unstable in neutral or acidic media.

One of the objectives of this work is the characterization of the corrosion resistance of magnesium alloys and its correlation with metallurgical and environmental factors. Also the state of art regarding current applications of magnesium alloys in automotive industry, the technological barriers and possible solutions is presented.

Finally, another goal of this work is the study of the influence of rare earths and yttrium alloying elements in the corrosion behaviour. For that purpose electrochemical tests were carried out on magnesium alloys containing rare earths (WE54) and yttrium in solutions of different values of pH and the results compared with a traditional alloy (ZK31). It was concluded that these alloying elements have a beneficial effect on the corrosion resistance. The superior resistance of this alloy appears to be the result of two factors: stabilization of the surface film resulting from the presence of rare earth and the formation of a thick layer of corrosion products rich in yttrium.

## **KEYWORDS**

Magnesium Alloys, Corrosion Resistance, Rare Earths, Automotive applications

# INDICE

<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>11</b>
-------------------------	-----------

---

## **Magnésio e suas ligas**

1.1 MAGNÉSIO .....	12
1.1.1 Descrição .....	12
1.1.2 História .....	12
1.1.3 Propriedades gerais .....	13
1.2 LIGAS DE MAGNÉSIO .....	16
1.2.1 Caracterização .....	16
1.2.2 Classificação das ligas de Magnésio .....	18

<b>Capítulo 2 .....</b>	<b>21</b>
-------------------------	-----------

---

## **CORROSÃO – Aspectos Gerais**

2.1 Definição .....	22
2.2 A natureza electroquímica da corrosão .....	22
2.3 Passivação Metálica .....	24
2.4 Diagrama de Pourbaix .....	24
2.5 Formas de corrosão .....	26

<b>Capítulo 3 .....</b>	<b>33</b>
-------------------------	-----------

---

## **CORROSÃO NAS LIGAS DE MAGNÉSIO**

3.1 Introdução .....	34
3.2 Factores Metalúrgicos Influentes na Corrosão de Ligas .....	34
3.2.1 Composição Química .....	35
3.2.1.1 Ligas de alumínio-magnésio .....	36
3.2.1.2 Ligas de Zircónio-Magnésio .....	40
3.2.2 Efeitos do Tamanho do Grão .....	40
3.3 Causas Comuns Para a Falha de Corrosão .....	43
3.3.1 Fontes de Contaminação Internas .....	43
3.3.2 Fontes de Contaminação de Superfícies .....	45
3.3.3 Limpeza de Superfícies .....	46
3.4 Factores Ambientais .....	48
3.4.1 Acidez / Alcalinidade .....	48
3.4.2 Iões/Sais Específicos .....	48

3.4.3 Efeito da temperatura .....	49
3.4.4 Compostos Orgânicos .....	50
<b>Capítulo 4 .....</b>	<b>51</b>
<hr/>	
<b>O MAGNÉSIO E A APLICAÇÃO DAS SUAS LIGAS NA INDÚSTRIA AUTOMÓVEL</b>	
4.1 Introdução .....	52
4.2 Barreiras tecnológicas actuais e soluções para as aplicações das ligas de magnésio na indústria automóvel .....	56
4.3 Aplicações das ligas de Mg na indústria automóvel .....	58
<b>Capítulo 5 .....</b>	<b>64</b>
<hr/>	
<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>	
5.1 Técnicas Experimentais .....	65
5.1.1 Monitorização do Potencial de Corrosão .....	66
5.1.2 Curvas de Polarização Anódica .....	68
5.2 Procedimento Experimental .....	70
5.2.1 Materiais .....	70
5.2.2 Soluções de teste .....	70
5.2.3 Ensaio electroquímico .....	71
5.3 Resultados Experimentais e Discussão .....	74
<b>Conclusões .....</b>	<b>78</b>
<b>Sugestão para trabalho futuro .....</b>	<b>81</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>83</b>

## **Lista de figuras**

---

<b>Figura 1.1</b> Fabricação do Magnésio.....	15
<b>Figura 2.1</b> Diagrama de Pourbaix para o sistema Magnésio-H <sub>2</sub> O.....	25
<b>Figura 2.2</b> Exemplo de uma superfície corroída uniformemente.....	27
<b>Figura 2.3</b> Exemplo de Corrosão Galvânica a nível microscópico.....	29
<b>Figura 2.4</b> Exemplo de Corrosão por picadas.....	30
<b>Figura 2.5</b> Exemplo de Corrosão Intersticial.....	31
<b>Figura 2.6</b> Exemplo de Corrosão Intergranular.....	32
<b>Figura. 3.1</b> Taxas de corrosão das ligas binárias, por imersão em solução de cloreto de sódio.....	35
<b>Figura. 3.2</b> Comportamento da corrosão da liga de fundição AZ91 versus o teor de contaminante interno e versus o aço laminado a frio e alumínio 380.....	37
<b>Figura. 3.3</b> Comportamento da corrosão em 240 horas em nevoeiro salino, de acordo com ASTM B117, das ligas AZ91D versus AZ91B, aço laminado a frio e alumínio 380, com a medição das taxas de corrosão.....	38
<b>Figura 3.4</b> Taxas de corrosão da liga de fundição AZ91 versus o teor de ferro analisado em três níveis de teor de manganês.....	39
<b>Figura 3.5</b> Efeito da adição de Zr, em molde de areia das ligas binárias Mg-Zr, nas propriedades mecânicas e tamanho de grão.....	41
<b>Figura. 3.6</b> a) Efeito de um teor de alumínio no tamanho de grão.....	42
b) Efeito da concentração de estrôncio no tamanho do grão.....	43
<b>Figura 4.1</b> Requisitos básicos para os componentes dos veículos.....	52
<b>Figura 4.2</b> A relação entre massa do veículo e consumo de combustível.....	53
<b>Figura 4.3</b> Alterações nos preços do magnésio e alumínio.....	55
<b>Figura 4.4</b> Utilização do magnésio nos veículos da América do Norte.....	59
<b>Figura 4.5</b> Alguns componentes do automóvel feito de ligas de Mg e a redução de peso obtida.....	60
<b>Figura 4.6</b> Exemplos de componentes do automóvel fabricado com ligas de Mg.....	63
<b>Figura 5.1</b> Representação esquemática de vários tipos de curvas de potencial de circuito aberto.....	67
<b>Figura 5.2</b> Representação de uma curva de polarização característica de um material passivável.....	69
<b>Figura 5.3</b> Aspecto das amostras de liga de magnésio utilizadas neste trabalho.....	71
<b>Figura 5.4</b> Configuração experimental utilizada nas medidas electroquímicas.....	72
<b>Figura 5.5</b> VoltaLab PGZ 100.....	73

**Figura 5.6** Evolução do potencial de circuito aberto da liga ZK31 (A) e WE 54 (B) em soluções de diferente pH nos primeiros 1800 segundos de imersão.....74

**Figura 5.7** Curvas de polarização obtidas para ligas de magnésio ZK31 (A) e WE54 (B) a diferentes valores de pH.....76

## **Lista de tabelas**

---

<b>Tabela 1.1</b> Propriedades físicas do Mg.....	16
<b>Tabela 1.2</b> Ligas de magnésio comuns e as suas aplicações.....	17
<b>Tabela 1.3</b> Principais elementos de liga.....	19
<b>Tabela 2.1</b> Série Galvânica no fluxo de água do Mar.....	28
<b>Tabela 3.1</b> Alguns elementos nominais das ligas de alumínio-magnésio e limites de tolerância à contaminação.....	39
<b>Tabela 3.2</b> Processos de limpeza comuns para ligas de magnésio.....	47
<b>Tabela 4.1</b> Componentes de ligas de magnésio e aplicações nos vários modelos de automóveis.....	61
<b>Tabela 5.1</b> Composição química das ligas de magnésio testadas.....	70

# **Capitulo 1**

---

## **Magnésio e suas ligas**

## **1.1 MAGNÉSIO**

### **1.1.1 Descrição:**

O magnésio corresponde ao elemento da tabela periódica cujo símbolo químico é o Mg sendo o seu número atómico o 12. Este elemento apresenta um tom prateado no seu estado natural. Contudo quando em contacto com o ar tende a oxidar e a ganhar uma tonalidade mais acinzentada, devido à formação de uma camada de de óxido (MgO), que o protege de posterior corrosão.

Este elemento pertence ao grupo dos metais alcalino-terrosos. Devido à sua baixa densidade é vulgarmente utilizado como componente de ligas leves na indústria automóvel e aeroespacial.

O magnésio exposto ao ar, quando em contacto com uma fonte de ignição, entra em combustão originando uma forte chama branca. A tentativa de extinção da chama por adição de água é desaconselhável, uma vez que o magnésio reage fortemente com o vapor de água, libertando hidrogénio e aumentando assim a intensidade da chama. O magnésio arde mesmo na ausência de oxigénio, pois reage com o azoto do ar formando nitreto de magnésio,  $Mg_3N_2$ . Para apagar um fogo de magnésio deve recorrer-se a areia.

### **1.1.2 História:**

A primeira referência conhecida a sais contendo este elemento, data de 1618, em Epsom, Inglaterra. A investigação de um gosto amargo na água, que levava as vacas daquela zona a recusarem bebê-la, conduziu à obtenção de cristais de  $MgSO_4$  que se encontravam dissolvidos na água. Estes cristais foram baptizados com o nome de sais de Epsom cuja composição química era ainda desconhecida na época, e que tiveram bastante aplicação como medicamento para tratamento de todos os males, incluindo irritações cutâneas e prisão de ventre.

Em 1755, em Edimburgo na Escócia, Joseph Black identificou pela primeira vez este elemento. Porém, somente em 1808 Sir Humphry Davy conseguiu isolar uma pequena porção de magnésio por electrólise de uma mistura de óxido de magnésio (MgO) e óxido de mercúrio (HgO). Houve por parte de Davy uma preocupação na escolha do nome do elemento, designando-o por *magnium*, evitando atribuir-lhe o nome de *magnesium* devido à sua semelhança com *manganese* (designação inglesa para um outro elemento, o manganês). Contudo, o nome que prevaleceu foi o de magnésio, pois provinha de um mineral, a magnesite (um carbonato de magnésio), oriunda de Magnesia, uma região da Grécia antiga.

A produção de uma quantidade razoável de magnésio, que permitiu a descrição das propriedades deste elemento, foi conseguida através da redução de cloreto de magnésio fundido com potássio metálico e realizada pela primeira vez pelo cientista francês Bussy em 1831.

Este elemento está ligado de uma forma nefasta à destruição provocada em Londres durante a 2ª guerra mundial em que milhares de bombas incendiárias, à base de magnésio, foram lançadas sobre a cidade, provocando incêndios de proporções catastróficas.

### **1.1.3 Propriedades gerais:**

O magnésio é o 8º elemento mais abundante na natureza, constituindo aproximadamente 2,5% da crosta terrestre. Não surge livre na natureza mas encontra-se na composição de mais de 60 minerais rochosos entre os quais se podem referir a dolomita ou magnesita. Surge também dissolvido em água do mar, em águas salinas subterrâneas e em leitos salinos. A título de exemplo pode referir-se que cada metro cúbico de água do mar contém, 0,3 % de magnésio [1].

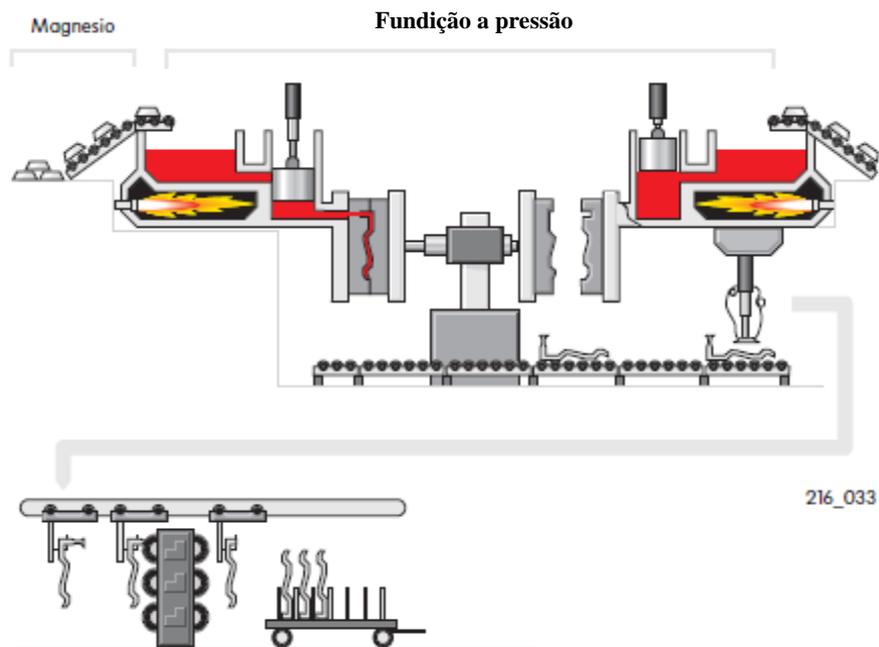
A energia necessária para a obtenção do magnésio puro é superior à necessária para a obtenção de outros metais comparáveis, quando calculada em função da massa obtida. No entanto, tendo em conta a baixa densidade do magnésio, o mesmo cálculo feito com base no volume do material torna a sua obtenção economicamente favorável em relação a outros materiais, tais como o alumínio e zinco.

O principal processo de produção de magnésio puro é através da electrólise de cloreto de magnésio fundido ou de salmouras ricas em sais de magnésio. Existe também a possibilidade de se obter este elemento com base na redução térmica do óxido de magnésio ou da dolomite calcinada ( $MgO.CaO$ ), na presença de  $FeSi$ .

Entre os maiores produtores mundiais encontra-se os EUA (30%), a Rússia (16%) e o Canadá (10%) chegando a produzir-se anualmente cerca de 400 mil toneladas. Devido à diversidade de aplicações deste metal é expectável que em 2010 a sua produção mundial seja de 1 milhão de toneladas por ano.

A título de exemplo, apresenta-se na seguinte Figura 1.1, o circuito de produção do magnésio, de uma empresa (Dead Sea Magnesium que têm a sua sede em Israel, directamente no Mar Morto) onde magnésio de alta pureza é produzido a partir do cloreto de magnésio sendo enviado directamente para as fábricas que o processam.





**Figura 1.1** Fabricação do Magnésio [2]

Além destes métodos tradicionais, o magnésio é um material facilmente reciclável, característica essa que abre a possibilidade de grandes reduções de custos na extração e produção deste material.

Na Tabela 1.1 apresentam-se as principais propriedades do magnésio entre as quais ressalta, tal como já referido, a sua baixa densidade. Esta característica conjuntamente com a sua abundância natural e baixo custo, tornam o magnésio um material bastante atractivo para aplicações onde o peso é um factor determinante. No entanto, a alta reactividade química do magnésio é o factor limitante mais importante à sua utilização extensiva, criando alguns riscos de segurança relacionados com o manuseamento e a transformação do magnésio.

---

**Tabela 1.1** Propriedades físicas do Mg

---

Estrutura cristalina	Hexagonal compacta
Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	1.74
Coefficiente de dilatação térmica 20-100°C (×10 <sup>6</sup> /C)	25.2
Módulo de elasticidade (10 <sup>6</sup> MPa)	44.126
Resistência à tracção (MPa)	240 (para AZ91D)
Ponto de fusão (°C)	650

---

## 1.2 LIGAS DE MAGNÉSIO

### 1.2.1 Caracterização:

Os elementos mais comumente utilizados em ligas de magnésio comerciais são o alumínio, berílio, lítio, zinco e lantanídeos entre outros. A principal característica destas ligas é a sua baixa densidade. Com efeito estas ligas são as mais leves de entre todos os materiais estruturais, incluindo os mais populares como os aços carbono, ligas de alumínio e ligas de titânio.

Geralmente as ligas de magnésio podem ser classificadas em dois grupos. O primeiro inclui as ligas contendo entre 2% a 10% de alumínio, combinado com outros elementos num menor teor como o zinco e o manganês. Estas ligas apresentam grande variedade e baixo preço e, a baixas temperaturas (até ~120°C) as suas propriedades mecânicas são adequadas. No segundo grupo considerado incluem-se ligas de magnésio contendo vários elementos de liga como terras raras, zinco, tório ou prata (excepto alumínio) todas contendo ainda uma pequena percentagem de zircónio. Este elemento é essencial já que permite obter um material com tamanho de grão reduzido e portanto melhores propriedades mecânicas. Estas ligas apresentam assim melhor comportamento mecânico a altas temperaturas mas a utilização de elementos de liga mais caros combinado com tecnologia especializada para o seu fabrico resulta em preços mais elevados.

Para além dos aspectos referidos, as ligas de magnésio conseguem cumprir muito bem as propriedades necessárias para a maquinagem, incluindo a altas velocidades de corte e também são soldáveis sob uma atmosfera protectora (gases inertes), como é exemplificado na Tabela 1.2, para as ligas de fundição mais utilizadas, em que o principal elemento de liga é o Alumínio (séries AZ, AM, AS e AE).

**Tabela 1.2** Ligas de magnésio comuns e as suas aplicações [1,3,4,5,6,7,8]

Designação da liga	Elementos de liga	Utilização	Propriedades básicas e aplicações
AZ91	9.0% Al, 0.7%Zn 0.13%Mn	Liga de fundição de utilização geral	Boa moldagem, boas propriedades mecânicas a T <150°C
AM60	6.0% Al, 0.15%Mn	Liga de fundição sob alta pressão	Maior tenacidade e ductilidade do que a AZ91, resistência ligeiramente inferior. Frequentemente utilizada em aplicações automóveis estruturais
AM50	Sistema Mg-Al	Liga de fundição de utilização geral	Boa resistência, ductilidade, propriedades de absorção de energia e moldagem.
AE44	Sistema terra rara Mg-Al	Liga de fundição de utilização geral	Melhor comportamento de deformação e moldagem do que a AE42
AE42	Percentagem atómica Mg-4 Percentagem atómica Al-2 terras raras	Liga de fundição de utilização geral	Baixo nível de moldagem, bom comportamento de deformação
AS41	4.2% Al, 1.0%Si	Liga de fundição de utilização geral	Melhor resistência à deformação do que a AZ91 a altas temperaturas mas menor resistência
ZE41	4.2%Zn, 1.2% de Terras Raras, 0.7% Zr	Liga de fundição especial	A adição de terras raras melhora a resistência da deformação a temperaturas elevadas. Forte pressão.
AZ31	3.0% Al, 1.0Zn, 0.2% Mn	Produtos forjados de magnésio	Liga boa para extrusão
AM20	Sistema Mg-Al	Liga de fundição	Elevada ductilidade, tenacidade, fraca moldagem
MRI 153M	Sistema Mg-Al-Ca-Sr	Liga de fundição	Para aplicações a altas temperaturas até 150°C
MRI 230D	Sistema Mg-Al-Ca-Sr	Liga de fundição	Para aplicações a altas temperaturas até 190°C
AS 21	Sistema Mg-Al-Si	Liga de fundição	Para utilizar em temperaturas a mais de 120°C
AJ62	Sistema Mg-Al-Sr	Fundição sob alta pressão	Boa resistência térmica e mecânica, fundição superior, resistência à corrosão e comportamento de deformação

Uma outra vantagem das ligas de Mg relativamente a outras ligas metálicas é a sua baixa temperatura de fusão (da ordem dos 650° C a 680° C, dependendo da liga), o que implica uma menor energia necessária para fundir uma liga de magnésio [9].

Frequentemente, as ligas de magnésio têm também de competir com polímeros em diversos tipos de aplicações mas, em comparação com os plásticos, geralmente apresentam melhores propriedades mecânicas, uma maior resistência ao envelhecimento, melhor condutividade eléctrica e térmica sendo ainda mais facilmente recicláveis.

No entanto, existem várias desvantagens que limitam uma utilização mais generalizada deste material. Em termos de comportamento mecânico, a grande desvantagem é o pequeno número de ligas forjadas disponíveis o que resulta da baixa deformabilidade do magnésio e suas ligas à temperatura ambiente. Assim, para a fabricação de componentes utiliza-se preferencialmente a fundição ou trabalho a quente a temperaturas entre os 200°C e 350°C.

Quimicamente, tal como referido anteriormente, o magnésio e suas ligas são muito instáveis, e especialmente susceptíveis à corrosão sobretudo em ambientes marinhos. Por outro lado apresentam uma resistência à corrosão razoável em atmosferas normais. Estes aspectos combinados ainda com uma baixa resistência à fluência, limitam sua utilização num grande número de aplicações com requisitos específicos. Existem também algumas preocupações relacionadas com a reciclagem das ligas de magnésio. Se a parte tecnológica da equação é simples, não existem ainda implementados circuitos para a recuperação do magnésio nas unidades de produção. Finalmente, existem algumas questões económicas a serem consideradas nomeadamente o facto de existirem poucos fabricantes o que leva a um encarecimento do preço do material final.

### **1.2.2 Classificação das ligas de Magnésio:**

Existem vários sistemas de codificação e identificação das ligas de magnésio, embora nenhum deles seja ainda aceite universalmente. Neste trabalho, a nomenclatura utilizada é a definida pela ASTM (American Society for Testing and Materials) para as ligas de metais não ferrosos.

Esta nomenclatura inclui informação sobre a composição da liga e o respectivo tratamento térmico. As ligas de magnésio classificadas pela ASTM, seguem uma designação própria, que se pode considerar dividida em quatro partes; A primeira parte da classificação é composta por duas letras indicando os dois principais elementos de liga. Na Tabela 1.3 [10] são apresentados os principais elementos de liga e as letras através dos quais esses elementos são designados.

**Tabela 1.3** Principais elementos de liga

<b>A:</b> Alumínio	<b>B:</b> Bismuto	<b>C:</b> Cobre	<b>D:</b> Cádmio	<b>E:</b> Terras raras
<b>F:</b> Ferro	<b>G:</b> Magnésio	<b>H:</b> Tório	<b>K:</b> Zircónio	<b>L:</b> Lítio
<b>M:</b> Manganês	<b>N:</b> Níquel	<b>P:</b> Chumbo	<b>Q:</b> Prata	<b>R:</b> Crómio
<b>S:</b> Silício	<b>T:</b> Estanho	<b>W:</b> Ítrio	<b>Y:</b> Antimónio	<b>Z:</b> Zinco

A segunda parte da classificação é constituída por dois algarismos que indicam a percentagem dos dois principais elementos de liga.

A terceira parte da classificação corresponde a uma letra sequencial, atribuída por ordem de patente, que permite a diferenciação entre as ligas com o mesmo teor de elementos de liga:

- A: primeira liga registada na ASTM
- B: segunda liga registada na ASTM
- C: terceira liga registada na ASTM
- D: liga de alta pureza
- E: liga de alta resistência à corrosão
- X1: liga não registada na ASTM

Finalmente a quarta parte desta classificação identifica o tipo de tratamento térmico ou mecânico a que a liga foi sujeita:

- F: não tratado
- O: recozido
- H10 e H11: levemente encruado

- H23, H24 e H26: encruado e parcialmente recozido
- T4: tratamento térmico de solubilização
- T5: envelhecido artificialmente
- T6: tratamento térmico de solubilização e envelhecido artificialmente
- T8: tratamento térmico de solubilização, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente

**Capitulo 2**

---

**CORROSÃO – Aspectos Gerais**

## 2.1 Definição

A definição de “corrosão” é uma questão relativamente complicada, porque a extensão do termo está a ser constantemente alargado. Uma das definições mais bem-sucedidas da literatura é: "A corrosão é a deterioração de um material (geralmente um metal) ou das suas propriedades como resultado da sua interacção com o seu meio ambiente" [11]. Esta é uma definição ampla, não só porque engloba materiais não metálicos como os materiais cerâmicos, poliméricos ou naturais, mas também porque se refere à corrosão como a alteração das propriedades para além da deterioração dos próprios materiais. Com efeito, como Shreir et al. [12] têm apontado, as definições apoiadas no conceito de *deterioração* não descrevem todos os fenómenos relacionados com a corrosão, principalmente no que diz respeito à corrosão metálica. Um exemplo claro disso é a formação de uma camada de óxido na superfície dos metais, na presença de ambientes específicos, o que, em alguns casos, protege o material da deterioração. Nesse sentido, a definição baseada nos conceitos de interacção entre o material e o meio com o qual este contacta poderá ser mais adequada.

## 2.2 A natureza electroquímica da corrosão

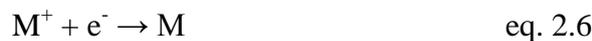
A grande maioria dos processos de corrosão dos metais é o resultado de reacções electroquímicas que ocorrem na superfície do metal. Para que a reacção electroquímica ocorra, são necessários quatro factores principais:

- Um *ânodo* (onde ocorre o processo anódico ou de oxidação em que um átomo metálico é oxidado passando para a solução sob a forma de ião positivo deixando electrões na superfície metálica),
- Um *cátodo* (ou reacção catódica que consome os electrões libertados na reacção anódica, através da redução de espécies presentes no meio agressivo),
- Um *electrólito* (a solução de imersão que é responsável pelo transporte de espécies iónicas para e da superfície metálica),
- Um *circuito electrónico* (para conduzir os electrões produzidos na reacção anódica).

Do que foi referido é possível concluir que se um metal é susceptível de se corroer isso só se verifica se os processos anódicos e catódicos ocorrerem simultaneamente, sendo o número de electrões produzidos pela reacção anódica (oxidação) igual ao número de electrões consumidos na reacção catódica (redução) e desde que não exista nenhuma barreira ao transporte de electrões ou ao movimento de iões.

Isto representa um dos mais importantes princípios da corrosão: *a densidade de corrente de oxidação e redução deve ser igual*, o que define o compromisso em que ambas as situações não podem ocorrer uma sem a outra.

Encarada do ponto de vista dos processos de oxidação e redução, a corrosão metálica baseia-se em apenas algumas reacções gerais, qualquer que seja o metal a corroer-se:



em que M representa o metal.

A equação 2.1 traduz um processo anódico correspondente à oxidação do metal, com a consequente formação de iões para a solução. Esta reacção é assim directamente responsável pela degradação do metal.

Relativamente às outras equações apresentadas (eq.2.2 a eq.2.6) estas correspondem aos processos de redução mais comuns, que dependem do meio agressivo ao qual o metal está exposto. Assim, a reacção 2.2 ocorrerá preferencialmente em meios desarejados enquanto que as equações 2.3 e 2.4, relativas à redução do oxigénio, ocorrerão em meios nos quais este elemento está presente. Em soluções ácidas arejadas o oxigénio é

reduzido de acordo com a equação 2.3, enquanto em meio neutro ou básico dá-se a reacção traduzida pela equação.2.4.

Finalmente e a título de exemplo apresentam-se ainda os processos catódicos de redução de iões metálicos (eq. 2.5) e deposição metálica (eq. 2.6) que, apesar de não ocorrerem normalmente em processos de corrosão metálica, estão associados com processos químicos e industriais.

### **2.3 Passivação Metálica**

O fenómeno da passivação metálica corresponde à formação, quando em contacto com o electrólito, de uma camada superficial protectora que resulta da oxidação do metal e que impede que essa reacção prossiga. Por outras palavras, a passivação dos metais tem a ver com a perda de reactividade na presença de uma determinada condição ambiental, devida ao efeito barreira dessa camada superficial. Muitas teorias existem para explicar a passivação. Contudo a mais aceite atribui este fenómeno à formação, na superfície do metal, de um filme de óxidos metálicos (com espessuras da ordem dos nanómetros) que sendo compactos, aderentes e isolantes, constituem uma barreira física entre o metal e o meio ambiente, baixando a velocidade da reacção [13].

### **2.4 Diagrama de Pourbaix:**

Os diagramas de Pourbaix, desenvolvidos por Marcel Pourbaix (CEBELCOR Bélgica, 1904-1998), são diagramas nos quais se relaciona o potencial de um dado metal com o pH da solução com a qual ele contacta e que permitem prever se esse metal apresenta ou não tendência para se corroer nesse meio. Para uma melhor compreensão do comportamento do magnésio (e das suas ligas) face à corrosão, apresenta-se na Figura 2.1, o diagrama de Pourbaix [14], para o sistema magnésio-água a 25 ° C.

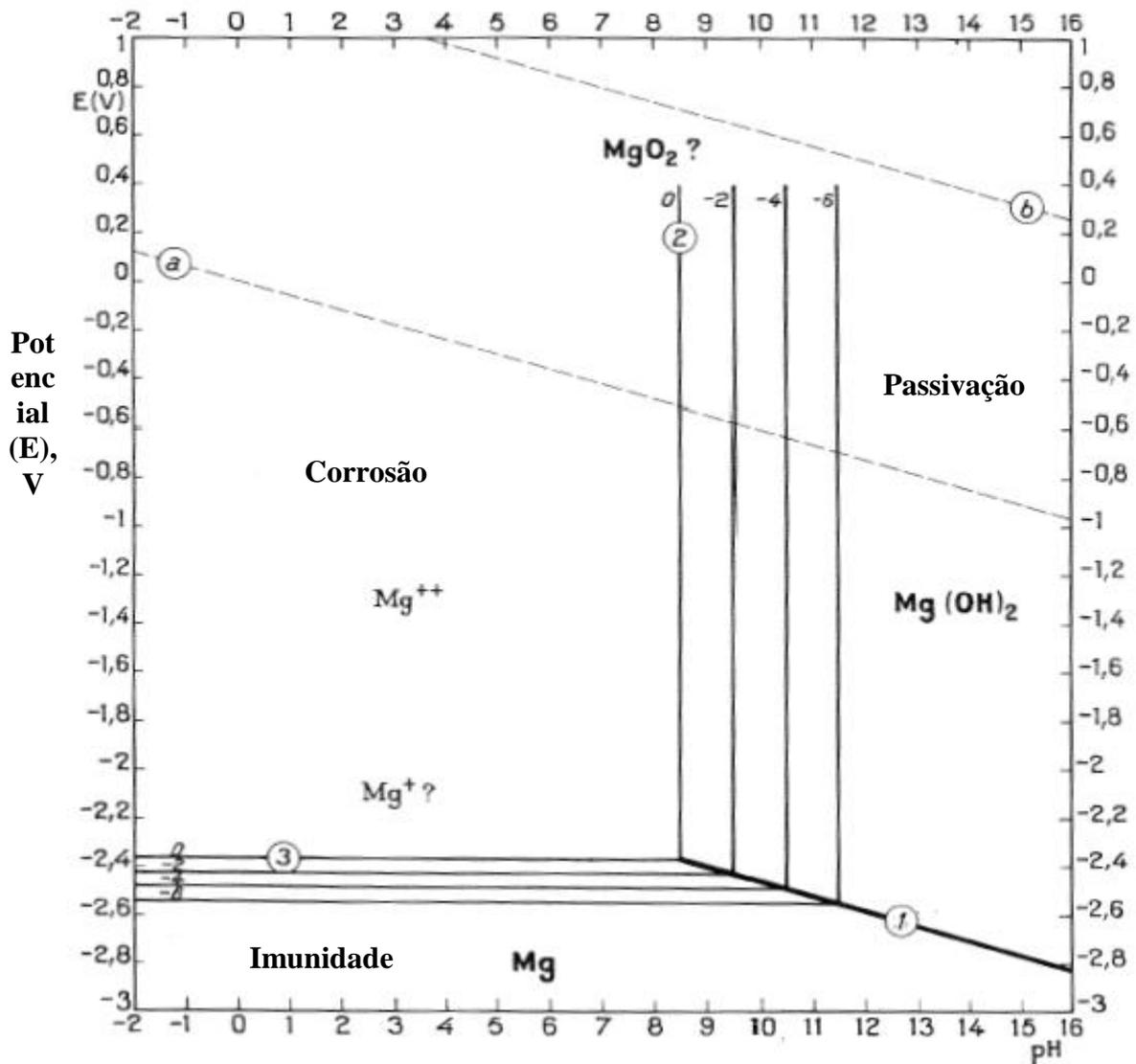


Figura 2.1 Diagrama de Pourbaix para o sistema Magnésio-H<sub>2</sub>O [14]

Como se pode observar o domínio de estabilidade do magnésio (zona de imunidade) situa-se abaixo do domínio de estabilidade da água podendo então afirmar-se que o magnésio é um metal pouco nobre e facilmente oxidado.

Quando em contacto com meios neutros ou ácidos o magnésio é oxidado (originando iões Mg<sup>2+</sup> para a solução) sendo este processo anódico acompanhado pela libertação de hidrogénio.

Em meios básicos a passivação do magnésio é possível como resultado da formação de uma camada de hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) na superfície do metal. De notar que esta camada é ligeiramente solúvel em água pelo que não confere protecção a longo prazo.

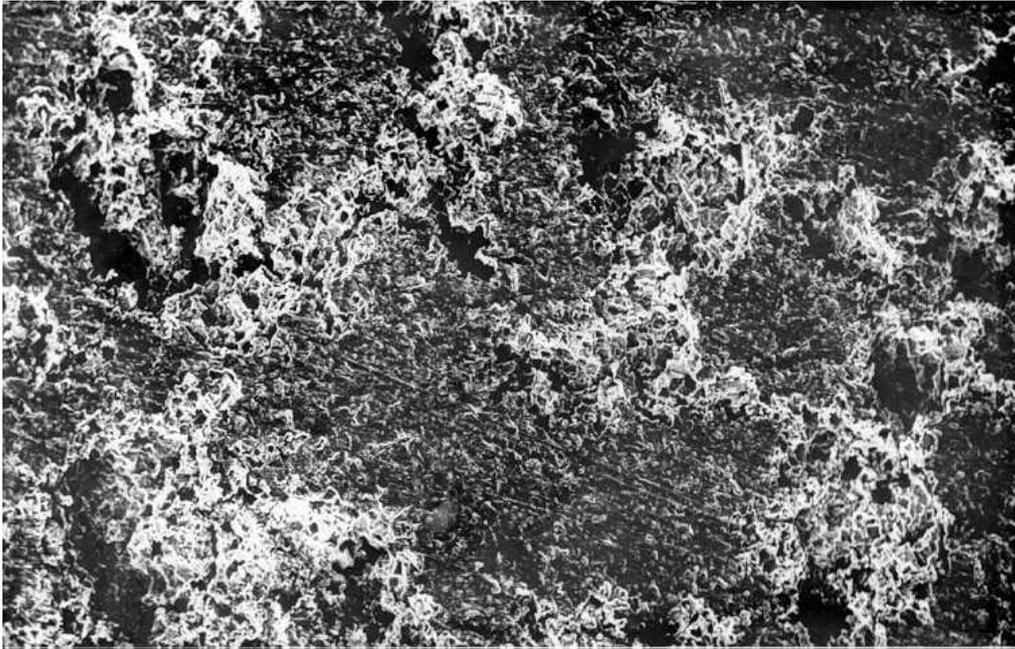
A resistência à corrosão do magnésio (bem como de muitas das suas ligas) está intimamente ligada à formação desta película protectora superficial, cuja formação depende da natureza da solução e das impurezas do metal (e eventualmente dos elementos de liga).

## **2.5 Formas de corrosão**

A corrosão pode manifestar-se de diversas formas, dependendo do metal em causa, meio agressivo, geometria das estruturas etc. Habitualmente as várias formas de ataque corrosivo são classificadas de acordo com a aparência da superfície corroída. Nesta secção pretende-se dar-se uma panorâmica dos vários modos de falha por corrosão, especialmente aqueles que mais comumente afectam o magnésio e as suas ligas. Serão assim referidos os seguintes tipos de corrosão:

- Corrosão Uniforme
- Corrosão Galvânica
- Corrosão por picadas
- Corrosão Intersticial
- Corrosão Intergranular

Na *corrosão uniforme* (Figura 2.2), a dissolução provoca a perda de uma camada regular de átomos em toda a superfície. Neste processo, os ânodos e cátodos encontram-se distribuídos ao longo da superfície alterando constantemente a sua posição de forma estocástica. É a forma de corrosão que representa a maior perda de massa, mas devido à homogeneidade do ataque, é possível prever com precisão o tempo de vida dos componentes ou peças expostas. Por outro lado é uma forma de corrosão que pela sua detecção as estruturas podem normalmente ser reparadas antes de haver riscos estruturais, sendo também um tipo de corrosão facilmente controlado através das técnicas de protecção.



**Figura 2.2** Exemplo de uma superfície corroída uniformemente [16]

A *Corrosão Galvânica* pode ocorrer quando dois metais ou ligas diferentes são postos em contacto, na presença de um meio agressivo. Como resultado dos diferentes potenciais de corrosão, um dos metais (o mais activo) vai corroer, enquanto o outro (com um potencial superior – mais nobre) servirá como um local para as reacções catódicas (redução dos iões do meio agressivo, conducentes a libertação gasosa ou redução/deposição metálica de acordo com as equações 2.2 a 2.6), sendo eficazmente protegidos contra a corrosão. Para se conseguir um projecto mais eficiente de peças feitas de diferentes metais ou ligas, é muito útil consultar uma série galvânica (tabela 2.1).

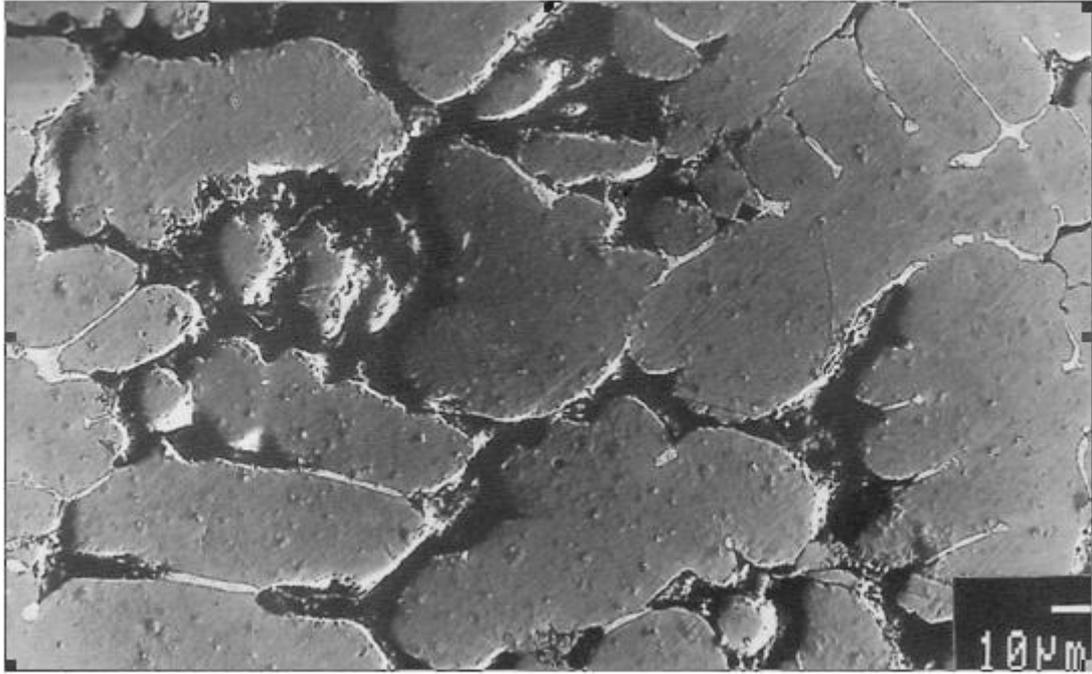
**Tabela 2.1** Série Galvânica no fluxo de água do Mar [17]

Liga	Faixa de tensão da liga vs. Eléctrodo de Referência*
<b>Activa ou Anódica</b>	
Magnésio	(-1.60 a -1.63)
Zinco	(-0.98 a -1.03)
Alumínio	(-0.70 a -0.90)
Cádmio	(-0.70 a -0.76)
Ferros Fundidos	(-0.60 a -0.72)
Aço	(-0.60 a -0.70)
Cobre	(-0.28 a -0.36)
Bronze de Manganês	(-0.25 a -0.33)
Bronze de Silício	(-0.24 a -0.27)
Chumbo	(-0.19 a -0.25)
70-30 Cobre-Níquel	(-0.13 a -0.22)
Prata	(-0.09 a -0.14)
Grafite	(-0.30 a +0.20)
<b>Catódica ou Nobre</b>	

\* Estes números referem-se a um eléctrodo de calomelanos saturado

Os metais escolhidos para trabalhar em contacto directo devem ser o mais próximo possível uns dos outros na série, tendo em conta que cada série é válida para um meio agressivo específico. Com efeito, alterações no meio ambiente poderão conduzir a alteração da posição relativa dos metais e ligas.

De notar que a corrosão galvânica pode também ocorrer a um nível microscópico. Para tal contribuem as heterogeneidades do materiais como por exemplo defeitos cristalinos ou a microestrutura onde fases com diferentes potenciais podem forçar a ocorrência de corrosão em sítios bem definidos e localizados (Figura 2.3).



**Figura 2.3** Exemplo de Corrosão Galvânica a nível microscópico [16]

A *corrosão por picadas* (Figura 2.4) caracteriza-se pelo ataque corrosivo numa pequena área, em forma de picada de agulha. Este tipo de corrosão inicia-se num ponto enfraquecido da camada de óxido, sendo promovida pela presença de aniões agressivos como os iões cloreto presentes na água do mar. O crescimento das picadas ocorre via reacções redox que promovem uma acidificação local do meio, impedindo a re-passivação da camada no ponto afectado.

Devido às suas características, a picada avança rapidamente na sua fase inicial e, progressivamente, reduz a velocidade de crescimento ao longo do tempo. As picadas apresentam diversas formas e podem estar abertas ou parcialmente fechadas com uma membrana de produtos de corrosão (crosta).



**Figura 2.4** Exemplo de Corrosão por picadas [16]

Outra forma de corrosão localizada é a *corrosão intersticial* (Figura 2.5), que ocorre em áreas protegidas, onde a renovação de oxigénio é difícil. Este tipo de corrosão é vulgar em diversos metais e ligas, tal como acontece com a corrosão por picadas. A corrosão intersticial [15] e a corrosão por picadas têm muitos aspectos em comum, mas por outro lado, existem diferenças entre os dois processos. Ambos envolvem geralmente o estado passivo, mas a corrosão por picadas requer a presença de aniões agressivos, enquanto que na corrosão intersticial esta condição não é necessária, embora aqueles acelerem o fenómeno e estejam na maior parte dos casos presentes.

A corrosão intersticial dá-se mais facilmente que a corrosão por picadas. Isto é evidenciado pelo facto de num dado electrólito a liga ser activada mais rapidamente no interstício do que na zona descoberta. Esta activação dos metais em interstícios requer geralmente um potencial mais baixo do que o necessário para a corrosão por picadas.



**Figura 2.5** Exemplo de Corrosão Intersticial [16]

O fenómeno de *Corrosão Intergranular* (Figura 2.6) é associado com a segregação de impurezas ou de uma segunda fase nos limites de grão. O esgotamento desses elementos que constituem a segunda fase nas regiões adjacentes aos limites de grão torna-os susceptíveis à corrosão.



**Figura 2.6** Exemplo de Corrosão Intergranular [16]

De notar que os tipos de corrosão localizada (intersticial, por picadas, galvânica e intergranular) são mais perigosas do que a corrosão generalizada, na medida em que são mais difíceis de prever e de detectar. Embora nestes modos de ataque a perda de massa seja geralmente muito baixa, o ataque ocorre em profundidade fazendo com que a falha de um componente ocorra muito mais cedo do que o previsto.

**Capitulo 3**

---

**CORROSÃO NAS LIGAS DE  
MAGNÉSIO**

### **3.1 Introdução**

Durante várias décadas, as ligas de magnésio tiveram uma fraca reputação no que respeita à corrosão, principalmente em ambientes de água salgada. Mas a introdução de ligas com um elevado grau de pureza, nos anos 80, alterou o paradigma de forma significativa, proporcionando um dos vários agentes catalíticos que levaram ao aumento da fundição a alta pressão, nos anos 90. As ligas com novos limites de substâncias contaminantes de metais pesados proporcionam um comportamento de corrosão em água salgada que é consistente e competitivo com as ligas de fundição de alumínio comuns para o sector automóvel. O comportamento destas ligas deve ter uma magnitude 2-3 vezes superior às suas antecessoras, quando testadas em testes acelerados ou quando expostas a sal para estradas.

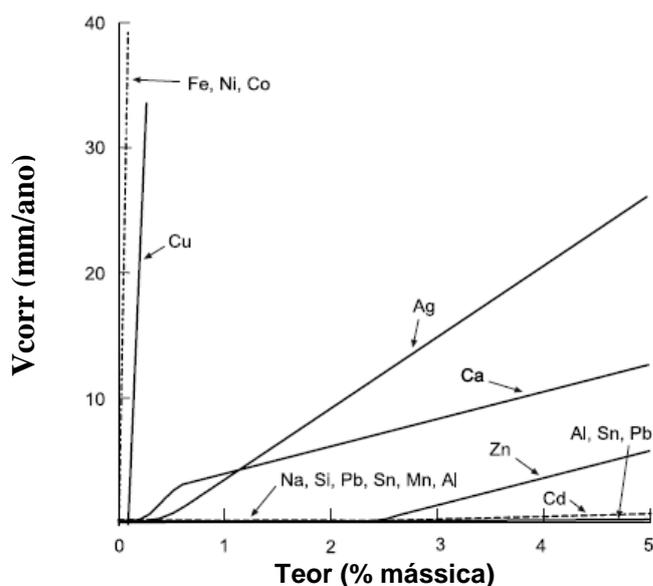
A exposição que se segue resume os requisitos para alcançar uma óptima actuação das ligas de magnésio em ambientes corrosivos. Os factores incluem a composição e contaminantes da liga, o modelo fabricado, a microestrutura e a qualidade da superfície.

### **3.2 Factores Metalúrgicos Influentes na Corrosão de Ligas**

Os factores metalúrgicos que afectam o comportamento face à corrosão de uma estrutura em liga de magnésio são a composição da liga e a sua microestrutura. Na composição da liga devem levar-se em conta o teor dos elementos de liga bem como a presença de contaminantes. Com efeito, tal como se pode observar na série galvânica (Tabela 2.1) o magnésio é anódico relativamente à maior parte dos outros metais pelo desenvolvimento de micropilhas entre o magnésio e os elementos de liga ou impurezas é um problema que deve ser considerado.

### 3.2.1 Composição Química

A Figura 3.1 resume o efeito que alguns elementos provocam no comportamento da corrosão do magnésio em água salgada. Como se pode observar, elementos como o alumínio, manganês, sódio, silício, chumbo e estanho não têm qualquer efeito prejudicial na resistência à corrosão do magnésio quando presentes até teores de 5% [18].



**Figura. 3.1** Taxas de corrosão das ligas binárias, por imersão em solução de cloreto de sódio [18].

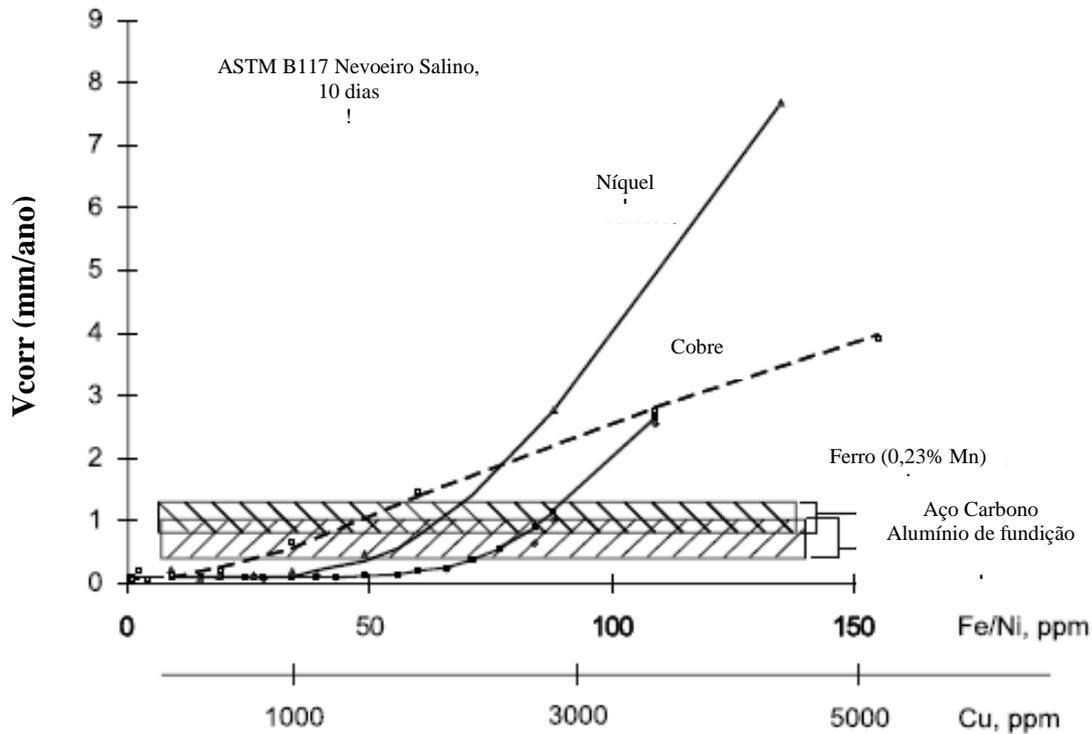
Por outro lado verifica-se que a presença de cálcio, prata e zinco provocam uma aceleração da velocidade de corrosão, sendo este efeito ainda mais notório para o cobalto, cobre, ferro e níquel que demonstraram ter efeitos extremamente severos acelerando a corrosão. A razão para tal prende-se com o facto de estes elementos actuarem como locais catódicos, activos para a redução de água, sacrificando o magnésio. Para obter um bom desempenho da liga de magnésio relativamente à corrosão, assim os contaminantes mais comuns – ferro, níquel e cobre – devem ser bem controlados de forma a estarem presentes em níveis baixos.

Tal como referido anteriormente, as ligas de magnésio podem ser divididas em dois grupos distintos – as que contêm alumínio (num teor que varia entre 2-10% dependendo da forma do produto e propriedades pretendidas) e as que contêm zircónio. Este último

elemento desempenha um papel muito importante na formação dos grãos durante o processo de solidificação das ligas para que sejam produzidas estruturas de grãos razoavelmente finas, melhorando as propriedades mecânicas sem que contudo haja um impacto negativo na resistência à corrosão das ligas. Estas ligas apresentam teores de cerca de 0.6% de zircônio estando este valor próximo do limite de solubilidade a temperaturas normais de preparação na fundição.

### **3.2.1.1 Ligas de alumínio-magnésio**

A fraca reputação das ligas de magnésio contendo alumínio relativamente à resistência à corrosão em água salgada é, em grande parte, devido à falta de controlo dos contaminantes mais comuns – ferro, níquel e cobre – como indica a Figura 3.1 e como foi referido anteriormente. Apesar do efeito negativo destes elementos ser conhecida há mais de 50 anos, só em meados dos anos 80 é que foi estabelecido um limite máximo específico para cada deles nas ligas comerciais [22, 23, 31]. A Figura 3.2 ilustra, individualmente, o efeito do aumento dos níveis de cada um dos três contaminantes na taxa de corrosão da liga AZ91. Estes valores da taxa de corrosão foram obtidos através de ensaios de nevoeiro salino, de acordo com a norma ASTM B117. Na mesma figura, para efeitos comparativos apresenta-se o comportamento face à corrosão de amostras em aço-carbono (laminado a frio) e em alumínio vazado comumente utilizados na indústria automóvel.

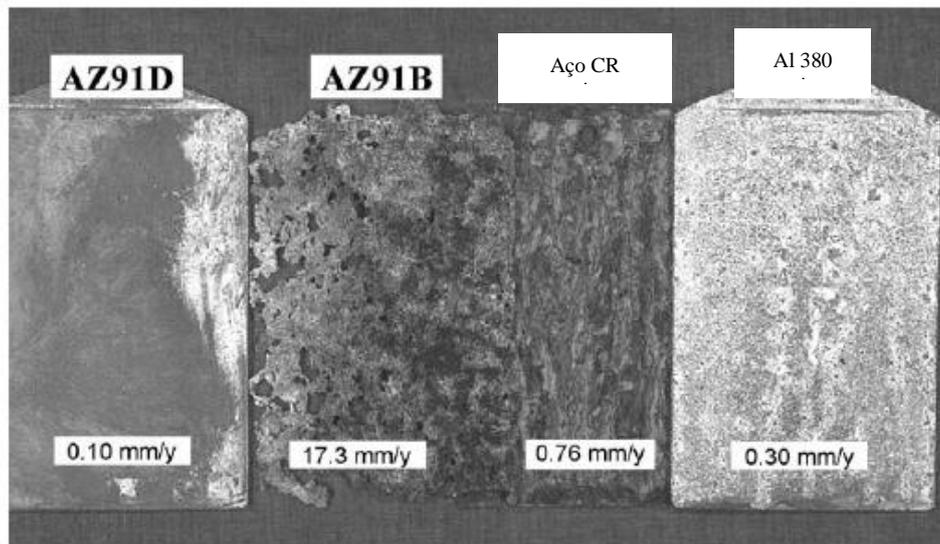


**Figura. 3.2** Comportamento da corrosão da liga de fundição AZ91 versus o teor de contaminante interno e versus o aço laminado a frio e alumínio 380

Como se pode verificar a partir da Figura 3.2 existe uma concentração crítica para cada um destes contaminantes abaixo da qual a velocidade de corrosão se mantém baixa e constante ou, por outras palavras, os contaminantes não têm um efeito negativo na resistência à corrosão das ligas de magnésio. É também interessante notar que desde que não se exceda esse valor crítico a liga AZ91 apresenta velocidades de corrosão situadas entre os 0,1 e 0,2 mm/ano, sendo mesmo inferior à taxa de corrosão obtida para o alumínio vazado ou para o aço-carbono [23, 31].

Pelo contrário quando o valor crítico é ultrapassado verifica-se um aumento muito significativo na velocidade de corrosão destas ligas o que irá limitar o seu uso, e contribui para a já referida má fama deste material.

Estas conclusões são suportadas pela observação visual da superfície de amostras dos diferentes materiais após 240 horas de exposição em nevoeiro salino (Figura 3.3). Como se pode observar a liga a liga AZ91-D (de alta pureza) apresenta poucos sinais de corrosão mesmo quando comparada com o aço-carbono e com o alumínio. Pelo contrário a liga AZ91-B (contendo ~150 ppm de ferro e níquel), apresenta uma superfície evidenciando corrosão intensa.



**Figura. 3.3** Comportamento da corrosão em 240 horas em nevoeiro salino, de acordo com ASTM B117, das ligas AZ91D versus AZ91B, aço laminado a frio e alumínio 380, com a medição das taxas de corrosão

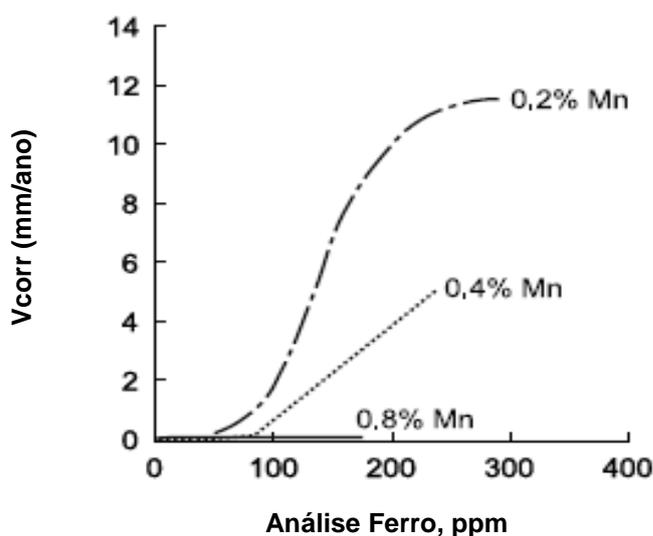
Do que foi referido fica então clara a importância da pureza das ligas de magnésio contendo alumínio. Na tabela 3.1 apresenta-se, a título de exemplo os limites de tolerância dos diferentes contaminantes para várias ligas comerciais [19, 24-26,31].

**Tabela 3.1** Alguns elementos nominais das ligas de alumínio-magnésio e limites de tolerância à contaminação

Designação da liga	Elementos de liga % nominal						Tolerância dos contaminantes (ppm)				
	Al	Zn	Mn	Terras Raras b)	Si	Sr	Fe (0.3 Mn)	Ni	Cu	Relação Fe/Mn	Forma do Produto
AZ91D	9	1	0.2	...	...	...	96	50	400	0.032	Fundição
AZ91E-T6	9	1	0.2	...	...	...	138	20	400	0.046	Fundição c/ areia
AM60A,B	6	...	0.2	...	...	...	63	30	100	0.021	Fundição
AM50A	5	...	0.4	...	...	...	48	30	100	0.016	Fundição
AS41B	4	...	0.4	...	1	...	30	40	200	0.010	Fundição
AZ31A	3	1	0.5	...	...	...	39	...	...	0.013	Forjada
AZ61A	6	1	0.3	...	...	...	63	...	...	0.021	Forjada

a) Para informação detalhada consultar ASTM-B 80, B 93, B94, ou B107  
b) Teor total de terras raras

Note-se que na Tabela 3.1 enquanto os limites de tolerância do níquel e do cobre são apresentados como valores absolutos (em partes por milhão, ppm), o limite de tolerância do ferro é apresentado em função do teor de manganês – um teor específico de 0.3%. A Figura 3.4 ilustra o impacto do manganês tanto na solubilidade do ferro, como na actividade da corrosão do conteúdo residual nas ligas de fundição a alta pressão AZ91 [25,31].



**Figura 3.4** Taxas de corrosão da liga de fundição AZ91 versus o teor de ferro analisado em três níveis de teor de manganês.

Com se pode observar o valor de concentração crítico a partir do qual o ferro provoca o aumento da velocidade de corrosão é tanto maior quanto maior for o teor de manganês presente na liga. Verifica-se ainda que a taxa de aumento da velocidade de corrosão provocada pela presença de ferro é também superior para os níveis mais baixos de teor de manganês.

### **3.2.1.2 Ligas de Zircônio-Magnésio**

A família de ligas de magnésio-zircônio deve ser capaz de proporcionar um comportamento face à corrosão similar ao das ligas de magnésio-alumínio de elevado grau de pureza discutidas anteriormente. Contudo, muitas destas ligas contêm zinco ou prata em níveis que conduzem à aceleração moderada da corrosão da matriz de magnésio (*vd* Figura 3.1).

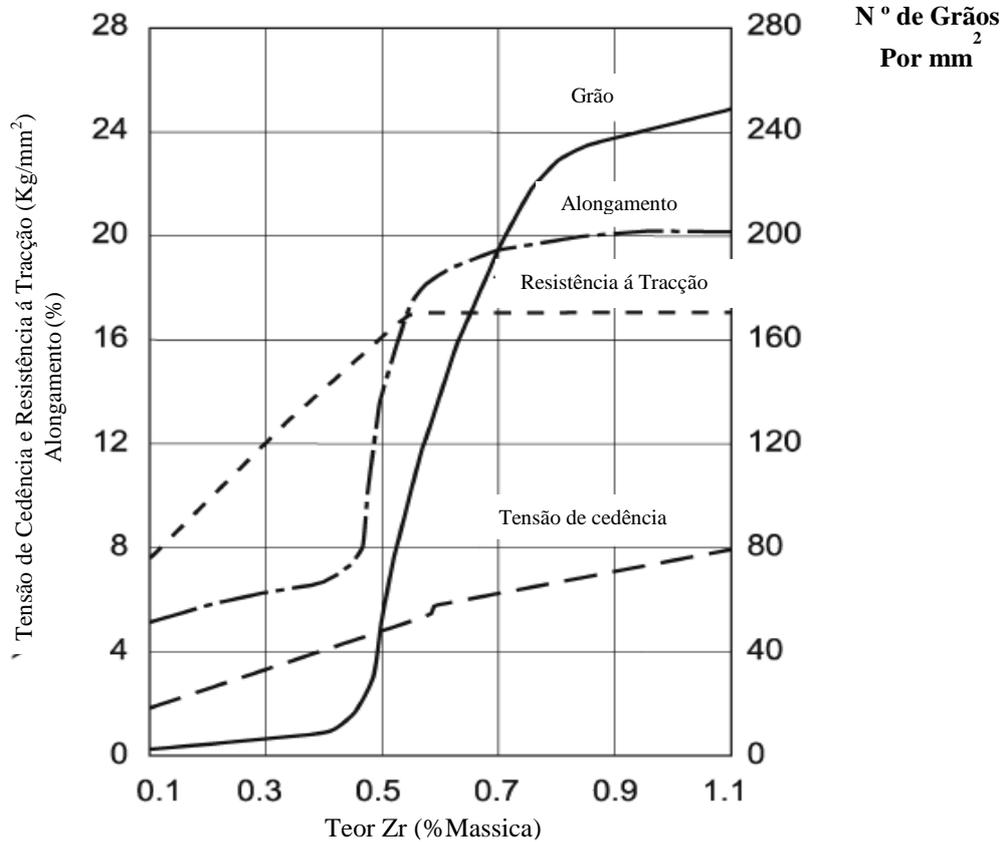
A família de ligas de zircônio é, normalmente, utilizada em aplicações de fundição em moldes de areia a baixa pressão ou fundição em molde permanente. Nenhuma das ligas é de fundição a alta pressão e, por esta razão, não participaram no recente aumento das aplicações de magnésio na indústria automóvel.

As ligas à base de zircônio contendo ítrio e terras raras, WE54 e WE43, têm vindo a demonstrar uma resistência à corrosão equivalente à das ligas de alumínio de elevado grau de pureza [32]. Estas ligas recentes são ligas de composição aperfeiçoada, com limites rígidos dos contaminantes mais comuns, o que garante uma melhor resistência à corrosão em meios agressivos como meios salinos. Contudo, devido ao elevado custo do ítrio, a aplicação destas ligas é limitada à indústria aeroespacial ou a outras aplicações onde o peso crítico e onde são necessárias boas propriedades mecânicas a temperaturas elevadas.

### **3.2.2 Efeitos do Tamanho do Grão**

A refinação de grão com a adição de Zr é extremamente eficiente [20], na verdade, é o mais eficiente aditivo de refinação de grão já relatado em ligas metálicas. A observação da estrutura de grãos após fundição da liga em areia ou molde permanente revela grãos esféricos, cuja dimensão é característica da taxa de arrefecimento. É normalmente

possível atingir tamanhos de grão na faixa de 10-100  $\mu\text{m}$ , dependendo das condições de arrefecimento. A Figura 3.5 mostra o efeito do teor de Zr no tamanho de grão do magnésio puro e o consequente aumento na resistência mecânica (tensão de cedência e ruptura) e ductilidade.



**Figura 3.5** Efeito da adição de Zr, em molde de areia das ligas binárias Mg-Zr, nas propriedades mecânicas e tamanho de grão [20]

Uma série de ligas têm sido desenvolvidas dependendo da acção de refinação de grão pelo Zr. O mecanismo provável é que as partículas primárias contendo Zr são formadas na liga de fundição. Estas partículas intermetálicas têm uma estrutura cristalina que age como um potente substrato para o crescimento de  $\alpha\text{-Mg}$ , pela reacção peritética  $\text{Liq} + \text{MgZr} \rightarrow \alpha\text{-Mg}$ . O Zr é compatível com uma série elementos de liga como Zn, Ag, Nd, Ce, Y, Th, etc. No entanto, não é compatível com o mais comum elemento de liga o Al, isto devido à formação de intermetálicos  $\text{Al}_3\text{Zr}$  altamente estáveis, o que reduz a solubilidade do Zr para níveis insignificantes.

É sabido que um certo efeito de refinação de grão é obtido pela adição elementos de liga, especialmente se o coeficiente de partição for menor que um, como é comum para sistemas eutéticos. Este tipo de refinação de grão é devido a uma diminuição da taxa de crescimento por causa da acumulação de solutos. Mesmo que a taxa de nucleação não seja influenciada, isso levará à formação de uma estrutura de grão mais fino. No sistema binário Mg-Al tem sido demonstrado que o efeito é considerável, Figura 3.6 [21]. Também tem sido relatado que a adição de Sr nas ligas Mg-Al, provoca um efeito significativo na refinação do grão.

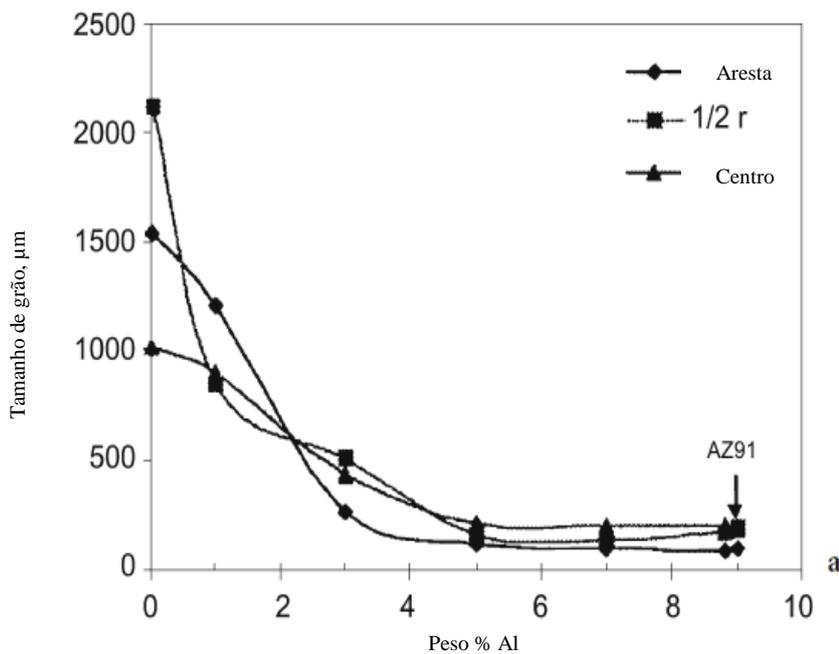
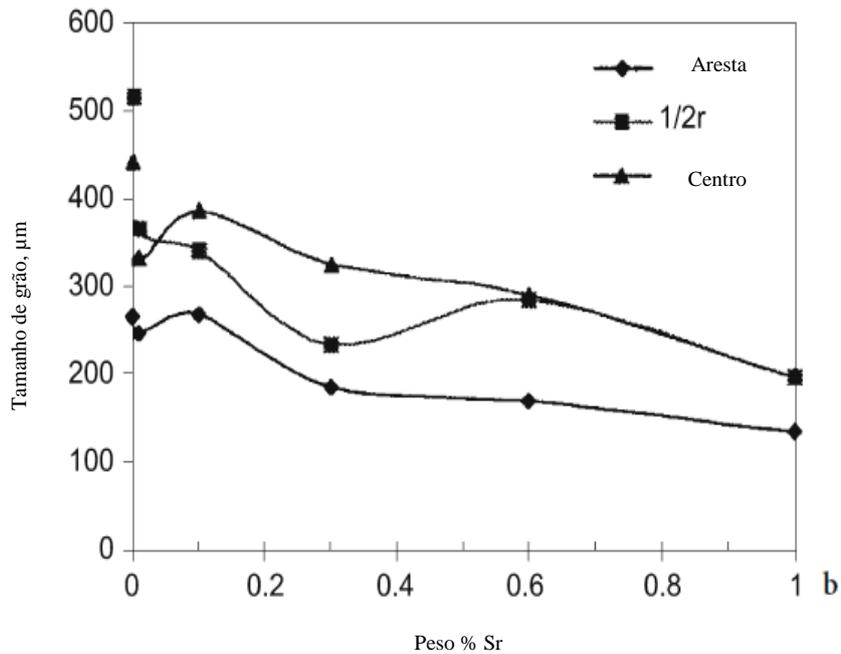


Figura. 3.6 a) Efeito de um teor de alumínio no tamanho de grão [21].



**Figura. 3.6 b)** Efeito da concentração de estrôncio no tamanho do grão. Mg-3% em peso da liga Al. [21]

### 3.3 Causas Comuns Para a Falha de Corrosão

A utilização de uma liga com elevado grau de pureza para a produção de um componente de magnésio não garante que a peça acabada não venha a sofrer corrosão. As causas para as falhas de corrosão com as ligas de magnésio com elevado grau de pureza incluem: contaminação durante as operações de fusão e fundição, bem como contaminação da superfície durante operações secundárias. Algumas das causas mais comuns constam da lista que se segue:

#### 3.3.1 Fontes de Contaminação Internas

- Contaminação por Ferro (fundição em matriz, areia e em molde permanente) - A contaminação por ferro das ligas de alumínio de elevado grau de pureza é, normalmente, um problema das operações de início de fundição. A utilização de cubas de aço novas ou limpas e o equipamento de transferência levam à contaminação acelerada por ferro durante a fusão de magnésio. Em circunstâncias normais, o teor de

manganês da liga suprime a contaminação a um nível dentro dos limites característicos da liga. Contudo, em operações de início de fundição, surgem frequentemente problemas com o equipamento, originando atrasos, que podem levar a uma contaminação excessiva. A acrescentar aos factores anteriores, a temperatura de fusão é também um parâmetro a considerar na contaminação do ferro. Quanto maior for a temperatura utilizada, maior será a taxa de contaminação.

- A Contaminação por Níquel (fundição em matriz, areia ou em molde permanente) - A contaminação por níquel nas fusões de magnésio ocorre quando os aços que contém níquel são imersos no metal fundido. Enquanto se pode utilizar de forma segura alguns aço-crómio e aços-carbono em fusões de magnésio, deve evitar-se a utilização de aço de liga contendo níquel.

- Contaminação por Cobre (fundição em matriz, areia e em molde permanente) – A fonte mais comum de contaminação por cobre na fundição é as ligas de alumínio. As ligas de alumínio contêm uma quantidade significativa de cobre, e a fusão de magnésio pode, facilmente exceder o limite determinado. Para minimizar o potencial para estes problemas, é comum que as operações de fundição de alumínio sejam efectuadas separadamente das operações de magnésio.

- Contaminações por Fluxo (Ligas Fundidas e Forjadas) – No estado fundido, as ligas de magnésio reagem com o oxigénio existente no ar. Durante a fusão do magnésio e processo de refinação, a superfície do metal fundido deve ser protegida para evitar a oxidação. Para este propósito são utilizados vários fluxos, dióxido de enxofre ou hexafluoreto de enxofre. Até ao início dos anos 70, as ligas de magnésio eram processadas recorrendo à utilização de sais fundidos para proteger da oxidação e combustão do material fundido excessivo no forno de fusão. Hoje em dia utilizam-se, nas operações de fundição em matriz ou em molde permanente, fluxos contendo compostos de flúor misturados com ar ou CO<sub>2</sub>. No entanto a reciclagem e a produção primária do lingote da liga utiliza ainda em muitos casos fluxos de sal de magnésio. Muitas operações de fundição com areia também utilizam fluxos de sal nas operações de fusão e refinação. A sua presença num produto fundido ou forjado é normalmente notada através do aparecimento de manchas brancas, que surgem nas superfícies

maquinadas brilhantes após uma noite de exposição à humidade atmosférica. A exposição à humidade de uma superfície fracturada ou maquinada é um teste comum para estas inclusões [27].

### **3.3.2 Fontes de Contaminação de Superfícies**

- Resíduos do Sopro (fundição em matriz e com areia) – As peças são, frequentemente sopradas para melhorar a uniformidade da aparência, polir as linhas e “limpar” ou dar brilho às superfícies das peças.

- Tratamento térmico (fundição a baixa pressão) – Os tratamentos térmicos T4 e T6 utilizados são, por vezes, efectuados em atmosferas protectoras de CO<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> + SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub>. As elevadas temperaturas envolvem a aceleração da contaminação por carbono devido a reacções com o CO<sub>2</sub> da atmosfera. O resultado é uma taxa de corrosão significativamente elevada, apesar de não tão severa com a associada aos resíduos originados pelo sopro. A limpeza mecânica ou química pode ser utilizada para restabelecer a limpeza da superfície e uma óptima resistência à corrosão.

- Contaminantes existentes na superfície do molde (fundição de molde) – O comportamento face à corrosão dos materiais fundidos em molde são, frequentemente, bastante variável sendo dependente do histórico da matriz e bem como da prática de lubrificação da matriz. Mesmo minimizando o lubrificante é possível produzir superfícies de peças com uma aparência bastante uniforme com poucas marcas do fluxo de metal e pouca tendência para colagem.

Contudo, resultados de testes efectuados revelam que as superfícies com melhor aspecto são, por vezes, mais susceptíveis à corrosão, aparentemente devido a uma maior contaminação de ferro na superfície da matriz. É então necessário proceder-se à limpeza mecânica ou química de forma a remover essa contaminação superficial garantindo uma óptima resistência à corrosão.

- Contaminantes pela água utilizada na diluição do lubrificante da matriz (fundição em matriz) – a água potável não deve ser utilizada para diluir lubrificantes sem que haja um controlo da qualidade da água.

- Em lubrificantes compatíveis (fundição em matriz/moldes forjados) – lubrificantes com grafite devem ser evitados.

- Tratamentos de Superfície (todas as formas de metal) – tratamentos de preparação para pintura devem ser cuidadosamente seleccionados para uma compatibilidade com o magnésio. Deve evitar-se a utilização de sais de níquel e cobre, mas os fosfatos de ferro são compatíveis e eficazes com pré-tratamento da pintura. Tratamentos com baixo teor de ácido devem apenas ser utilizados em superfícies previamente limpas.

- Soldadura (produtos fundidos a baixa pressão/forjados) – Os materiais de soldadura devem ser cuidadosamente seleccionados para obter uma pureza consistente com as ligas envolvidas, mas as elevadas temperaturas aplicadas têm um potencial para deixar contaminantes catódicos na superfície. Novas tecnologias e práticas de soldadura devem ser avaliadas cuidadosamente, não só pela resistência mecânica, como também pelo impacto que poderão ter na qualidade da superfície da área afectada. Os contaminantes de superfície podem ser controlados, mas a contaminação catódica no metal de soldadura pode ser um problema mais grave. Para minimizar o potencial para falhas de corrosão fissurante sob tensão, todas as soldaduras têm que ser aliviadas de qualquer tensão.

### **3.3.3 Limpeza de Superfícies**

As opções de limpeza/preparação de superfícies disponíveis para lidar com as fontes de contaminação acima referidas são, basicamente, as mesmas que são utilizadas com outros metais. Entre estas podem referir-se processos mecânicos e processos químicos utilizando solventes, banhos alcalinos ou tratamentos ácidos [28]. Estes constam da Tabela 3.2 com o método de aplicação e utilização.

**Tabela 3.2** Processos de limpeza comuns para ligas de magnésio

Tipo	Método	Utilização
Mecânico	Limpeza com escova de aço; Limpeza com jacto de areia, granalhagem; tambor abrasivo	Remoção rápida das camadas pesadas de óxido, lubrificantes, resíduos do molde de areia, e sujidade. Também para polir as superfícies das fundições. (Deve ser sempre seguido de um decapante ácido para remover os resíduos)
Solvente	Lavagem por pulverização (spray), desengordurante a vapor, limpeza com emulsão	Remoção do excesso de matéria oleosa a seguir à maquinaria ou antes da pintura ou ligação adesiva
Alcalino	Impregnação ou pulverização (spray), imersão por electrólito	Remove os últimos vestígios de óleos e ceras antes da aplicação de tratamentos químicos para a pintura ou ligação adesiva; em muitos casos, remove tratamentos químicos anteriores; remove eficazmente os contaminantes das áreas catódicas das ligas de alumínio e zinco
Decapante ácido ou ataque ácido	Impregnação ou pulverização (spray)	Limpa quimicamente os contaminantes das superfícies das peças; Condiciona a superfície para os tratamentos químicos seleccionados

Apesar dos efeitos potencialmente severos da granalhagem, esta é, frequentemente, utilizada nas peças de magnésio sem consequências, através da utilização de um decapante ácido para remover a contaminação residual das superfícies das peças [31,32]. Um método mecânico eficaz de limpeza para as peças fundidas é envasilhar, ou método abrasivo com tina vibratória utilizando meios cerâmicos e uma solução de lavagem.

Este método pode ser utilizado sem o risco de contaminação residual quando são utilizados meios compatíveis. No caso das ligas de alumínio de magnésio que não foram limpas com tratamento abrasivo, é importante que na limpeza química da peça seja utilizado tratamento alcalino e um tratamento com ácido para que a superfície da peça fique completamente limpa. Podem ser adicionados agentes tensoactivos aos fosfatos comerciais para promover a limpeza de pequenas quantidades de lubrificantes resultantes dos óleos de maquinaria.

### **3.4 Factores Ambientais**

#### **3.4.1 Acidez / Alcalinidade**

A resistência química do magnésio e das ligas de magnésio é tipicamente considerada como oposta à resistência do alumínio e das suas ligas. O magnésio resiste ao ataque de substâncias alcalinas, mas é atacado por ácidos, enquanto o alumínio é atacado em meios de pH elevado apresentando contudo uma resistência razoável ao ataque de ácidos fracos.

Embora o magnésio seja rapidamente atacado por ácidos minerais existem duas excepções a esta situação estas são os ácidos crómicos ( $H_2CrO_4$ ) e os fluorídricos (HF).

Tanto no caso dos meios básicos como na presença destes dois tipos de ácido, a resistência à corrosão é o resultado da formação na superfície de películas protectoras insolúveis - passivação. Consequentemente, os dois ácidos são utilizados em formulações de pré-tratamentos de pintura e tratamentos anódicos de superfície. Como o ácido crómico puro tem uma afinidade limitada para o magnésio metálico, dissolve facilmente produtos de corrosão de hidróxido de magnésio. Consequentemente, uma solução em ebulição com 20% de ácido crómico é frequentemente utilizada para remover os produtos de corrosão do magnésio para dar novo acabamento às peças.

A elevada alcalinidade da película de hidróxido natural existente no magnésio significa que existe uma fraca tendência para o composto abdicar de um protão a favor de um alcalino resistente; por conseguinte, a película confere uma excelente protecção mesmo em soluções quentes de elevada alcalinidade, que iriam atacar de imediato as ligas de alumínio ou zinco.

#### **3.4.2 Iões/Sais Específicos**

A corrosividade dos diferentes meios agressivos é obviamente dependente da composição desse meio, nomeadamente do tipo de espécies que nele existem. Aniões como os cromatos, fluoretos, fosfatos, silicatos, vanadatos, ou nitratos causam pouca ou nenhuma corrosão, promovendo mesmo a formação de películas protectoras. Por essa razão (tal como já referido anteriormente) utilizam-se banhos destes iões para a

preparação química das superfícies de magnésio, sendo também possível utilizá-los como banhos de anodização [33,35,36-39]. Pelo contrário aniões como os cloretos, brometos, iodetos aceleram a corrosão do magnésio destruindo a camada de passivação. Os sais de amónio apresentam, normalmente, maior actividade do que os sais de metal alcalino, aparentemente devido à acidez desses sais.

Praticamente todos os sais de metais pesados podem causar corrosão, já que o magnésio reduz os metais pesados da solução devido ao seu elevado nível de actividade química. Estes metais que são reduzidos têm tendência para formar uma camada na superfície do magnésio e proporcionam locais catódicos para a corrosão galvânica [30,33]. Há pelo menos uma excepção a esta actividade dos sais de metais pesados que são as soluções de fosfato de ferro. A fosfatação reage para formar superfícies adequadas para a aplicação de tinta.

### **3.4.3 Efeito da temperatura**

O comportamento face à corrosão do magnésio em água pura depende, fortemente, da temperatura. Em água destilada a taxa de corrosão da liga AZ61 aumenta de 25µm/ano para 500µm/ano quando se atinge o ponto de ebulição. Estes valores são típicos das ligas comerciais de magnésio-alumínio e magnésio-alumínio-zinco, estando estas ligas entre as melhores relativamente à sua resistência à corrosão em ambientes [29,30,33]. A presença de fluoreto é um inibidor eficaz da corrosão do magnésio em água, enquanto o carbonato de sódio, silicato de sódio, e fosfato de sódio não o são. Assim, a liga A3A (magnésio-3%alumínio-0.2% manganês) quando fervida numa solução 0.025 N NH<sub>4</sub>F durante 31 dias, não apresentou qualquer ataque perceptível enquanto a taxa de corrosão em água pura destilada é de 1.0 mm/ano [29].

O magnésio com pequenas adições de elementos de liga como zircónio e berílio tem sido utilizado em Inglaterra e França em reactores nucleares arrefecidos a gás, onde as temperaturas de funcionamento excedem os 350°C. Estas ligas têm uma adequada resistência à corrosão em CO<sub>2</sub> húmido e temperaturas de ar húmido até 500°C [27,29].

### 3.4.4 Compostos Orgânicos

Os compostos orgânicos, salvo algumas exceções, produzem pouco efeito no magnésio e suas ligas. Na referência [34] pode encontrar-se os efeitos que várias substâncias orgânicas e inorgânicas provocam na corrosão do magnésio puro. O magnésio é resistente à corrosão na presença de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, acetona, ésteres, éteres, glicol, fenol, aminas, aldeídos, e álcoois. O etanol causa um ligeiro ataque, enquanto que o metanol anídrico causa um forte ataque a não ser que seja introduzido um teor significativo de água. As curvas do combustível gasolina-metanol, nas quais o teor de água é igual ou superior a cerca de 0.25% do teor de metanol, não atacam o magnésio [40]. As soluções de etileno-glicol produzem, à temperatura ambiente, uma corrosão insignificante do magnésio isolado ou em conjunto com o aço. Contudo, a temperaturas elevadas (115°C) a taxa de corrosão aumenta e, a não ser que se mantenha um significativo nível de inibição efectiva, dar-se-á a corrosão.

A maioria dos hidrocarbonetos clorados provocam um fraco ataque no magnésio até às temperaturas próximas do ponto de ebulição. Os solventes clorados foram utilizados, durante muitos anos para desengordurar os componentes do magnésio sem incidentes. Na presença de água, principalmente a temperaturas elevadas, os hidrocarbonetos clorados podem hidrolisar para formar ácido clorídrico, originando um ataque corrosivo do magnésio [29,33].

O magnésio forma uma película de fluoreto altamente estável e conseqüentemente apresenta boa resistência ao gás flúor quente, soluções HF, e hidrocarbonetos fluorados, tais como refrigerantes. Os fluorocarbonos e hidrofluorocarbonetos não só não são corrosivos a temperaturas ambientes ou elevadas, como também são inibidores de oxidação eficazes a temperaturas até os 700°C [29,33,41,42].

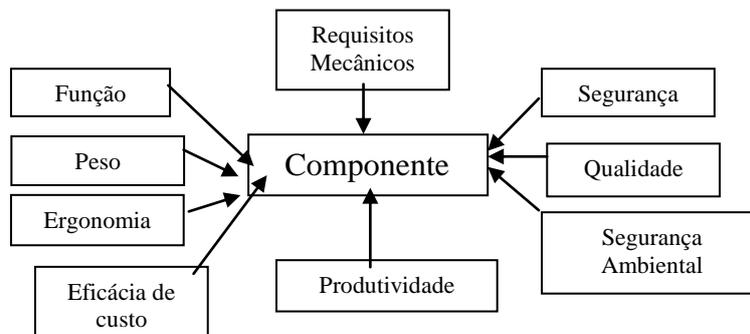
## **Capítulo 4**

---

# **O MAGNÉSIO E A APLICAÇÃO DAS SUAS LIGAS NA INDÚSTRIA AUTOMÓVEL**

## 4.1 Introdução

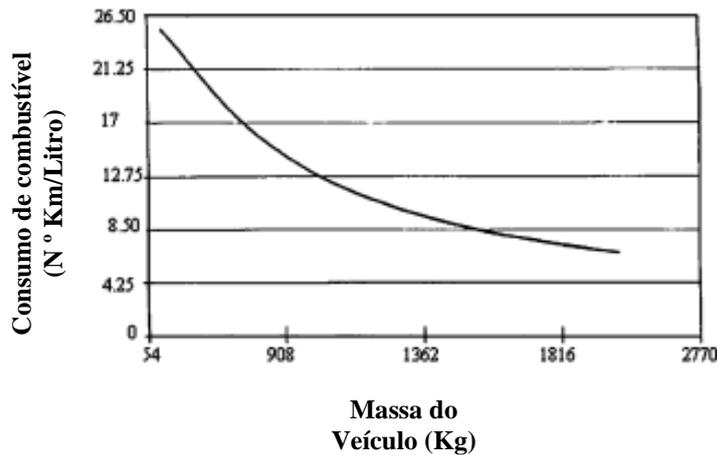
As empresas de produção automóvel têm dedicado grande parte da sua pesquisa ao desenvolvimento do Mg e das suas ligas. A Volkswagen foi a primeira empresa a aplicar ligas de magnésio na indústria automóvel no modelo Beetle, no qual foram utilizados 22 kg de magnésio em cada automóvel deste modelo [5]. No início, em 1928 [46], a Porsche trabalhou com um motor de magnésio. A média de utilização do magnésio e o aumento de utilização previsto por carro é de 3 kg, 20 kg, e 50 kg para 2005, 2010 e 2015, respectivamente [5,43]. No passado, o alumínio e alguns plásticos foram utilizados como materiais de eleição para alguns componentes de automóvel. Nos últimos anos, aumentaram as aplicações de magnésio no sector automóvel [47]. Estudos recentes de pesquisa e desenvolvimento do magnésio e das suas ligas centraram esforços na redução de peso, economia de energia e limitação do impacto ambiental [48]. A acrescentar aos requisitos técnicos, ecológicos e económicos, existem requisitos básicos para os componentes para automóveis que se encontram sumarizados na Figura 4.1, e que têm que ser considerados de forma a atingir estes objectivos [46].



**Figura 4.1** Requisitos básicos para os componentes dos veículos [1]

As tendências globais obrigam a indústria automóvel a produzir automóveis mais leves, mais amigos do ambiente, mais seguros e mais baratos [43]. Os líderes da produção de automóveis concentram-se na redução do peso do veículo e na limitação da quantidade das emissões de escape devido às exigências legais e dos consumidores que reclamam veículos mais seguros e menos poluentes [5]. Visto que a emissão de CO<sub>2</sub> é

directamente proporcional ao consumo de combustível, o peso do veículo tornou-se o critério mais decisivo na avaliação da eficácia do modelo [49]. A redução do peso não só permite uma economia de energia, como também reduz a emissão de gases com efeito de estufa. Reduzir o peso do automóvel de forma significativa resultará numa maior economia de combustível, como se pode verificar na Figura 4.2.



**Figura 4.2** A relação entre massa do veículo e consumo de combustível [44]

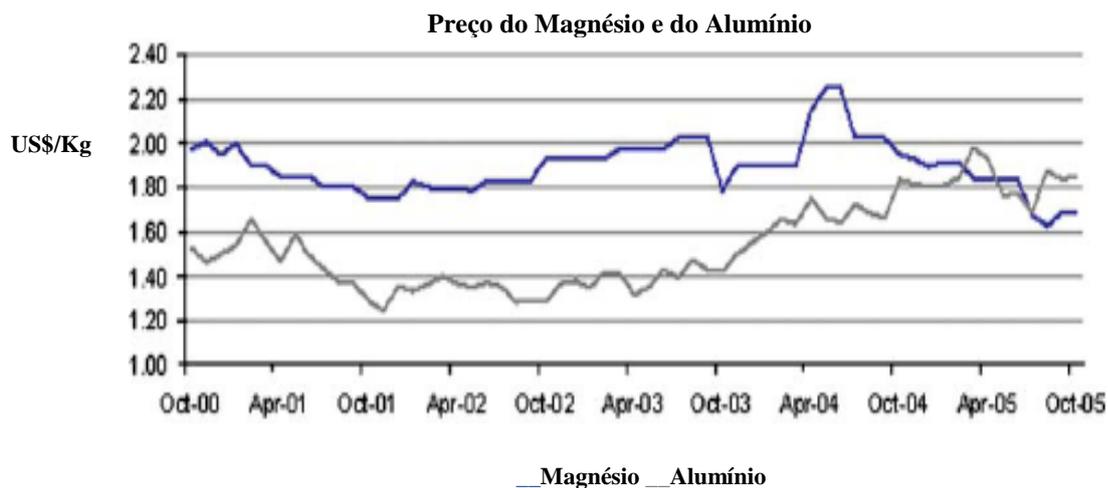
A redução do peso em 100 quilogramas representa, num veículo, uma economia de combustível de cerca de 0.5 litros em 100 quilómetros [50]. Presentemente estão já a ser utilizados aços de alta resistência, bem como o alumínio (Al) e materiais compósitos numa tentativa de se obter uma redução no peso. No entanto, poder-se-á conseguir uma maior redução com uma maior utilização de magnésio de baixa densidade e das suas ligas. A redução no peso pode ser obtida com a combinação de um projecto industrial inovador e com o aumento da utilização de materiais leves [51,52].

Actualmente, o veículo típico norte-americano utiliza 0,25% (3,8 kg) de magnésio e 8% (120 kg) de alumínio [53]. Ainda é necessário efectuar pesquisas significativas no que diz respeito à preparação do magnésio, desenvolvimento das ligas, montagem, tratamento de superfícies, resistência à corrosão e melhoria das propriedades mecânicas. A preservação ambiental é uma das principais razões para a concentração de atenção no Mg e nas suas ligas. A preservação ambiental depende, em grande medida, da indústria

dos transportes, em particular as emissões de CO<sub>2</sub> produzidas pelos veículos de transporte [54]. A redução de peso é a opção mais eficaz, em termos de custos, para obter um decréscimo significativo no consumo de combustível e de emissões de CO<sub>2</sub> [47,54]. Os fabricantes de automóveis europeus e norte-americanos planearam reduzir, até 2010, o consumo de combustível em cerca de 25%, conseguindo assim uma redução de emissões de CO<sub>2</sub> de 30% [47,54,55].

O consumo de magnésio tem tido um enorme aumento nos últimos 20 anos. A América do Norte é o maior consumidor seguido da Europa Ocidental e Japão [43,56]. A maior parte do magnésio disponível é ainda utilizado como componente em ligas de alumínio, e somente cerca de 34% é utilizado, de forma directa, em ligas em magnésio, percentagem esta que pode ser dividida em ligas de fundição (33,5%) e ligas forjadas (0,5%) [43,57].

Uma peça leve para um automóvel feito de magnésio pode custar mais do que a mesma peça em alumínio, mas o custo do Mg compensa o custo do Al devido à redução de combustível e da emissão de CO<sub>2</sub> [55]. Os custos elevados constituem um grande obstáculo para o acréscimo na utilização do magnésio na indústria automóvel. O custo do produto acabado deve ser competitivo. Contudo, durante muitos anos, o magnésio tem travado uma luta para ser aceite, principalmente devido ao seu preço elevado quando comparado com o alumínio [58]. A grande variação de preços está a normalizar, como se pode verificar na Figura 4.3, e o magnésio está, agora, preparado para ter uma maior utilização em benefício das aplicações industriais e do ambiente [1,5,46,54,55,58].



**Figura 4.3** Alterações nos preços do magnésio e alumínio [58]

A União Europeia adoptou uma nova estratégia para reduzir as emissões de dióxido de carbono nos novos automóveis e carrinhas vendidos na União Europeia [59]. Esta nova estratégia realça a determinação da Comissão em garantir que a UE cumpra os objectivos a que se propôs no que diz respeito à emissão de gases com efeito de estufa, de acordo com o Protocolo de Kyoto [60]. A estratégia permitirá à UE atingir o objectivo há muito estabelecido que consiste em limitar, até 2012, para 120 g/km as emissões de CO<sub>2</sub> nos automóveis novos, redução esta que constitui cerca de 25% dos níveis actuais.

O custo das ligas de magnésio baixou, tornando-se inferior ao custo do alumínio por quilograma desde 2004, como podemos verificar na Figura 4.3 [61]. As ligas de magnésio fazem baixar os custos de produção e auxiliam na redução de peso, permitindo reduzir não só os custos relacionados com o consumo de combustível durante o tempo de vida do automóvel, bem como o custo total do ciclo de vida. [53,62-64]. Estão a ser desenvolvidas novas ligas com maior formabilidade que permitem uma grande redução de custos. Os custos do magnésio foram mais elevados do que os custos do alumínio até 2004, apesar de, em termos de volume, os preços de ambos serem aproximadamente os mesmos. Os preços razoáveis do Mg impulsionarão a utilização massiva do Mg na indústria automóvel.

## **4.2 Barreiras tecnológicas actuais e soluções para as aplicações das ligas de magnésio na indústria automóvel**

O principal problema da utilização de componentes em liga de magnésio reside no risco de incêndio que pode ocorrer durante o seu fabrico principalmente durante os processos de maquinagem e corte o que é consequência do baixo valor do ponto de fusão destas ligas [74].

Na rectificação, as aparas são, geralmente, espessas e não ficam suficientemente quentes para inflamar. Contudo, as aparas finas produzidas no polimento são mais susceptíveis de aquecer e inflamar. O pó proveniente do polimento pode, igualmente, inflamar, até mesmo explodir, se a temperatura for suficientemente elevada. O risco de incêndio pode então ser eliminado evitando polimentos finos, alta velocidade, ou utilizando processos que evitem a acumulação de aparas e pó nas máquinas ou permitam utilizando por exemplo refrigeradores. De notar que refrigeradores à base de água não podem ser utilizados para o acabamento das ligas de Mg, já que reduzem o valor de recuperar a sucata e aumentam o risco de incêndio devido à oxidação superficial do material [75].

A soldadura das ligas de Mg pode também apresentar risco de incêndio se o metal quente fundido estiver em contacto com o ar. Para ultrapassar este problema, a região da soldadura deve ser efectuada em atmosfera de gás inerte.

Pode originar-se deformação, relativamente a outros metais devido à elevada condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica na soldadura das ligas de magnésio, caso não sejam tomadas as devidas precauções [70]. As temperaturas de serviço devem ser muito inferiores à temperatura de fusão, caso contrário poder-se-á materializar o risco de incêndio.

Outro problema das ligas de magnésio é a sua elevada reactividade [71]. Como referido anteriormente o magnésio é um material muito reactivo, não se encontrando no estado metálico na natureza. Tipicamente em estado natural o magnésio surge sob a forma de óxidos hidratados, carbonatos ou silicatos, muitas vezes combinado com o cálcio.

A elevada reactividade do magnésio faz com que a produção metal requeira grandes quantidades de energia [73], o que explica o seu custo elevado.

Existem dois mecanismos de reactividade das ligas de magnésio [72]. No primeiro mecanismo, as ligas de magnésio podem reagir com oxigénio e com a humidade do meio, mesmo à temperatura ambiente formando óxidos ou hidróxidos, contribuindo também para risco de incêndio.

No segundo mecanismo, as ligas de magnésio uma vez que estão posicionadas no fundo da série galvânica actuam como ânodos quando em contacto com qualquer outro material metálico, o que leva a que a ocorrência de corrosão galvânica seja um problema comum.

Para prevenir estes problemas de reactividade conducentes obviamente a uma degradação do material, são normalmente utilizados acabamentos protectores, tais como anodização da superfície ou uso de revestimentos como tintas [74]. Revestimentos aplicados quimicamente de que são exemplos os tratamentos de conversão (cromatação ou fosfatação) apenas conferem uma protecção a termo limitado sendo utilizados em conjunto com sistema de pintura.

A concepção/projecto das peças é também crucial para melhorar o desempenho dos componentes face à corrosão. A título de exemplo pode referir-se a necessidade de uma drenagem adequada para prevenir a acumulação de substâncias corrosivas [75].

Assim, em resumo, um projecto correcto das estruturas e a utilização de técnicas de protecção anti-corrosivas adequadas podem atenuar estas preocupações [76].

Embora as ligas de magnésio possuam uma resistência razoável à corrosão nas condições atmosféricas, a sua susceptibilidade à corrosão em ambientes com cloreto tem sido uma séria limitação prática a uma aplicação mais abrangente destas ligas. Apesar destas limitações, foram conseguidas melhorias significativas com as ligas de magnésio no que diz respeito à resistência à corrosão, através da já referida redução do nível de impurezas de metais pesados (Fe, Ni e Cu) [65-69].

### 4.3 Aplicações das ligas de Mg na indústria automóvel

Os objectivos emergentes para uma redução das emissões e para uma economia de combustível nos veículos de passageiros estão a conduzir a um aumento da utilização de magnésio [45,47].

Partindo do princípio que serão utilizados 20 kg de componentes em ligas de magnésio, em vez de componentes num material alternativo, em 25% dos 40 milhões de carros produzidos, calcula-se que a indústria automóvel venha a requerer 200 000 toneladas de ligas de magnésio. Para tal seria necessário um aumento de 50% da produção total mundial.

A BMW produziu um motor composto de ligas de magnésio e alumínio, que é um motor a gasolina de 3.0 litros, de seis cilindros, mais leve do mundo [69]. De acordo com a empresa a escolha da liga de magnésio para este conceito de motor, radicalmente avançado, teve a ver com a significativa redução de peso resultante da utilização deste material. Com efeito, este motor em liga de magnésio e alumínio é 24% mais leve do que o motor de alumínio convencional. O objectivo da BMW era conseguir um motor capaz de debitar maior potência e ter um binário mais elevado, enquanto que, ao mesmo tempo, permitia a diminuição do consumo de combustível e como tal redução nas emissões de CO<sub>2</sub>. Com esta estratégia, desde 1990 até 2007, a BMW reduziu o consumo de combustível em cerca de 30% nos modelos da BMW.

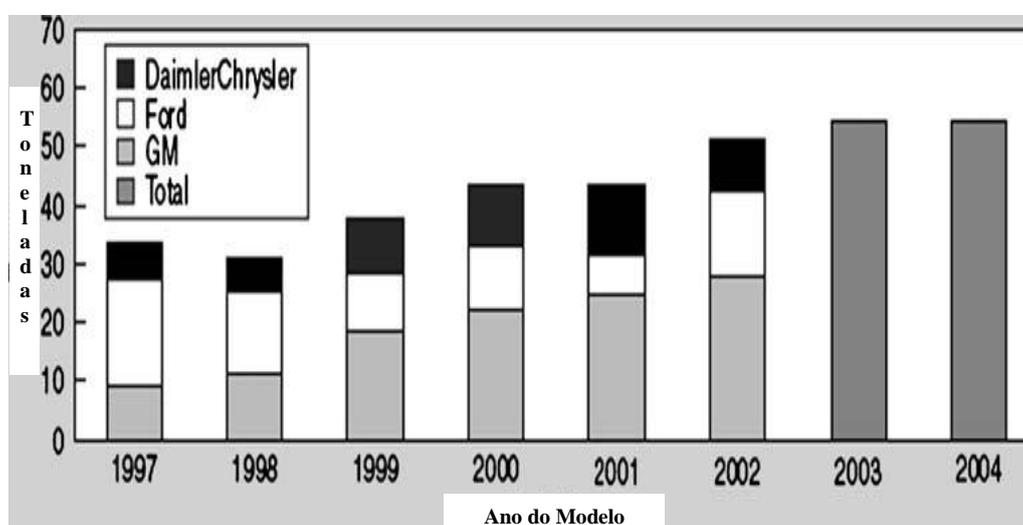
Por outro lado, a Mercedes-Benz desenvolveu uma nova transmissão automática 7G-Tronic de 7 velocidades, sem que tal acarretasse um aumento de peso significativo, utilizando para tal ligas de magnésio [43]. A Audi, no seu modelo V8 Quattro, conseguiu reduzir o peso do motor em 5 kg relativamente aos outros modelos Audi de oito cilindros, utilizando componentes de magnésio.

A Ford substituiu o aço tubular, alumínio extrudido e componentes em plástico moldado por ligas de magnésio de fundição AM-60. As ligas de magnésio AM 50 e AM 20 têm sido utilizadas nas estruturas dos bancos dos veículos.

É também interessante notar que mesmo antes de 1970, as ligas de magnésio eram já utilizadas, nomeadamente no modelo Beetle da VW com um consumo de 42 000 ton/ano. No entanto, devido ao aumento do preço deste material no início da década de

70, o consumo de magnésio diminui e parou a produção do VW Beetle na Alemanha [47].

A General Motors tem utilizado jantes em magnésio para o Corvette desde 1998. O painel de instrumentos para o veículo GM H-van é feito de liga de magnésio com um peso de 12 kg em oposição aos 18 kg do mesmo em aço. As aplicações das ligas de magnésio na indústria automóvel norte-americana aumentaram em cerca de 15% por ano durante os anos 90 culminando numa média de 4,1 kg por veículo em 2002 [50,53]. A Figura 4.4, mostra a evolução ao longo do tempo da utilização de ligas de magnésio na indústria automóvel norte-americana [53].



**Figura 4.4** Utilização do magnésio nos veículos da América do Norte [53]

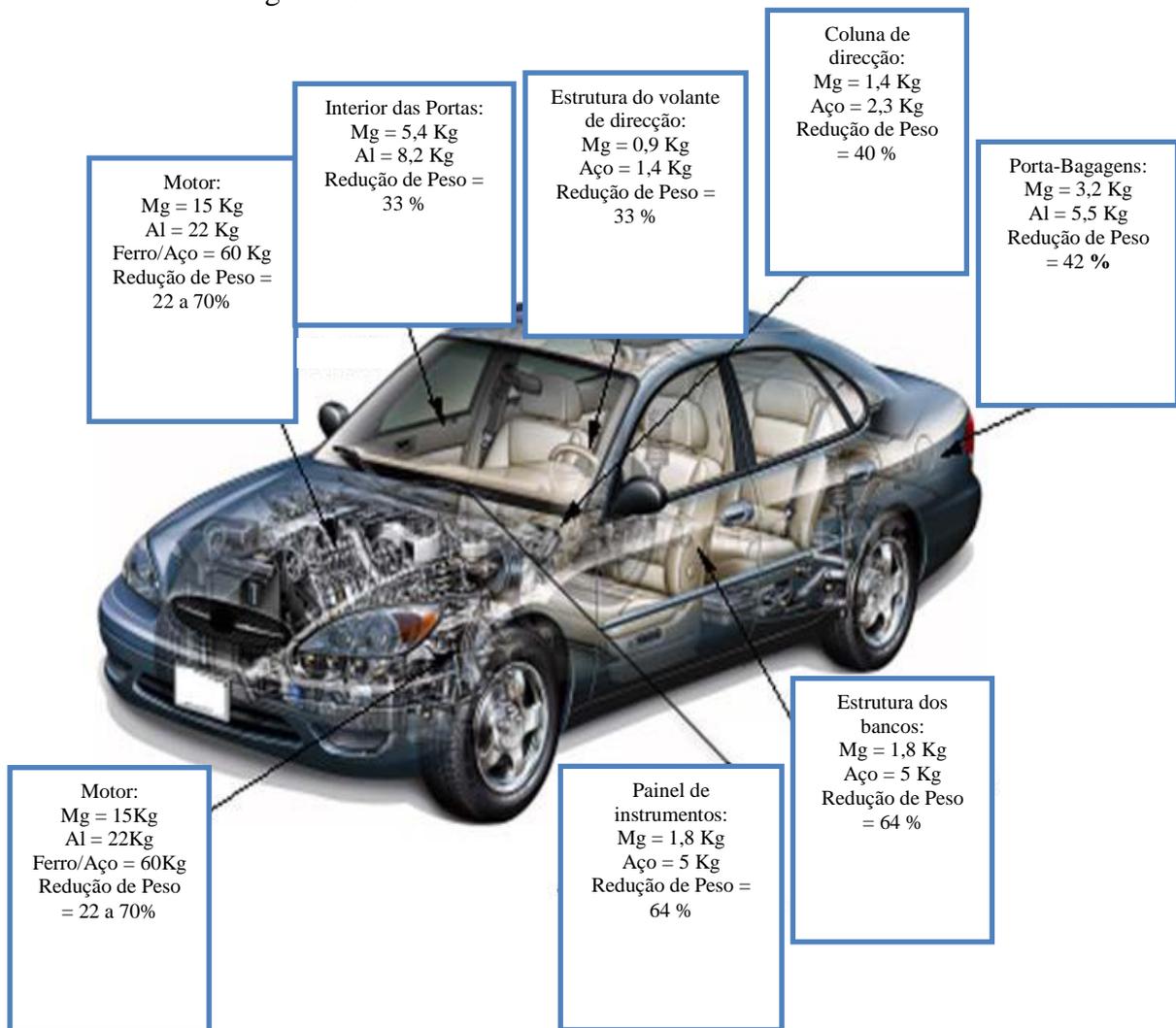
A utilização de ligas de magnésio na indústria automóvel tem também vindo a aumentar de forma regular na última década, tal resulta do desenvolvimento das ligas de magnésio AZ91D e AZ91E, resistentes à corrosão, e AM 20 e AM50, com elevada ductilidade o que pode ser considerado um êxito importante dos últimos anos [7,43].

Estas ligas de extrusão melhoram a qualidade das peças e conferem uma tecnologia mais simples de produção.

De notar que a indústria automóvel consome 90% de todas as ligas de magnésio [69].

Neste momento, as peças padrão feitas com ligas de magnésio são: painel de instrumentos, estrutura de apoio, estrutura dos bancos, peças da estrutura do volante de direcção, estrutura do volante, blocos de cilindro, caixa de velocidades, caixa de

embraiagem, Carter inferior, colectador de admissão, pedais dos travões e do gás. Algumas destas aplicações e o benefício obtido em termos de redução de peso podem ser observadas na Figura 4.5.



**Figura 4.5** Alguns componentes do automóvel feito de ligas de Mg e a redução de peso obtida

Como se pode observar a redução de peso conseguida com a utilização de componentes em liga de magnésio situa-se entre 22% e 70% [69].

Na Tabela 4.1 apresenta-se, a título ilustrativo, vários componentes automóveis fabricados em ligas de magnésio que são utilizados correntemente, bem com o fabricante e o modelo do automóvel. Na Figura 4.6 apresentam-se alguns desses componentes específicos dos automóveis.

**Tabela 4.1** Componentes de ligas de magnésio e aplicações nos vários modelos de automóveis. [77]

Componente	Fabricantes e modelos dos automóveis
Bloco motor	BMW: motor de combustão de 6 cilindros mais leve, com mais potência e com mais duração. O primeiro bloco motor fabricado com a liga AJ62 (Mg-Al-Sr).
Estrutura do volante de direcção	Ford (Ford Thunderbird, Cougar, Taurus, Sable), Chrysler (Chrysler Plymouth), Toyota, BMW (MINI), Lexus (Lexus LS430).
Estrutura dos bancos	GM (Impact), Mercedes-Benz (Mercedes Roadster 300/370/500 SL), Lexus (Lexus LS430)
Painel de instrumentos	GM, Chrysler (jeep), Ford, Audi (A8), Toyota (Toyota Century)
Jantes	Toyota (Toyota 2000GT, Toyota Supra), Alfa Romeo (GTV), Porsche AG (911 Serie)
Cabeça do cilindro	Dodge (Dodge Raw), Honda Motor (City Turbo), Alfa Romeo (GTV), AutoZAZ-Daewoo (Tavria, Slavuta, Daewoo-Sens), Honda, BMW, Ford, Isuzu, Volvo Motors (LCP), Chrysler
Caixa de embraiagem	AutoZAZ-Daewoo (Tavria, Slavuta, Daewoo-Sens), Volvo Motors (LCP), Alfa Romeo (GTV)
Cárter da caixa de velocidades	AutoZAZ-Daewoo (Tavria, Slavuta, Daewoo-Sens), Volvo Motors (LCP), Porsche AG (911 Serie), Volkswagen (Volkswagen Passat), Audi (A4,A6), Mercedes-Benz
Cárter inferior	Chrysler (jeep), Alfa Romeo (GTV), GM (Oldsmobile), McLaren Motors (F1-V12)
Bloco de cilindro	GM (Pontiac Gran AM, Corvette)
Colector de admissão	GM (motor V8 North Star), Chrysler
Sistema de admissão de ar	BMW (motor V8)
Barras de direcção	GM (LH Midsize)
Corpo da bomba de óleo	McLaren Motors (F1-V12)
Caixa de controlo de transmissão	AutoZAZ-Daewoo(Tavria, Slavuta, Daewoo-Sens)
Suportes para o compressor do sistema de climatização, bomba de direcção	Chrysler, Volkswagen (Volkswagen Lupo)





**Figura 4.6** Exemplos de componentes do automóvel fabricado com ligas de Mg (a: bloco motor, b: módulo de coluna de direcção, c: estrutura de porta, d: Carter inferior, e: volante de direcção, f: Carter da caixa de velocidades, g: estrutura do banco, h:jante)

Tendo em conta os padrões e leis ambientais, os fabricantes de automóveis utilizarão, no futuro, 40-100 kg de ligas de magnésio por automóvel [43,50,61,69].

Nos próximos anos, espera-se que a quantidade de magnésio utilizado na indústria automóvel aumente pelo menos 300%. Aumentar a quantidade de ligas de magnésio por automóvel contribuirá para a obtenção de objectivos globais de redução de gases efeito de estufa. Desenvolvimentos recentes no processamento das ligas de magnésio aumentaram a potencial utilização destas ligas na indústria automóvel. A actual composição das peças de automóveis com liga de Mg é conseguida, de forma geral, através dos processos de fundição mencionados anteriormente. São necessários estudos adicionais sobre os processos de moldagem das ligas de Mg para expandir, a longo prazo, a utilização de Mg na indústria automóvel.

**Capitulo 5**

---

**TÉCNICAS EXPERIMENTAIS**

Neste trabalho optou-se por se apresentar um capítulo, mais genérico, intitulado Parte Experimental, onde serão abordadas três secções distintas. Na primeira serão focados, de forma breve, os fundamentos das técnicas laboratoriais utilizadas; na segunda será descrito o procedimento experimental usado no trabalho e finalmente na terceira secção serão apresentados os resultados obtidos através das diferentes técnicas e sua discussão.

A razão para a utilização deste tipo de apresentação, em vez da mais convencional onde estas três secções seriam separadas em três capítulos distintos, prende-se com os objectivos deste trabalho. Com efeito, e tal como referido anteriormente, pretende-se que o presente documento sirva como uma chamada de atenção para as mais-valias de se utilizarem materiais mais leves e amigos de ambiente em aplicações onde tradicionalmente se utilizavam aços. Por essa razão, neste trabalho, é dada uma maior relevância à descrição das ligas de magnésio, sua aplicação no sector automóvel e principais problemas decorrentes dessa utilização. O trabalho é complementado com um estudo laboratorial da resistência à corrosão de ligas de magnésio, onde se compara o comportamento de uma liga tradicional – ZK31 - e de uma liga contendo terras raras logo, supostamente mais resistente à corrosão – WE54 - que poderá assim vir assim a minorar os problemas de corrosão encontrados em componentes automóvel.

Assim, esta parte experimental deve apenas ser considerada como complementar pelo que a sua extensão não justifica a necessidade de três capítulos separados.

## **5.1 Técnicas Experimentais**

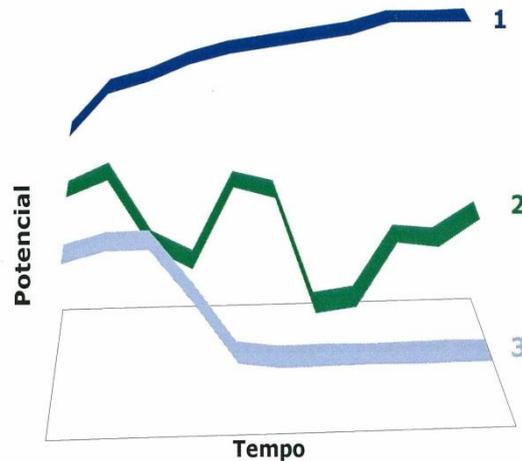
Tendo em conta, como referido acima, que neste trabalho se pretendia fazer uma primeira caracterização do comportamento face à corrosão das ligas de magnésio, foram apenas utilizadas técnicas electroquímicas, nomeadamente a monitorização do potencial de circuito aberto e curvas de polarização anódica, cujo fundamento se apresenta seguidamente.

### 5.1.1 Monitorização do Potencial de Corrosão

O potencial de corrosão –  $E_{\text{corr}}$  – também designado por potencial de abandono ou de circuito aberto pode ser definido como o potencial que se estabelece espontaneamente à superfície de um metal quando em contacto com um dado ambiente, sem aplicação de qualquer corrente externa.

Em termos electroquímicos, ao valor do potencial de corrosão as reacções de oxidação (anódicas) e de redução (catódicas) ocorrem simultaneamente e com velocidades iguais na superfície do metal. Assim este valor é dependente dos potenciais de equilíbrio e das sobretensões associadas a cada uma das semi-reacções parciais, bem como da relação entre as áreas disponíveis para os processos anódicos e catódicos [79].

A monitorização do potencial de corrosão consiste no estudo da variação deste parâmetro ao longo do tempo. Esta poderá ser uma ferramenta bastante útil na análise de transformações que ocorram na superfície metálica, de acordo com o facto de que existe uma correlação entre o valor do potencial de corrosão de um metal ou liga e o seu estado de superfície. A monitorização deste valor ao longo do tempo conduz a um bom conhecimento do sistema em causa, permitindo distinguir entre estados activos, passivos ou imunes. A monitorização do potencial de abandono pode assim, revelar a formação ou a destruição de um filme passivo na superfície do metal, como se esquematiza na Figura 5.1.



**Figura 5.1** Representação esquemática de vários tipos de curvas de potencial de circuito aberto. (1) – Passivação; (2) – Corrosão Localizada; (3) – Corrosão Generalizada [80].

A curva 1 representa uma curva característica de um material no estado passivo (valor relativamente alto de potencial) cujo filme passivo aumenta de espessura ao longo do tempo, facto esse que é indicado pelo aumento do valor do potencial com o tempo.

Na curva 2, apresenta-se o comportamento típico de um material que sofre corrosão localizada, sendo visíveis sucessivos fenómenos de ruptura/repassivação evidenciados pela diminuição/aumento do valor de  $E_{corr}$ .

Finalmente a curva 3 traduz o comportamento de um material que após o contacto com o meio agressivo sofre corrosão generalizada (valor de  $E_{corr}$  baixo).

De notar que a informação obtida por esta técnica é puramente qualitativa. Não obstante ela é bastante utilizada na monitorização industrial de estruturas como a avaliação da progressão da corrosão em betão armado ou na avaliação da eficiência da protecção catódica de estrutura enterradas como por exemplo os gasodutos. Laboratorialmente esta técnica dá uma primeira informação sobre o comportamento do material num dado meio agressivo, sendo também um instrumento valioso para confirmar se se atingiu o estado estacionário antes da realização de outros tipos de medidas.

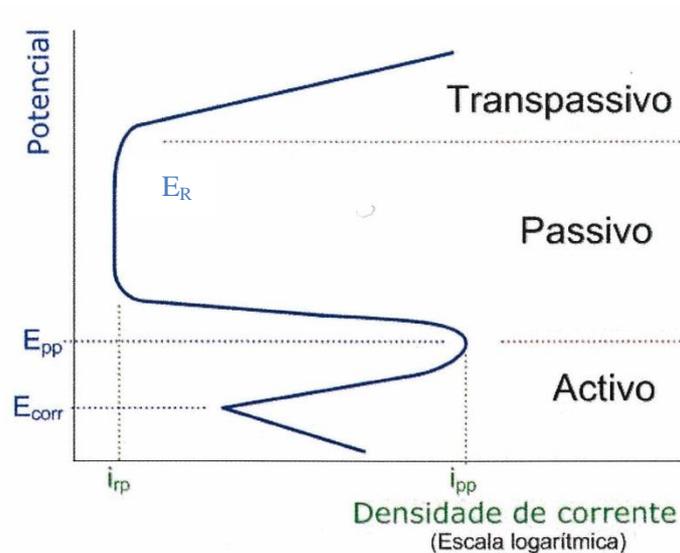
### 5.1.2 Curvas de Polarização Anódica:

As curvas de polarização (E vs. I) são uma potente ferramenta de investigação que permitem avaliar o comportamento do metal em contacto com um determinado meio corrosivo. De um ponto de vista qualitativo estas curvas podem dar informação sobre as transformações que se verificam a diferentes potenciais e, o seu tratamento permite determinar a densidade de corrosão e portanto a velocidade de corrosão.

No traçado experimental deste tipo de curvas faz-se um varrimento do potencial desde um valor inferior ao potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) até um valor superior a este, registando-se a intensidade de corrente obtida. Esta é o resultado das várias reacções que estão a ocorrer no metal. Com efeito, embora ao potencial de corrosão a corrente seja nula, se se impuser um valor de potencial superior a magnitude da corrente de oxidação supera a da corrente de redução medindo-se, neste caso, a diferença entre as duas. Da mesma forma, se o potencial imposto for inferior a  $E_{\text{corr}}$  o processo de redução ocorrerá em maior extensão pelo que a corrente catódica será maior que a anódica. O valor de corrente registado é assim o valor da diferença entre a corrente associada ao processo de oxidação e redução, sendo dependente da extensão em que cada uma das reacções ocorre.

O traçado destas curvas permite assim avaliar o comportamento de um material quando em contacto com um dado meio agressivo. Nomeadamente pode inferir-se se o metal ou liga em causa se encontram num estado passivo e portanto são resistentes à corrosão, bem como determinar o valor do potencial ao qual ocorre destruição do filme passivo induzida, por exemplo, pela presença de aniões agressivos.

No caso concreto de um metal passivável (que apresente transição activo-passivo), curva de Potencial vs. Corrente apresenta uma forma característica (Figura 5.2).



**Figura 5.2** Representação de uma curva de polarização característica de um material passivável. [81]

Como referido na secção 5.1.1., quando o metal é imerso no electrólito sem aplicação de corrente, o seu potencial evolui até atingir o potencial de corrosão  $E_{corr}$ . Após atingido esse valor, com aumento do potencial a corrente aumenta até se atingir um potencial  $E_{pp}$  (e uma corrente  $i_{pp}$ ), ao qual se verifica uma queda brusca da corrente para um valor muito pequeno  $i_{rp}$  (intensidade residual de passivação), o qual se mantém, mesmo com a elevação de potencial. Ao potencial  $E_{pp}$  dá-se o nome de potencial de passivação e a densidade de corrente que lhe corresponde é a densidade de corrente crítica de passivação  $i_{pp}$  [78].

Para valores superiores a um dado potencial crítico ( $E_r$ ) a corrente volta a aumentar, podendo esse aumento ser consequência da destruição do filme passivo. Esta zona corresponderá assim a uma zona em que o metal sofrerá corrosão localizada.

## 5.2 Procedimento Experimental:

### 5.2.1 Materiais:

Os materiais utilizados neste trabalho foram obtidas na Magnesium Elektron Company. As ligas seleccionadas são ligas forjadas e pertencem ao grupo de ligas contendo zircónio. Não se optou por ligas de fundição de modo a evitar os problemas associados com heterogeneidade metalúrgica resultante do processamento (solidificação) da liga. A Tabela 5.1 seguinte mostra as composições químicas das ligas de magnésio usadas.

**Tabela 5.1** Composição química das ligas de magnésio testadas

Designação ASTM	Designação Britânica	Composição Nominal (% pond.)					
		Zn	Zr	Terras Raras <sup>(a)</sup>	Y	Terras Raras <sup>(b)</sup>	Nd
ZK 31	ZW3	3.0	0.6	.	.	.	.
WE 54	.	.	0.4 <sup>(c)</sup>	.	4.8-5.5	1.0-2.0	1.5-2.0

(a) Terras raras Mishmetal que contém La, Ce e Nd

(b) Terras raras pesadas que contém fracções de Yb, Er, Dy e Gd

(c) Conteúdo mínimo

As amostras testadas neste trabalho foram obtidas a partir de varões estruídos, enquanto a liga ZK31 não sofreu qualquer tratamento térmico após a extrusão, a liga WE54 sofreu um tratamento térmico de envelhecimento T6 (8 horas a 525 ° C seguido de têmpera e envelhecimento durante 16 horas a 250 ° C).

### 5.2.2 Soluções de teste:

O estudo de passivação e as propriedades do filme passivo formado na superfície das amostras foi realizado por imersão das ligas WE54 e ZK31 em solução de NaOH de pH 13, soluções tampão de borato de sódio de pH 11 e pH 9 e numa solução não tamponizada de cloreto de sódio 3%. Esta última solução foi escolhida de modo a simular as condições as que as ligas de magnésio estão sujeitos mais correntemente.

Todas as soluções foram preparadas com Água Milipore® e reagentes p.a.

### 5.2.3 Ensaio electroquímico:

As amostras utilizadas nos ensaios electroquímicos consistiram em pequenos discos, obtidos por corte do varão. O contacto eléctrico foi conseguido através da colagem de um fio de cobre com cola de prata na parte posterior das amostras. Estas foram então montadas em resina epoxídica e curadas a frio, apresentando o aspecto final mostrado na Figura 5.3,



**Figura 5.3** Aspecto das amostras de liga de magnésio utilizadas neste trabalho

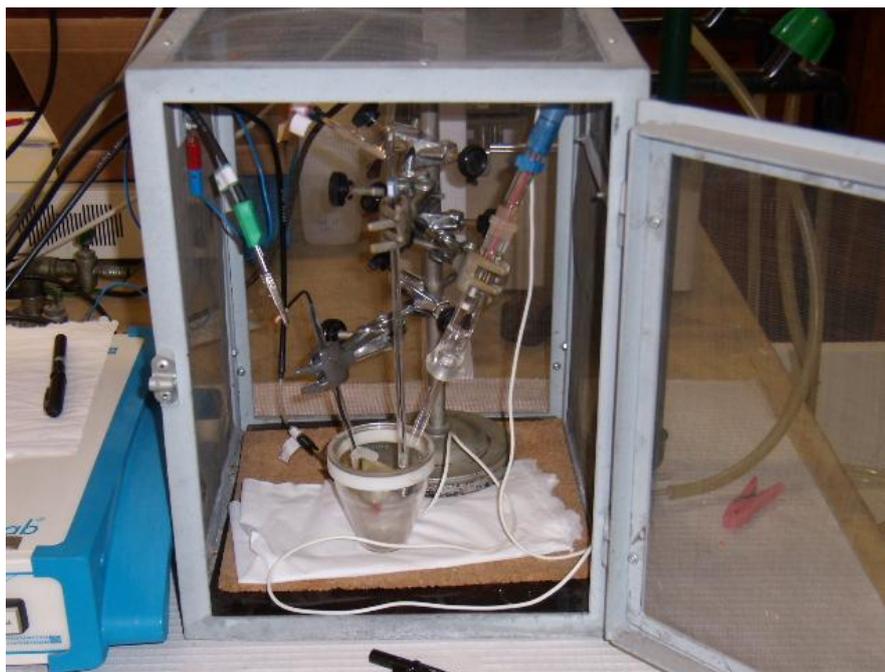
A fim de obter superfícies comparáveis após a sua montagem e antes de cada ensaio, as amostras foram polidas com lixa SiC até um acabamento de 4000 mesh. Após o polimento as amostras foram limpas com acetona durante 5 minutos, com agitação ultra-sónica, e secas com fluxo de ar comprimido.

Para limitar a área e prevenir o aparecimento de corrosão intersticial na interface resina/amostra, a superfície de ensaio foi delimitada com cola epoxídica (no caso dos ensaios efectuados em soluções de hidróxido) ou com cera de abelha.

Nos ensaios electroquímicos utilizou-se uma célula electroquímica que permitiu uma montagem a três eléctrodos (Figura 5.4):

- Eléctrodo de trabalho (material a ensaiar);
- Eléctrodo saturado de calomelanos (ESC) como eléctrodo de referência que permite a medição do potencial da amostra;
- Bobine de fio de platina como eléctrodo auxiliar ou contra eléctrodo que permite a imposição dum dado valor de potencial através da passagem de corrente.

De notar que, para evitar a contaminação das soluções de ensaio com iões cloreto provenientes do eléctrodo saturado de calomelanos, se utilizou em todos os testes uma ponte salina



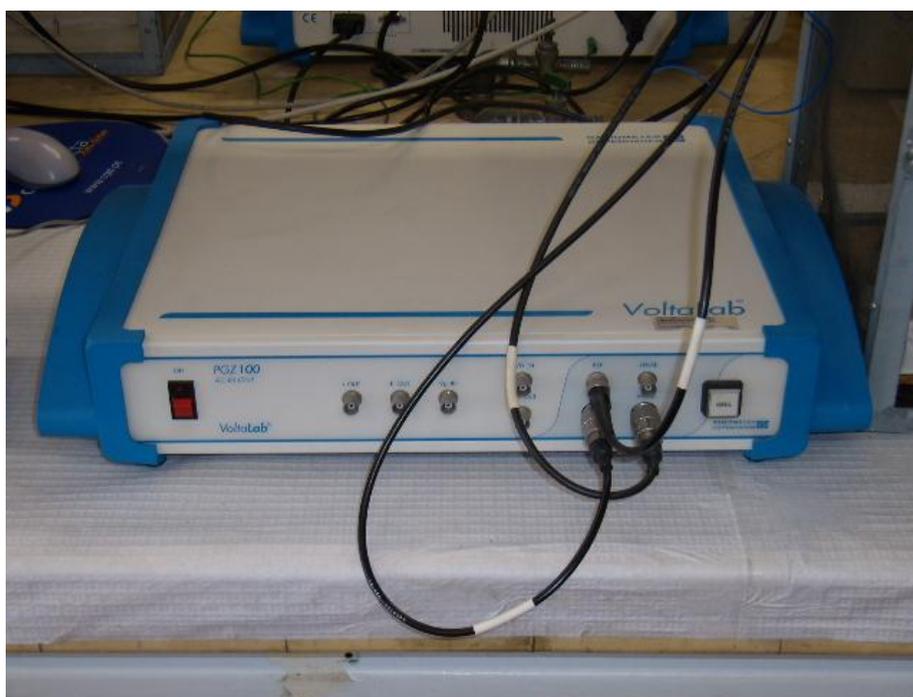
**Figura 5.4** Configuração experimental utilizada nas medidas electroquímicas

Todos os ensaios electroquímicos foram realizados utilizando uma interface electroquímica VoltaLab PGZ 100 (Figura 5.5) que permite aquisição automática dos dados.

Tal como referido anteriormente foram apenas realizadas curvas de polarização anódica e monitorização do potencial de circuito aberto.

Nas curvas de polarização anódica o potencial foi varrido na direcção positiva, utilizando uma velocidade de varrimento de 1mV/s. Para uma melhor definição da curva, nomeadamente do valor de potencial de corrosão, o varrimento foi iniciado 20mV abaixo deste valor.

Previamente às curvas de polarização e com a finalidade de verificar se o sistema tinha atingido a estabilidade, procedeu-se à monitorização, durante 30 minutos, do potencial de circuito aberto



**Figura 5.5** VoltaLab PGZ 100

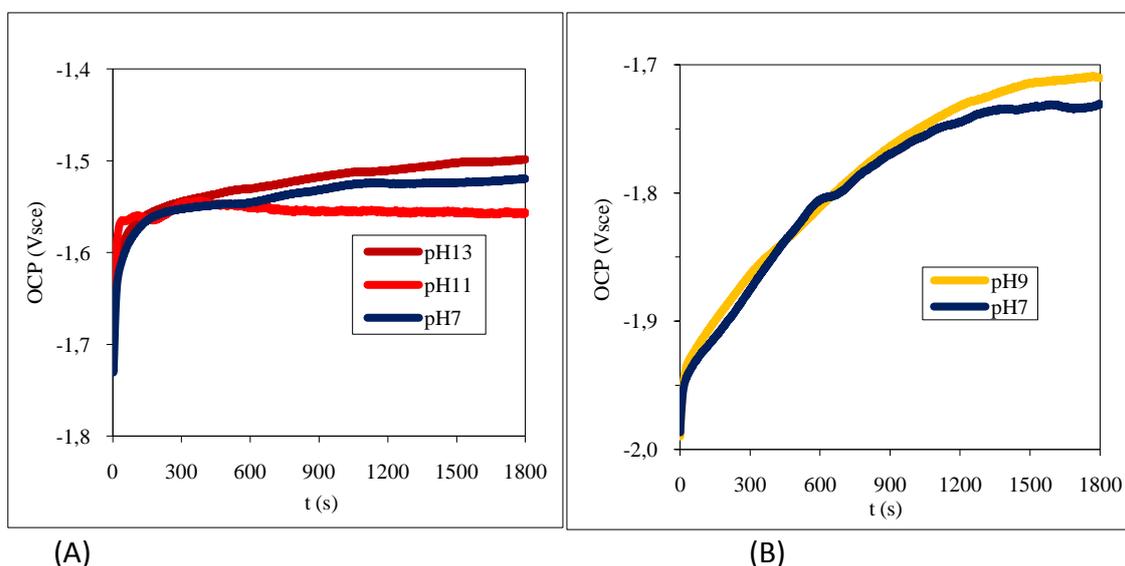
### 5.3 Resultados Experimentais e Discussão:

Com o objectivo de avaliar o comportamento das ligas de magnésio face à corrosão, nomeadamente o carácter protector da película de passivação as amostras foram expostas a soluções de diferentes valores de pH.

De acordo com o diagrama de Pourbaix, o magnésio é susceptível de se passivar para pH superiores a aproximadamente 12 devido à formação de um óxido / hidróxido. Para além do magnésio também o ítrio e as terras raras se encontram recobertos com um filme de passivação nesta gama de pH, o mesmo não acontecendo no entanto com o zinco e zircónio. Assim, a  $\text{pH} > 12$  será em princípio possível obter um filme passivo mais estável o que permitirá a sua melhor caracterização nesta gama de pH.

Na Figura 5.6 A e B, apresenta-se a evolução do potencial de circuito aberto para as duas ligas estudadas (WE54 e ZK31) em meios de diferente pH.

Para todos os casos são possível observar que, após os minutos iniciais nos quais se detecta um aumento no valor do potencial de circuito aberto, provavelmente devido a ajustes na superfície exposta ao ar, o valor do potencial atinge um valor estável.



**Figura 5.6** Evolução do potencial de circuito aberto da liga ZK31(A) e WE 54 (B) em soluções de diferentes pH nos primeiros 1800 segundos de imersão.

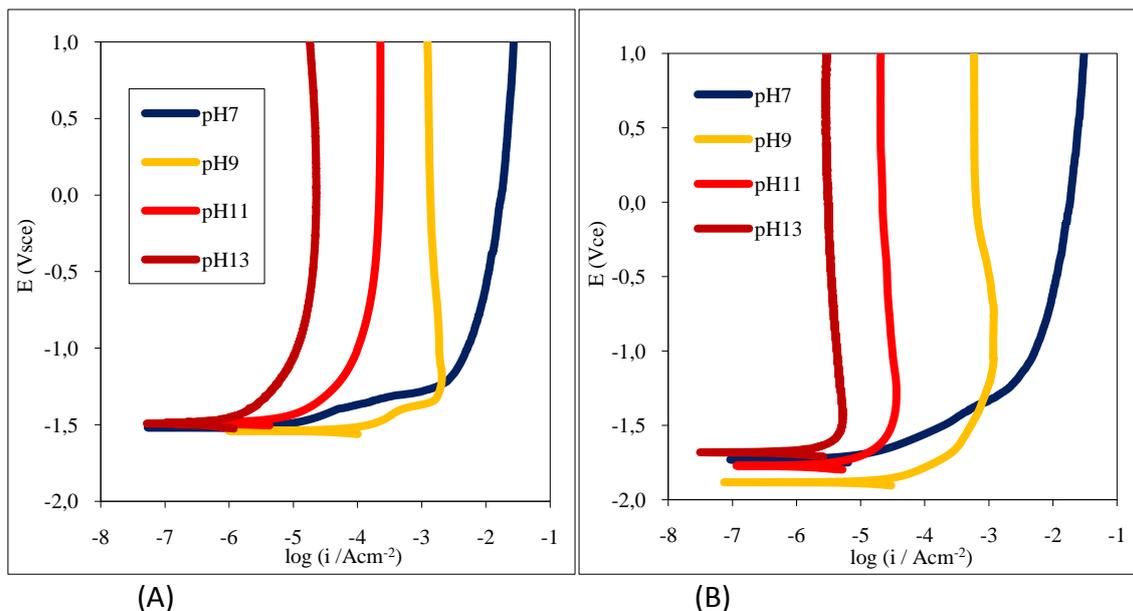
Relativamente à liga ZK31 verifica-se que a imersão na solução mais básica (pH 13) conduz a um maior valor de potencial de corrosão o que está em acordo com a maior estabilidade do filme passivo já referida anteriormente. Contudo, e ao contrário do que seria expectável, o potencial de circuito aberto obtido na solução de pH 7 é superior ao valor obtido na solução de pH=11. Segundo a referência [82], este facto pode justificar-se pela presença dos iões cloreto existentes neste electrólito e, como tal, pela sua maior agressividade que irá intensificar o ataque corrosivo da liga. Como consequência deste processo de corrosão vai ocorrer uma alcalinização local que provoca um aumento significativo do pH junto à superfície. Assim, criam-se condições para a repassivação da superfície, que passará a apresentar um comportamento semelhante ao obtido nas soluções alcalinas.

Comparando agora a evolução da potencial do circuito aberto para as duas ligas verifica-se que a liga WE54 apresenta um  $E_{\text{corr}}$  mais negativo do que a liga ZK31 o que levaria, numa primeira análise, a considerá-la menos resistente à corrosão.

Contudo uma outra hipótese possível para a explicação deste facto baseia-se na teoria dos potenciais mistos. Com efeito, no caso da liga WE54 a presença de ítrio e de terras raras, que apresentam potenciais de equilíbrio muito baixos (~1V menores que o potencial de equilíbrio do magnésio) explicam essa diminuição. Assim o menor valor de potencial de circuito aberto não indica uma menor resistência à corrosão deste material.

Tal como referido, o outro tipo de ensaio realizado foram as curvas de polarização anódica que se apresentam na Figura 5.7.

Da observação das curvas é possível verificar que, independentemente da liga e do valor de pH todas as curvas são caracterizadas pela presença de um patamar onde a corrente se mantém constante. Contudo, é importante notar que a densidade de corrente associada com esse patamar apresenta valores muito diferentes, não podendo por isso ser atribuída ao mesmo fenómeno.



**Figura 5.7** Curvas de polarização obtidas para ligas de magnésio ZK31 (A) e WE54 (B) a diferentes valores de pH

Assim, em soluções de pH=13 o valor de densidade de corrente situa-se, para as duas ligas, entre os  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> sendo este valor característico da presença de um filme passivo nas superfícies do material.

Pelo contrário, para pH inferiores os maiores valores de densidade de corrente encontrados não são típicos de materiais passivos, podendo ser justificados através da corrente limite de difusão associada com o processo de corrosão.

Considerando que a velocidade de corrosão é proporcional à densidade de corrente  $i$ , pode então concluir-se que o ataque corrosivo será tanto mais rápido quanto menor for o valor do pH do meio agressivo. De notar que, dado neste tipo de ensaio não se atingir o estado estacionário, o efeito da repassivação devido à alcalinização local não tem tempo para ocorrer não sendo por isso visível o seu efeito a pH 7.

Finalmente quando se comparam os resultados obtidos para as ligas ZK31 e WE54 é possível concluir que as terras raras e o ítrio têm alguma influência na resposta electroquímica. Com efeito, a liga ZK31, que contém apenas zinco e zircónio, apresenta um maior valor de densidade de corrente de passivação indiciando a presença de um óxido menos protector. Estes resultados em acordo com a bibliografia [83] onde se refere que o melhor comportamento da liga WE54 se relaciona com a presença de uma superfície estável, composta por oxi-hidróxido de magnésio e também por uma camada

muito estável de  $Y_2O_3$  amorfo. Por outro lado, os valores de densidade de corrente de corrosão são também inferiores no caso da liga WE54, ainda que essa diferença seja menos notória.

O trabalho experimental realizado permite então concluir que a liga WE54 apresenta uma melhor resistência à corrosão o que poderá vir a resolver os problemas de reactividade associado com o emprego destes materiais na indústria automóvel.

## **Conclusões**

---

Hoje em dia assiste-se a uma necessidade cada vez mais urgente de se tomarem medidas com vista à redução de emissões de gases de efeito de estufa e de economia de combustível. Do que foi exposto neste trabalho fica claro que uma utilização mais extensiva de ligas de magnésio no sector automóvel pode vir a ser uma contribuição importante para se atingirem tais objectivos. Com efeito, o emprego das ligas de magnésio possibilitará à indústria automóvel a produção de automóveis mais leves, mais amigos do ambiente, mais seguros e mais baratos.

O potencial aumento do uso de perfis de magnésio está contudo muito dependente do facto de poderem ser adaptados a estes materiais os processos de formação estabelecidos para o alumínio e aço. Com efeito o uso de ligas de magnésio para trabalho mecânico é ainda muito limitado devido a algumas restrições impostas pela microestrutura hexagonal compacta do magnésio. Esta microestrutura requer temperaturas de processamento relativamente elevadas por forma a activar mais sistemas de escorregamento e, como tal, facilitar a deformação.

Um outro aspecto muito importante que limita a aplicação em larga escala das ligas de magnésio é a elevada reactividade (baixa resistência à corrosão da sua superfície) já que a camada de óxidos/hidróxidos que se forma espontaneamente ao ar é muito instável na presença de humidade.

Como ficou patente neste trabalho, a composição da liga é um factor determinante no comportamento face à corrosão, sendo de considerar não só o teor dos elementos de liga mas também a presença de contaminantes. Assim, há que ter em atenção a contaminação durante as operações de fundição, bem como a contaminação da superfície durante operações secundárias.

Relativamente à composição da liga, estudos actuais apontam para uma melhor resistência à corrosão das ligas que contém terras raras, sendo contudo estes resultados ainda controversos.

Um dos objectivos deste trabalho consistiu no estudo do comportamento face à corrosão das ligas de magnésio modificadas pela adição de ítrio e terras raras. Para tal, foram realizados ensaios electroquímicos, em meios com diferentes graus de acidez, da liga WE54, contendo terras raras e ítrio (cerca de 9% em peso) sendo os resultados comparados com uma liga “convencional” ZK31.

Do traçado de curvas de polarização observou-se em ambas as ligas a presença de um patamar no valor da corrente que foi associado com dois fenómenos distintos; para soluções apresentando um pH <13 os valores de corrente são consistentes com um processo controlado por difusão devido à acumulação de produtos de corrosão insolúveis, que diminuem a área activa para as reacções anódicas. Por sua vez, em soluções de pH 13 o patamar é resultante de um fenómeno de passivação.

A comparação dos valores de corrente permitiram concluir que a, liga WE54 apresenta um comportamento passivo mais acentuado o que pode ser atribuído a acção estabilizadora do ítrio e das terras raras.

Embora em meios naturais a liga WE54 seja também susceptível à corrosão, os menores valores de densidade de corrente indiciam que esta ocorrerá numa menor escala o que parece tornar este material atraente para aplicações na indústria automóvel.

## **Sugestão para trabalho futuro**

---

Esta dissertação pode considerar-se como mais um contributo para o desenvolvimento de um projecto mais vasto, que visa a aplicação deste tipo de ligas na Indústria Automóvel. Como tal, como trabalho futuro sugere-se:

- Continuação da caracterização da liga WE54, ou outras que sejam adequadas ao estudo, recorrendo a outras técnicas electroquímicas que permitam verificar o seu desempenho face á corrosão,
- Acção de transferência do conhecimento para as empresas com o objectivo do incentivo de uma utilização mais extensiva destes materiais, conseguindo-se assim uma maior prevenção ambiental,
- Proceder ao desenvolvimento e selecção de novos tratamentos de superfície em ligas de magnésio que permitam reduzir a sua degradação em meios corrosivos.

## **Referências Bibliográficas**

---

- [1] Davies G (2003) Magnesium. Materials for automotive bodies, Elsevier, G. London, pp 91, 158, 159.
- [2] Catálogo ssp216 Lupo 3lts. Carrocería VW.
- [3] Kuo JL, Sugiyama S, Hsiang SH, Yanagimoto J (2006) Investigating the characteristics of AZ61 Magnesium alloy on the hot and semi-solid compression test. *Int J Adv Manuf Technol* 29(7–8):670–677.
- [4] Garmo EPD, Black JT, Kohser RA (1997) Magnesium and magnesium alloys. Materials and processes in manufacturing (8th Edition). Wiley, USA, pp 182–184.
- [5] Friedrich H, Schumann S (2001) Research for a “new age of magnesium” in the automotive industry. *J Mater Process Technol* 117:276–281.
- [6] Pekguleryuz MO, Kaya AA (2003) Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications. *Adv Eng Mater* 5(12):866–878.
- [7] Pekguleryuz MO, Baril E, Labelle P, Argo D (2003) Creep resistant Mg-Al-Sr alloys. *J Adv Mater* 35(3):32–38.
- [8] Huang ZH, Guo XF, Zhang ZM (2006) Effects of alloying on microstructure and mechanical property of AZ91D magnesium alloy. *Rare Met Mater Eng* 35(3):363–366.
- [9] K.U. Kainer (Ed), *Magnesium - Alloys and Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG aA, Weinheim 2003.
- [10] ASTM Standard B 275 *Standard Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought*.
- [11] *NACE Basic Corrosion Course*, National Association of Corrosion Engineers, Houston 1971.
- [12] L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (Eds), *Corrosion*, Vol. 1 3rd ed., Butterworth Heinemann, 1994.
- [13] Willian F. Smith, “*Principles of Materials Science and Engineering*“, 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill, New York ( 1990 ).
- [14] M. Pourbaix; *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*, Paris, p. 139-145, 1963.
- [15] Mário G.S. Ferreira, *Corrosão e Protecção (Teoria)*, IST, Março 2001
- [16] Corrosion Doctors, 2008, <http://corrosion-doctors.org/>
- [17] MIL-STD-889B, MILITARY STANDARD: DISSIMILAR METALS (07 JUL 1976).
- [18] Hanawalt JD, Nelson CE and Peloubet JA (1942) Corrosion Studies of Magnesium and Its Alloys, *Transactions AIME*, Vol. 147, pp. 273–299.

- [19] Mercer WE and Hillis JE (1992) The Critical Contaminant Limits and Salt Water Corrosion Performance of Magnesium AE42 Alloy, Paper 920073, Society of Automotive Engineers, Detroit, MI.
- [20] Schictl G (1954) Magnesium Taschenbuch. VEB Verlag Technik, Berlin, Germany
- [21] Lee YC, Dahle AK, StJohn DH (2000) Grain refinement of magnesium. In Kaplan HI, Hryn JN, and Clow BB (eds) Magnesium Technology 2000, TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA, pp. 211–218
- [22] Aune TK (1983) Minimizing Base Metal Corrosion on Magnesium Products. The Effect of Elemental Distribution (Structure) on Corrosion Behavior, Proceedings of the International Magnesium Association, Toronto.
- [23] Hillis JE (1983) The Effects of heavy Metal Contamination on Magnesium Corrosion Performance, Paper 830523, Society of Automotive Engineers, Detroit, MI.
- [24] Hillis JE and Reichel RN (1986) High Purity Magnesium AM60 Alloy: The Critical Contaminant Limits and the Salt Water Corrosion Performance, Paper 860288, Society of Automotive Engineers, Detroit, MI.
- [25] Hillis JE, Murray RW and Mercer WE (1998) Compositional Requirements for Quality Performance with High Purity Magnesium Alloys, Proceedings of the International Magnesium Association, San Diego, pp. 74–81.
- [26] Shook SO and Hillis JE (1989) Composition and Performance of an Improved Magnesium AS41 Alloy, Paper 890205, Society of Automotive Engineers, Detroit, MI.
- [27] Emeley EF (1966) Principles of Magnesium Technology, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, N.Y., Paris, Frankfurt, pp. 670–735.
- [28] Magnesium – Anwendungen, Potenziale, Eigenschaften (2000) Herausgeber Kainer KU, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.
- [29] Bothwell MR (1967) Magnesium Corrosion, in The Corrosion of Light Metals, Godard H, Jepson WB, Bothwell MR, Kane LR, Editors, Wiley J and Sons, Inc., New York, pp. 259–311.
- [30] Loose WS (1948) The Corrosion Handbook, Uhlig HH, Ed., Wiley J and Sons, New York, pp. 218–252.
- [31] Reichel KN, Clark KJ and Hillis JE (1985) Controlling the Salt Water Corrosion Performance of Magnesium AZ91 Alloy, Paper 850417, Society of Automotive Engineers, Detroit, MI.

- [32] Clark KJ (1986) AZ91E Magnesium Sand Casting Alloy, The Standard for Excellent Corrosion Performance, Proceedings of the International Magnesium Association, Los Angeles.
- [33] Hawke DL, Hillis JE, Pekguleryuz M and Nakatsugawa I (1999) Corrosion Behavior, in Magnesium and Magnesium Alloys, (Avedesian A and Baker H, Editors), ASM International, Materials Park, OH, pp. 194–210.
- [34] Stress Corrosion Cracking (1999) in Magnesium and Magnesium Alloys, (Avedesian A and Baker H, Editors), ASM International, Materials Park, OH, pp. 211–215.
- [35] Murray RW and Hillis JE (1990) Magnesium Finishing: Chemical Treatment and Coating Practices, Paper 900791, Society of Automotive Engineers, Detroit, MI.
- [36] Hillis JE and Murray RW (1987) Finishing Alternatives for High Purity Magnesium Alloys, Paper G T87-, Society of Die Casting Engineers 14th International Congress and Exposition, Toronto.
- [37] Bartak DE, Schleisman TD and Woolsey ER (1991) Electrodeposition and Characteristics of a Silicon-Oxide Coating for Magnesium Alloys, Proceedings of the International Magnesium Association, Quebec City, pp. 55–60.
- [38] Skar JI and Albright D (2000) Phosphate-Permanganate: A Chrome Free Alternative for Magnesium Pretreatment, Magnesium Alloys and Their Applications, Wiley VCH, Weinheim, Germany, pp. 469–474.
- [39] Cleaning and Finishing (1999) in Magnesium and Magnesium Alloys, (Avedesian A and Baker H, Editors), ASM International, Materials Park, OH, pp. 138–162.
- [40] Hawke DL (1986) Compatibility of Magnesium Alloys with Methanol Fuels, Paper 86025, Society of Automotive Engineers, Detroit, MI.
- [41] Milbrath DS and Owens JG (2001) New Fluorochemical Cover Gases for Protection of Molten Magnesium, Presentation at the Annual World Magnesium Conference, International Magnesium Association, Brussels, May.
- [42] Tranell G, Pettersen G, Aarstadt K, Engh T, Solheim I, Syvertsen M and Oye B (2001) A Systematic Approach for Identifying Replacements to SF<sub>6</sub>/SO<sub>2</sub> in the Magnesium Industry – An IMA / SINTEF NTU Cooperative Project, Proceedings of the International Magnesium Association, Brussels, pp. 69–73.
- [43] Blawert C, Hort N, Kainer KV (2004) Automotive applications of magnesium and its alloys. *Trans Indian Inst Met* 57(4):397–408.

- [44] Eliezer D, Aghion E, Froes FH (1998) Magnesium science and technology. *Adv Mat Performance* 5:201–212.
- [45] Aghion E, Bronfin B (2000) Magnesium alloys development towards the 21(st) century. *Magnesium alloys 2000 Mat Sci Forum* 350(3):19–28.
- [46] Schuman S (2005) The paths and strategies for increased magnesium application in vehicles. *Mat Sci Forum* 488–489:1–8.
- [47] Dieringa H, Kainer KU (2007) Magnesium-der zukunftswerkstoff für die automobilindustrie. *Mat-wiss U Werkstofftech* 38(2):91–95.
- [48] Tang B, Wang Xs, Li SS, Zeng DB, Wu R (2005) Effects of Ca combined with Sr additions on microstructure and mechanical properties of AZ91D. *Mater Sci Technol* 21(29):574–578.
- [49] Michalek JJ, Papalambros PY, Skerlos SJ (2004) A study of fuel efficiency and emission policy impact on optimal vehicle design decisions. *J Mech Des* 126(6):1062–1070.
- [50] Medraj M, Parvez A (2007) Analyse the importance of Magnesium- aluminium-strontium alloys for more fuel-efficient automobiles. *Automotive* 45–47.
- [51] Aichinger HM (1996) Reduced fuel consumption through weightsaving in passenger vehicles-importance of steel as a lightweight material. *Stahl Und Eisen* 116(6):71.
- [52] Kurihara Y (1994) The role of aluminum in automotive weightreduction. 2. *JOM J Miner Metals Mater Society* 46(2):33–35.
- [53] Das S (2003) Magnesium for automotive applications: primary production cost assessment. *JOM J Miner Metals Mater Society* 55(11):22–26.
- [54] (2000) Emission control, *Automotive World* 4:10–15.
- [55] Aghion E, Bronfin B, Eliezer D (2001) The role of the magnesium industry in protecting the environment. *J Mater Process Technol* 117(3):381–385.
- [56] (2001) Annual Report. Int. Magnesium Association
- [57] Kammer C (2001) *Magnesium Taschenbuch*. Aluminium, Verlag, Germany p 1.
- [58] Brown B (2007) Magnesium application in the short term. <http://www.magnesium.com/W3/data-bank/article.php?mgw=199&magnesium=286>
- [59] Commission of the European Communities (2007), Results of the review of the Community Strategy to reduce CO2 emissions from passenger cars and light-commercial vehicles, {SEC(2007) 60} {SEC(2007) 61}, COM(2007) 19 final.

- [60] United Nations (February 2007), Kyoto protocol reference manual on accounting of emissions and assigned amounts.
- [61] Price on Magnesium and Aluminium (2007) <http://www.lightmetals.org/e/documents/LMTinretospect.pdf>
- [62] Hakamada M, Furuta T, Chino Y, Chen Y, Kusuda H, Mabuchi M (2007) Life cycle inventory study on magnesium alloy substitution in vehicles. *Energy* 32(8):1352–1360.
- [63] Fitch P, Cooper JS (2005) Life-cycle modeling for adaptive and variant design. *Res Eng Design* 15(4):216–228.
- [64] Das S (2000) The life-cycle impacts of aluminum body-in-white automotive. *JOM J Miner Metals Mater Society* 50(8):41–44.
- [65] Tkachenko VG, Maksimchuk IN, Volosevich PY, Lashuk NK, Malka AN, Friezel VV (2006) Creep resistance and long-term strength of structural magnesium alloys. *High Temp Mater Proc* 25(1–2):97–107.
- [66] Baril E, Labelle P, Pekguleryuz MO (2003) Elevated temperature Mg-Al-Sr: Creep resistance, mechanical properties, and microstructure. *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society* 55(11):A34–A39.
- [67] Aghion E, Bronfin B, Von Buch F, Schumann S, Friedrich H (2003) Newly developed magnesium alloys for powertrain applications. *Jom-J Miner Metals Mater Society* 55(11):A30 A33.
- [68] Grieve DJ (2001) Magnesium Die Castings. <http://www.tech.plym.ac.uk/sme/mech330/magcast.htm>
- [69] Bavarian Motor Works (2007) Magnesium fosters rebirth of an automotive engine. *International magnesium association: The global voice for magnesium* (May):1–3.
- [70] Robots 4 welding (2007) Welding magnesium. <http://www.robots4welding.com/magnesium-welding-automation.htm>
- [71] Haferkamp H, Boehm R, Holzkamp U, Jaschik C, Kaese V, Niemeyer M (2001) Alloy development, processing and applications in magnesium lithium alloys. *Mater Trans* 42(7):1160–1166.
- [72] ASM Handbook vol. 2, 1961, p. 1081.
- [73] Report (2001) “Magnesium in the aerospace industry”, NFPA: National fire protection association. Ref: ANM-112N-04-07, Rev.c.USA.
- [74] Shi ZM, Song GL, Atrens A (2006) Influence of anodising current on the corrosion resistance of anodised AZ91D magnesium alloy. *Corros Sci* 48(8):1939–1959.

- [75] Niu LY, Jiang ZH, Li GY, Gu CD, Lian JS (2006) A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy. *Surf Coat Technol* 200(9):3021–3026.
- [76] Polmear IJ (1994) Magnesium alloys and applications. *Mater Sci Technol* 10(1):14.
- [77] Mg application in automotive industry (2007) <http://www.avisma.ru/mg/eng/03-2.htm>
- [78] J. S. Fernandes, “ *Corrosão e Protecção – Folhas dos trabalhos de laboratório* “, DEQB – IST, Lisboa (2006).
- [79] J. S. Fernandes, “ *Caracterização electroquímica do comportamento do alumínio puro em meios de carbonatos* “, Tese de Provas de Capacidade Científica, IST, Lisboa (1989).
- [80] Rui A.G. Silva, “ *Estudos de degradação e de passivação de biomateriais utilizados em cirurgia ortopédica* “, Tese de Doutoramento, FEUP, Porto (1989).
- [81] Nádía Figueira, *Caracterização do Comportamento face á Corrosão da Liga Ni-Ti – Qualidade em Aplicações Biomédicas*, Dissertação em Engenharia Química, IST, Lisboa (Abril de 2008).
- [82] Ricardo Pinto, *Electrochemical Behaviour of Magnesium Alloys - Study on the influence of Rare Earths as alloying elements*, Dissertação em Engenharia de Materiais, IST, Lisboa (Setembro de 2008).
- [83] R. Pinto, M.G.S. Ferreira, M.J. Carmezim, M.F. Montemor *Electroch. Acta*, 56 (2011) 1535-1545.