



XVIII SIBEE

XVIII SIBEE

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

28/Agosto a 01/Setembro de 2011

BENTO GONÇALVES - RS - BRASIL

(Dall'Onder Grande Hotel)

**Anais do XVIII Simpósio
Brasileiro de Eletroquímica e
Eletroanalítica - SIBEE**



Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica SIBEE

1ª edição

 EDITORA
UNIVATES

Lajeado, agosto de 2011

S612a

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (18. : 2011 : Lajeado, RS)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica/ Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.) – Lajeado : Ed. da Univates, 2011.
1983 p.:

ISBN 978-85-98611-98-3

1. Eletroquímica 2. Eletroanalítica 3. Química física I. Título

CDU: 544:061.3

Ficha catalográfica elaborada por Maristela Hilgemann Mendel CRB-10/1459



Coordenação e Revisão Final: Ivete Maria Hammes
Editoração: Bruno Henrique Braun e Marlon Alceu Cristófoli

Avelino Tallini, 171 - Bairro Universitário - Cx. Postal 155 - CEP 95900-000,
Lajeado - RS, Brasil Fone: (51) 3714-7024 / Fone/Fax: (51) 3714-7000
E-mail editora@univates.br / <http://www.univates.br/editora>

As opiniões e os conceitos emitidos no livro, bem como a exatidão, adequação e procedência das citações e referências, são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO NO COMPORTAMENTO DO MAGNÉSIO EM ALTOS POTENCIAIS ANÓDICOS

J.Porto Borba¹, A.A.Poznyak², G.Knörnschild¹

¹Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão- Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre - Brasil; ²Departamento de Química - Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR), Minsk, Belarus. gerhard.Hans@ufrgs.br

ABSTRACT: Potenciodynamic curves were measured in electrolytes of 0,2Mol/L NaOH with the addition of compounds used in conventional and in recently developed anodizing baths. The curves showed as a characteristic behavior passivity breakdown at +3V, high current densities of magnesium dissolution, followed by secondary passivation and breakdown of the anodic film at high potentials. The compounds were characterized according to the potential and the critical current density for secondary passivation, the passive current density and the breakdown potential of the anodic film. Compared with 0,2Mol/L NaOH, the addition of fluoride, phosphate, stannate and ethanol lowered the critical current density for secondary passivation.. Al(OH)₃ and silicate showed no effect on the critical current density. No secondary passivation occurred in the presence of permanganate, while in the presence of silicate no sharp active-passive transition was found.

Keywords: Magnesium, passivation, anodization

INTRODUÇÃO

Magnésio e suas ligas ficam passivos em soluções alcalinas e neutras na ausência de íons agressivos. Porém, acima de aproximadamente +3V existe uma região transpassiva, onde o metal se dissolve com uma taxa que cresce com o potencial aplicado [1]. Acima de um potencial crítico a densidade de corrente diminui várias ordens de grandeza e um novo estado de passivação se estabelece, onde a densidade de corrente permanece baixa e depende pouco do potencial aplicado. O novo filme passivo cresce até alcançar um potencial limite, onde a densidade de corrente sobe rapidamente devido a quebra deste filme anódico. A literatura cita duas possíveis causas para a quebra de filmes anódicos: a quebra mecânica e a quebra dielétrica [2].

Embora o comportamento anódico descrito acima não seja relevante para magnésio corroendo no potencial de corrosão, ele se torna muito importante para processos de anodização, pois nestes, o potencial geralmente alcança valores acima do potencial limite para a quebra do filme de óxido [3].

O comportamento eletroquímico anódico do magnésio depende de muitos fatores e os estudos publicados até hoje não dão uma descrição muito detalhada. Composição, espessura e morfologia do filme anódico dependem da liga de magnésio, da composição e concentração do eletrólito e do modo como foram aplicados corrente e potencial [1]. Conforme Yahalom et al. [4] a corrente passiva na região da passividade secundária diminui quando a concentração de Al(OH)₃ no eletrólito aumenta. Num outro trabalho foi estudada a influência da concentração de NaOH na passivação do magnésio [5]. Porém, sobre a influência de outros compostos, geralmente usados em banhos de anodização das ligas de magnésio não há informações.

Por isso, o objetivo do presente trabalho foi a medida de curvas potenciodinâmicas em soluções de NaOH, com a adição de compostos usados em receitas convencionais para banhos de anodização (fluoreto, fosfato, permanganato, aluminato) e com compostos aplicados em receitas mais recentes (silicato, estanato, etanol). Foram comparadas as correntes críticas para a passivação secundária, o potencial da passivação secundária, a corrente passiva e o potencial para a quebra do óxido.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O comportamento eletroquímico de magnésio puro (99,99% em peso) foi estudado em soluções 0,2Mol/L de NaOH com a adição de um dos seguintes compostos: Na₃PO₄ (0,1Mol/L), KF (0,1Mol/L), Na₂SnO₃ (0,1Mol/L), KMnO₄ (0,1Mol/L) e Na₂Si₃O₇ (d=1,390, 8g/L), respectivamente. Foi ainda usado 0,2Mol/L NaOH sem aditivo assim como 0,2Mol/L NaOH em H₂O/etanol (59%vol.). A célula consistiu de dois eletrodos: do ânodo de magnésio com uma área exposta de 0,3cm² e um cátodo de aço inox com uma área de 8cm². A célula estava aberto, portanto os eletrólitos estavam saturados de ar. Testes potenciodinâmicos foram iniciados em +1V e terminados quando a subida da corrente indicou a quebra mecânica ou dielétrica do filme anódico. Através de uma fonte de corrente/voltagem de 1A/600V a varredura foi realizada com uma taxa de 1V/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1-4 mostram curvas obtidas nos testes potenciodinâmicos. Na maioria dos testes foi observado o comportamento típico, ou seja: dissolução a partir de cerca de +3V, subida da taxa de dissolução com o aumento do potencial. Passivação secundária ocorre de forma abrupta ao alcançar um potencial crítico que varia entre +6V e +25V. A partir deste potencial de passivação secundária a densidade de corrente permanece baixa e aproximadamente constante até a quebra do filme, indicado pelo forte aumento da densidade de corrente. Os dados que caracterizam as curvas potenciodinâmicas de todos os eletrólitos estudados estão apresentados na Tabela 1.

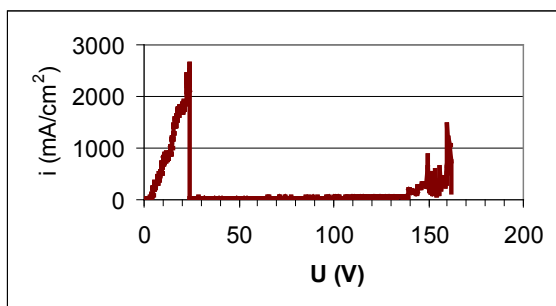


Figura 1: Curva potenciodinâmica i vs. U de Mg puro em NaOH (0,2M)

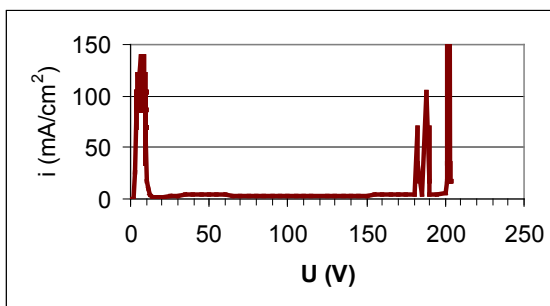


Figura 2: Curva potenciodinâmica i vs. U de Mg puro em NaOH (0,2M) + Na_3PO_4 (0,1M)

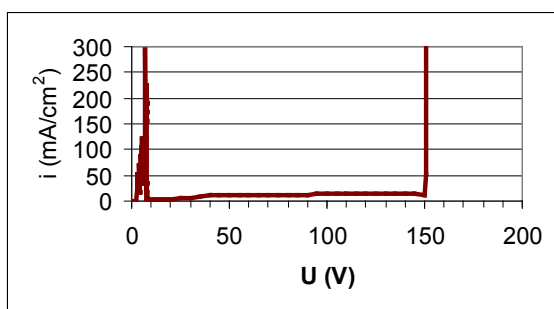


Figura 3: Curva potenciodinâmica i vs. U de Mg puro em NaOH (0,2M) + Na_2SnO_3 (0,1M)

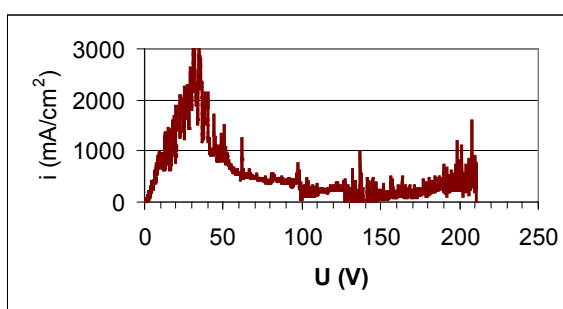


Figura 4: Curva potenciodinâmica i vs. U de Mg puro em NaOH (0,2M) + silicato (8g/L)

Tabela 1: Dados característicos das curvas potenciodinâmicas.

	U(passivação) V	i(critico) mA/cm ²	i(passivo, 40V) mA/cm ²	U(quebra) V
0,2M NaOH	24V-25V	2600	15	140
0,2M NaOH+0,1M Na_3PO_4	8-10V	140	4,6	180
0,2M NaOH+0,1M KMnO_4	> 40V	> 1000	--	--
0,2M NaOH+silicato	(35)	3000	--	--
0,2M NaOH+0,1M Na_2SnO_3	7V-8V	300	10,5	150
0,2M NaOH+0,1M KF	6V-7V	120	0,5	140
0,2M NaOH+0,01M $\text{Al}(\text{OH})_3$	20V-25V	2300	7,0	130
0,2M NaOH $\text{H}_2\text{O}/\text{álcool}$ (59%)	6V-7V	85	15	215

Foram observados dois casos que não se encaixam neste comportamento descrito acima. No caso da adição de silicato, no lugar de um potencial nítido da passivação secundária a densidade de corrente cai gradualmente até aproximadamente +100V. Não há uma região de passividade com corrente constante e os valores ficam altos e com fortes oscilações em todos os potenciais (Fig.4). No caso da adição de permanganato passivação secundária não foi observada até +40V. A densidade de corrente ficou alta e irregular em toda a região ativa.

Nos outros eletrólitos estudados a corrente subiu linear com o potencial aplicado acima de +3V, indicando controle ôhmico da reação (Fig. 1 e 4). Em eletrólitos com ânions que formam sais de baixa solubilidade com Mg^{2+} , a passivação secundária ocorre em potenciais mais baixas e com uma corrente crítica mais baixa, em comparação com NaOH sem aditivo. Isto se aplica aos eletrólitos com fosfato (Fig.2 e Tab.1), com fluoreto (Tab.1) e com estanato (Fig.3 e Tab.1). A mesma observação foi feita em NaOH contendo etanol (Tab.1). Neste caso a solubilidade de Mg^{2+} está reduzida pelo álcool. No caso do fluoreto e do estanato foi confirmado em filmes de anodização que na superfície do metal se formam filmes ricos em fluoro [6] e em estanho [7], respectivamente. A adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Tab.1) não diminuiu a

corrente crítica, nem o potencial de passivação secundária. Este resultado está de acordo com as observações feitas por Khaselev [4]. Em todos os casos a dissolução de magnésio está acompanhada de forte desprendimento de oxigênio.

Com respeito à corrente passiva foi observada uma tendência de correntes mais altas em eletrólitos onde a corrente crítica está alta (Tab.1). Uma exceção representa o eletrólito com etanol, onde a corrente crítica está baixa, mas a corrente passiva está alta (Tab.1). Picos de corrente na região passiva indicam processos de quebra e repassivação e permitem a conclusão que a formação do filme passivo, neste caso, está comprometida pela concentração mais baixa da água.

Os potenciais de quebra dos filmes não sofrem fortes alterações com os aditivos. Potenciais de quebra mais altos em comparação com 0,2M NaOH foram observados no caso do fosfato (Fig.2 e Tab.1) e da solução com etanol (Tab.1). Conforme Kandary [8] a quebra acontece em potenciais mais altos quando a condutividade elétrica do eletrólito é mais baixa. Esta afirmação está de acordo com o resultado obtido na solução com etanol. As características da curva no potencial da quebra do filme fornecem indícios sobre o mecanismo da quebra. Picos da corrente mostram curtos processos de quebra localizada e repassivação, típicos para a quebra dielétrica com sparking. Correntes permanentemente altas indicam quebras mecânicas, que podem ser irreversíveis. O mecanismo da quebra pode mudar com a concentração do eletrólito. No caso de filmes sobre Mg puro e sobre a liga AZ91 foi observada uma tendência à quebra dielétrica quando a concentração do eletrólito aumentou [9].

CONCLUSÕES

As curvas potenciodinâmicas de magnésio em eletrólitos com compostos usados em banhos de anodização fornecem informações importantes sobre a influência destes compostos no comportamento eletroquímico de magnésio e de suas ligas. Além de ajudar na procura por melhores banhos de anodizações, as curvas contribuem também para um melhor entendimento da passividade de magnésio e de suas ligas.

A corrente crítica e o potencial da passivação secundária fornecem indícios sobre a incorporação dos aditivos no filme anódico, como foi verificado no caso do fluoreto e do estanato. Em outros casos compostos usados em banhos tradicionais mostram pouca influência na dissolução ativa do Mg (no caso do $\text{Al}(\text{OH})_3$) ou até inibiram a passivação secundária (no caso do KMnO_4).

REFERÊNCIAS

- [1] K. HUBER, "Anodic Formation of Coatings on Magnesium, Zinc, and Cadmium" *J. Electrochem. Soc.* 100(8): 376-382, 1953.
- [2] FREITAS M.B.J.G., EIRAS C., BULHÕES L.O.S., "Breakdown of the niobium oxide film under galvanostatic polarisation and in acid solutions", *Corrosion Science* 46(5): 1051-1060, 2004.
- [3] PEIXOTO BARBOSA D., KNÖRNSCHILD G. "Anodization of Mg-alloy AZ91 in NaOH solutions", *Surface and Coatings Technology*, v.203, p.1629-1636, 2009.
- [4] O. KHASELEV, J. YAHALOM, "The anodic behavior of binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions", *Corrosion Science* 40(7): 1149-1160, 1998.
- [5] PORTO BORBA J., KNÖRNSCHILD G., "Passivation of Magnesium at elevated Potentials" *Eurocorr 2010, Abstract 4806*.
- [6] PEIXOTO BARBOSA D., KNÖRNSCHILD G., STRUNK H.P., "Electron Microscopic Studies of Anodic Oxide Films on the AZ91HP Alloy", *Materials Research* Vol. 6(1):1-4, 2003.
- [7] CLARKE T.G.R., KNÖRNSCHILD G., "Characterization of Anodic Oxide Films on Magnesium Formed in Stannate Solutions", *Micromat 2002*, Curitiba - PR. CD de resumos dos trabalhos apresentados. São Paulo : Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002.
- [8] KANDARY V., KLEIN N.: Electrical Breakdown During the Anodic Growth of Tantalum Pentoxide. *J.Electrochem. Soc.* 127(1): 139-151, 1980.
- [9] PORTO BORBA J., L.BOCCHI, KNÖRNSCHILD G. "Quebra de Filmes Anódicos sobre Magnésio em Testes Potenciostáticos", 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. Anais do 17º CBECiMat, 2006.