UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

GUALTER SILVA PEREIRA

Proteção à corrosão e vida em fadiga da liga WE43 em meio salino

São Carlos

2022

GUALTER SILVA PEREIRA

Proteção à corrosão e vida em fadiga da liga WE43 em meio salino

Versão corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Waldek Wladimir Bose Filho

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Pereira, Gualter Silva P426p Proteção à corrosão e vida em fadiga da liga WE43 em meio salino / Gualter Silva Pereira; orientador Waldek Wladimir Bose Filho; coorientador Julian Arnaldo Avila Diaz. São Carlos, 2022.

> Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2022.

1. WE43. 2. Corrosão. 3. Revestimentos. 4. Corrosão-fadiga. 5. Meio salino. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Tecnólogo GUALTER SILVA PEREIRA.

Título da tese: "Proteção à corrosão e vida em fadiga da liga WE43 em meio salino".

Data da defesa: 08/03/2022.

Comissão Julgadora	Resultado
Prof. Titular Waldek Wladimir Bose Filho (Orientador) (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	APROVADO
Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	APROVADO
Prof. Associado Haroldo Cavalcanti Pinto (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	APROVADO
Prof. Dr. Jéferson Aparecido Moreto (Universidade Federal do Triângulo Mineiro/UFTM)	APROVADO
Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais: Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

À minha mãe Nilza, por todo amor, carinho e sacrifício,

Aos meus Irmãos, por estarem sempre ao meu lado.

meu pai José (in memoria),

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que sempre esteve em minha vida;

À minha mãe Nilza Marques da Silva, que sempre me apoiou e acreditou em mim;

Ao Prof. Dr. Waldek Wladimir Bose Filho por sua valiosa orientação, confiança e paciência;

Aos meus irmãos Elisvania, Edno, Erenilton e Marcos Antônio;

À Maria Wane Brandão;

Ao Co-Orientador Julian Arnaldo Avila Diaz (UNESP), aos alunos Thiago Roberto Felisardo Cavalcante, Matheus Castaldi Cid e Oscar Mauricio Prada Ramirez que contribuíram para o desenvolvimento desse projeto;

Aos Professores Guilherme Yuuki Koga (UFSCar) e Hercílio Gomes de Melo (USP) que contribuíram para o desenvolvimento desse projeto;

À todos os professores do SMM-EESC-USP e externos que, de alguma forma, contribuíram para minha formação;

Aos técnicos do laboratório SMM e aos alunos de iniciação científica, pela ajuda na realização deste trabalho experimental;

Ao secretário de Pós-graduação Victor Luiz Barioto e as secretáras do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP Priscila e Ana, pela amizade e por sempre me ajudarem em tudo que precisei;

Aos amigos do grupo NEMAF pelo companheirismo, de todos os dias;

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia de Materiais: José Sakihama, Samuel, Ricardo Kramer, Gustavo Takeya, Ana Clara, Joseane, Raúl Revelo, Ricardo Aureliano, Rafael Sayama, Luís Bonazzi, Marcio, Thiago, Deliane, Fabio, Galtiere, Francisco, Douglas, Toti, Lucas, Pedro, Rafael Triani, Emanoele e todos os demais colegas do Departamento, no qual tive o prazer de aprender e conviver todos os dias. Levarei essas amizades para a vida inteira;

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da USP- São Carlos pela oportunidade de realização do curso de Doutorado, pela infraestrutura e formação acadêmica;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001;

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, O Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos e ao Centro Nacional de pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) por disponibilizar seus laboratórios para execução de parte desta pesquisa;

A EMBRER pela doação do material;

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

"Vá o mais longe que puder, porém, nunca se esqueça de onde veio"

(Gilberto Melo)

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim"

(Chico Xavier)

RESUMO

PEREIRA, G. S. **Proteção à corrosão e vida em fadiga da liga WE43 em meio salino**. 2022, 136 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

As ligas à base de Magnésio (Mg) são materiais leves promissores para aplicações estruturais, como peças de reposição e montagens na fabricação aeroespacial, estando assim susceptível à corrosão e falha por fadiga. Neste trabalho, o comportamento à corrosão da liga de Mg WE43 (Mg-Y-Nd-Zr) em solução de cloreto de sódio foi avaliada e comparada à resistência do Mg comercialmente puro. Ainda, foram analisados o comportamento eletroquímico e as características morfológicas de um sistema composto pela liga WE43 (substrato) e revestida por uma camada de conversão de cério, um revestimento híbrido Sol-gel e os dois revestimentos aplicados sequencialmente, com objetivo de avaliar a proteção contra corrosão da liga em meio salino. A resistência ao crescimento de trincas por fadiga da liga WE43 considerando os efeitos do ar e do cloreto de sódio foram investigadas para a propagação de trincas nas direções TL e LT. Os resultados da análise microestrutural mostraram a formação das fases α-Mg, Mg41Nd5 e Mg₂₄Y₅ dispersas dentro e nos contornos dos grãos. Os testes de imersão permitiram avaliar a taxa de corrosão e os produtos formados nas superfícies expostas por até 168 h. Verificou-se que a taxa de corrosão do WE43 era cerca de 10 a 100 vezes menor em comparação com o Mg comercialmente puro. O início da resistência à corrosão do WE43 foi atribuído à natureza da camada do produto de corrosão e sua integridade na superfície, relacionada à baixa cinética da reação catódica de evolução do gás hidrogênio. As diferentes técnicas de caracterização reforçaram o efeito dos elementos de liga sobre i) a formação de óxidos ricos em Y e Nd, ii) a redução da intensidade da evolução do gás hidrogênio na superfície, e iii) a formação de segundas fases microanódicas que não comprometeram a resistência à corrosão. A cobertura superficial pelo revestimento híbrido foi melhorada com a aplicação prévia do revestimento de conversão, provavelmente devido à redução da atividade superficial durante a aplicação Solgel. O ajuste dos diagramas de impedância com circuitos elétricos equivalentes permitiu propor um modelo físico para o revestimento, evidenciando sua interação com a camada porosa de óxido/hidróxido de Mg. Os resultados de fadiga mostraram comportamento semelhante em ambas as direções; no entanto, as taxas de propagação de trinca por fadiga foram maiores no ambiente de cloreto de sódio do que no ar, o que foi atribuído à fragilização por hidrogênio e dissolução anódica na ponta da trinca. Além disso, a análise fractografica mostrou trincas intergranulares e transgranulares. Assim, este estudo contribui para a perspectiva de utilização de ligas como WE43 para aplicações onde ligas fortes e leves com atrativas resistências à corrosão em um ambiente rico em cloreto são requeridas.

Palavras-chave: Ligas de Magnésio. Corrosão. Revestimentos. Corrosão-fadiga. Terras raras.

ABSTRACT

PEREIRA, G. S. Corrosion protection and fatigue life of WE43 alloy in saline environment., 136 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Magnesium (Mg) based alloys are promising light materials for structural applications such as spare parts and assembles in aerospace manufacturing, but most of them are susceptible to corrosion and fatigue failure. In this work, the corrosion behavior of the WE43 (Mg-Y-Nd-Zr) alloy in sodium chloride solution was appraised and compared to that of commercially pure Mg. Furthermore, the electrochemical behavior and morphological characteristics of a system composed by the WE43 alloy (substrate) and coated with a cerium conversion layer, a hybrid Sol-gel coating, and the two coatings applied sequentially have been evaluated for the corrosion protection of alloy in saline environment. The resistance to fatigue crack growth of alloy WE43 considering the effects of air and sodium chloride was investigated for crack propagation in the TL and LT directions. Microstructural investigation revealed the formation of α -Mg, Mg₄₁Nd₅ and Mg₂₄Y₅ phases dispersed within and on the grain boundary. Immersion tests allowed to assess the corrosion rate and the products formed on the exposed surfaces for up to 168 h. It was found that the corrosion rate of the WE43 was about 10- to 100-fold lower compared to commercially pure Mg. The onset of the corrosion resistance of the WE43 was ascribed to the nature of the corrosion product layer and its integrity on the surface, related to the low kinetics of the cathodic reaction of hydrogen gas evolution. The electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization, and kelvin probe force microscopy data reinforced the effect of the alloying elements on i) the formation of Y- and Nd-rich oxides, ii) the reduction of the intensity of the hydrogen gas evolution at the underneath surface, and iii) the formation of micro-anode second phases that did not compromise the corrosion resistance. The surface coverage by the hybrid coating was improved by the previous application of the conversion coating, likely due to the reduction of the surface activity during the Sol-gel application. The fitting of the impedance diagrams with electrical equivalent circuits allowed to propose a physical model for the hybrid coating, evidencing its interaction with the porous Mg oxide/hydroxide layer. Fatigue results showed similar behavior in both directions; yet, fatigue crack rates were higher in the sodium chloride environment than in laboratory air, which was attributed to hydrogen embrittlement and anodic dissolution at the crack tip. Furthermore, fractography showed mixed intergranular and transgranular cracking. Thus, this study contributes to the prospect of using alloys such as WE43 for applications where strong and light alloys with attractive corrosion resistance in a chloride-rich environment are requested.

Keywords: Magnesium alloys. Corrosion. Coatings. Corrosion-fatigue. Rare Earths.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação de propriedades estruturais básicas de Mg com Al e Fe30
Figura 2 - Principais sistemas de deslizamento da célula unitária hexagonal compacta31
Figura 3 - Famílias de ligas de Mg, seus processos produtivos e suas principais características
mecânicas
Figura 4 - Caixa de engrenagens para helicópteros MD500 e MD 600, b) Algumas peças da
carcaça de transmissão principal do helicóptero Sikorsky S-92 de uso civil e militar, c) Bell
Agusta 609, que possui alguns componentes feitos com WE43 d) alguns componentes do
Pratt & Whitney
Figura 5 - Ilustração esquemática da seção transversal dos filmes de óxidos/hidróxidos
formados nas superfícies do Mg puro e na liga Mg WE4341
Figura 6 - Taxas de corrosão das ligas WE54, WE43 e Elektron 21 durante o teste de imersão
em NaCl 3,5%
Figura 7 - Comparação das taxas de corrosão medidas com dois eletrólitos diferentes43
Figura 8: Imagem por MEV da liga de magnésio El21 revestida com camada de conversão e
filme Sol-gel. (a) Vista superior do revestimento; (b) vista em corte transversal45
Figura 9 - Curva da/dN em função da variação da intensidade de tensão, mostrando os
estágios do fenômeno de fadiga (MIRANDA; SOUZA, 2018)46
Figura 10 - (a) Sob carga nula a trinca está fechada, (b) Com o aumento da carga trativa,
ocorre a formação de entalhes duplos na ponta da trinca, nos planos de máxima tensão
cisalhante (±45°). (c) na máxima carga trativa, ocorre o arredondamento completo na ponta da
trinca. (d) com o decréscimo do carregamento, ocorre a restituição elástica da deformação e o
dobramento da ponta da trinca pela impossibilidade da restituição da deformação plástica,
deixando-a novamente aguçada e com dois entalhes remanescentes. (e) na carga mínima do
ciclo, ocorre o fechamento total da trinca com formação de uma estria. (f) O processo é
repetido no ciclo subsequente, e em cada ciclo produzirá uma nova estria
Figura 11 -Esquema indicando a formação e propagação de trinca e ramificação transgranular.
Figura 12 - Relações entre a taxa de PTF e a faixa do fator de intensidade de estresse em ar
seco e água destilada: (a) AZ31 e (b) AZ6150
Figura 13 - Diagrama esquemático que ilustra a atividade de deslocamento em torno de
trincas e vazios nucleados à frente da frente de trinca
Figura 14 - Amostras juntamente com as direções de referência56

Figura 15 - Representação esquemática das amostras WE43-T5: (a) substrato não revestido,
(b) revestimento de CCe, (c) revestimento híbrido Sol-gel (Sol-gel) e (d) revestimento
CCe/Sol-gel
Figura 16 - Fluxograma de caracterização microestrutural e mecânica com influência do meio
da liga de Mg WE43C-T5
Figura 17 – Dimensão (em mm) dos corpos de prova referentes ao ensaio de imersão 60
Figura 18 - Sistema do ensaio de imersão, para 1 dia. À esquerda a liga WE43 e à direita a
liga de Mg pura
Figura 19 - a) geometria (em mm) dos corpos de prova PTF e b) sistema experimental para
teste de PTF circulado em solução aquosa de 3,5% NaCl
Figura 20 - Microestrutura da liga WE43, a) imagem MO nas direções longitudinal (L),
transversal (T) e de topo (S), b) e c) imagens MEV no modo BSE, direções LT e TL,
respectivamente, e d) difratograma de raios-X da liga WE43
Figura 21 - Microestrutura do Mg puro. a) Imagem por MO de Mg puro, b) Imagem por
MEV, no modo BSE, do Mg puro e c) difratograma de raios-X do Mg puro 69
Figura 22 - Taxas de corrosão do Mg puro e da liga WE43 ensaida em solução de 3,5% de
NaCl e temperatura de 25° C por diferentes períodos. a) Comparação entre o Mg puro e a liga
WE43 e b) visão ampliada, para melhor observar a baixa taxa de corrosão da liga WE43 70
Figura 23 - Imagens das amostras após diferentes períodos de imersão em 3,5% de NaCl. a)
Superfícies de Mg puro com corrosão severa, e b) a iniciação e o desenvolvimento dos
produtos de corrosão formados na liga WE4371
Figura 24 - Imagens por MEV no modo SE da superfície após teste de imersão em solução de
3,5% de NaCl por 24 h, 72 h, 120 h e 168 h. a-d) Morfologia da superfície do Mg puro após
imersão e e-h) morfologia da superfície da liga WE43 após a imersão. Aumentos diferentes
são necessários devido às discrepâncias nas superfícies corroídas entre Mg puro e a liga
WE43
Figura 25 - Padrões de DRX da superfície do Mg puro e da liga WE43 após testes de imersão.
a) A superfície do Mg puro, b) produtos coletados e depositados no fundo do frasco da
corrosão do Mg puro e c) A superfície da liga WE43
Figura 26 - a) Diagramas de Nyquist e b) Diagramas de Bode da ligas WE43 e Mg puro em
solução de 3,5% de NaCl após 24 h de imersão. Os símbolos representam os dados
experimentais e as linhas vermelhas sólidas os resultados do ajuste considerando os circuitos
equivalentes. O diagrama inserido em (a) é a região ampliada do diagrama de Nyquist para
melhor visualizar o resultado de Mg puro

Figura 27 - a – b) Representação da corrosão na interface de Mg puro, destacando a severa
fragmentação dos produtos de corrosão, Mg(OH)2, devido à elevada taxa de evolução do gás
hidrogênio da reação catódica. c) A fotografia tirada após a imersão revela a evolução
pronunciada do gás das amostras de Mg puro77
Figura 28 - $a - b$) Ilustração da corrosão na interface WE43, destacando o dano moderado do
filme do produto de corrosão, Mg (OH) 2 e óxidos de Y- e Nb-, devido à lenta taxa
de evolução do gás hidrogênio a partir da reação catódica, c) Foto tirada após a imersão revela
a baixa taxa de evolução de gás na liga WE4379
Figura 29 - Circuito equivalente proposto para representar o processo de corrosão: a)
ocorrendo na interface WE43/ eletrólito e b) interface Mg puro/eletrólito80
Figura 30 - Curvas de polarização potenciodinâmica da liga WE43 e Mg puro em solução de
3,5% de NaCl após 24 h de imersão82
Figura 31 - Análise de Microscopia de força Kelvin mostrando uma área de superfície de 8 \times
$8 \ \mu m^2$ da liga WE43: a) topografia de superfície 3D , b) mapa de diferença de potencial volta,
c) e d) distribuição de potencial volta junto com as varreduras de linha desenhadas em (b)84
Figura 32 - a) substrato não revestido, (b) revestimento de conversão de cério (CCe), (c)
revestimento híbrido Sol-gel e (d) revestimento duplo CCe/Sol-gel em substratos WE4386
Figura 33 - a) substrato não revestido, (b-c) revestimento de CCe, (e-f) revestimento híbrido
Sol-gel e (h-i) revestimento CCe/Sol-gel em substratos WE43 e análises de EDS de (d)
revestimento de CCe, (g) revestimento Sol-gel e (j) CCe/Sol-gel
Figura 34 - Micrografias MEV em corte transversal dos diferentes revestimentos: (a) CCe, (b)
Sol-gel e (c) CCe/Sol-gel
Figura 35 - (a) substrato não revestido imerso na solução de Sol-gel e (b) revestimento de
CCe imerso na solução de Sol-gel
Figura 36 - Medições de ângulo de contato de água, a) substrato não revestido, (b)
revestimento de CCe, c) revestimento Sol-gel e (d) revestimento CCe/Sol-gel em substratos
WE43
Figura 37 - Mapas de AFM das amostras nuas (a), CCe (b), Sol-gel (c) e CCe/Sol-gel (d)91
Figura 38 - Curvas de polarização potenciodinâmica para substrato não revestido, CCe, Sol-
gel e revestimento CCe/Sol-gel em NaCl 0,1M após (a) 1h e (b) 24h92
Figura 39 - Resultados de EIE: (a-b) Diagramas de Bode e (c) Nyquist das diferentes amostras
em 0,1 Mol.L ⁻¹ de NaCl após 1 h95
Figura 40 - Nyquist e diagramas de ângulo de fase durante 24 h de imersão em 0,1 Mol.L ⁻¹ de
NaCl (a, b) WE43-T5, (c, d) CCe, (e, f) Sol-gel, (g, h) amostra de CCe/Sol-gel97

Figura 41- Evolução com um tempo de imersão do módulo de impedância a 10 mHz em 0,1 Mol.L⁻¹ de NaCl do substrato não revestido, revestimento de conversão de cério (CCe), Figura 42 - Modelo físico para os diferentes sistemas de revestimento: (a) CCe, (b) Sol-gel e Figura 43 - Micrografias MEV e análises de EDS foram obtidas após o teste EIE do substrato não revestido (a-c), revestimento de conversão de cério (d-f) (CCE), revestimento de sol gelrid (g-i) Sol-gel e (j-l) duplo CCe/Sol-gel no substrato WE43. 105 Figura 44 - Mapas LEIE da superfície da liga WE43-T5 revestida com (a, c, e) Sol-gel e (b, d, f) CCE/Sol-gel revestimentos com defeito artificial, mostrando a evolução da corrosão em solução de 0,005 Mol.L⁻¹ de NaCl para tempos de imersão até 24h..... 107 Figura 45 - Curvas de taxa de PTF para amostras TL e LT a uma razão R de 0,1. a) testado em Figura 46 - A taxa de PTF correlacionada com micrografias e micrografias capturadas em diferentes posições ao longo do caminho da trinca para a amostra TL, testada em ambiente de ar. a) Taxa de PTF em função do comprimento da trinca, b) Região do início da trinca primária, c) Região do meio da trinca primária e d) Região do final da trinca primária...... 112 Figura 47 - A taxa de PTF correlacionada com micrografias e micrografias capturadas em diferentes posições ao longo do caminho da trinca para a amostra TL, testada em ambiente de ar de laboratório. a) Taxa de PTF em função do comprimento da trinca, b) Região do início da trinca primária, c) Região do meio da trinca primária e d) Região do final da trinca primária.

Figura 48 - Taxa de PTF correlacionada com micrografias e micrografias capturadas em diferentes posições ao longo do caminho de trinca para a amostra TL, testada em ambiente corrosivo. a) Taxa de PTF em função do comprimento da trinca, b) Região do início da trinca primária, c) Região do meio da trinca primária e d) Região do final da trinca primária. 114 Figura 49 - A taxa de PTF correlacionada com micrografias e micrografias capturadas em diferentes posições ao longo do caminho da trinca para a amostra LT, testada em ambiente corrosivo. a) Taxa de PTF em função do comprimento da trinca, b) Região do início da trinca primária, c) Região do meio da trinca para a amostra LT, testada em ambiente corrosivo. a) Taxa de PTF em função do comprimento da trinca, b) Região do início da trinca primária, c) Região do meio da trinca primária e d) Região do final da trinca primária. 115 Figura 50 - Mapa de figura de polo inverso obtido por EBSD da amostra LT, testada em ambiente de ar e b) representação do posicionamento do plano basal à superfície de fratura.

Figura 51 - Aparência macroscópica da superfície de fratura, a) ar e b) ambiente de cloreto.	
Figura 52 - Superfícies de fratura de amostras testadas no ar do laboratório. ΔK	
aproximadamente 3 MPa m ^{1/2} a) TL e b) direções LT, e ΔK aproximadamente 11 MPa m1/2	
c) TL e d) e (e) direções LT118	
Figura 53 - Superfícies de fratura de amostras testadas em ambiente corrosivo. ΔK de	
aproximadamente 5 MPa.m ^{1/2} a) direções TL e b) LT. ΔK de aproximadamente 8 MPa.m ^{1/2} c)	
direções TL e d) LT120	
Figura 54 - Análise química das partículas encontradas nas superfícies de fratura. a) amostras	
testadas em ar laboratorial e b) amostra testada em ambiente corrosivo121	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos elementos de liga	33
Tabela 2 - Classificação das ligas de Mg	33
Tabela 3 - Condição do tratamento térmico mecânico	34
Tabela 4 - Composição química da liga WE43 e Mg comercial puro a partir de medições	de
espectroscopia de fluorescência de raios-X (EFX)	55
Tabela 5 - Valor médio da massa inicial e final das amostras estudadas	62
Tabela 6 - Propriedades da liga de MgWE43C-T5	65
Tabela 7 - Valores dos diferentes tamanhos de grãos obtidos pelo software ImageJ	69
Tabela 8 - Taxa de corrosão referente ao ensaio de imersão para o Mg puro e a Liga WE4	3,
submetidas a diferentes intervalos de tempo	71
Tabela 9 - Resultados de ajuste dos dados EIE da liga WE43 e Mg puro usando os ECs	
propostos	81
Tabela 10 - Valores de rugosidade para as diferentes amostras medidas por AFM	91
Tabela 11 - Os parâmetros eletroquímicos foram extraídos das curvas de polarização	
potenciodinâmica com e sem os diferentes revestimentos após 1 he 24 h de imersão em 0,	,1
Mol.L ⁻¹ de NaCl	93
Tabela 12- Resultados do procedimento de ajuste dos diagramas EIE com o CEE da Figur	ra 41
para a liga WE43 sem revestimento e com os diferentes revestimentos	100
Tabela 13 - Parâmetros m e C da lei de Paris	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society Testing Materials
BSE	Elétrons retroespalhados
DRX	Difração de Rios-X
EBSD	Electron backscatter diffraction
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
NaCl	Cloreto de sódio
FeSi	Silicato de ferro
MgO	Óxido de Mg
CaO	Dolomita calcinada
HC	Hexagonal compacta
Mg (OH) ₂	Hidróxido de Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
PTF	Propagação de trinca por fadiga
ΔΚ	Fator de intensidade de tensão
da/dN	Taxa de propagação de trinca por fadiga
ΔKth	Tthreshold
Kc	Tenacidade à fratura
HNO3	Ácido Nítrico
TEOS	Tetraetoxissilano
GPTMS	Trimetoxisilano
CCe	Revestimento de conversão de cério
CCe/Sol-gel	Revestimentos aplicados sequencialmente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscópio óptico
OPS	Sílica coloidal
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
KPFM	Kelvin probe force microscopy
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
AFM	Atomic force microscopy
CrO ₃	Trióxido de Cromo
AgNO ₃	Nitrato de Prata
Ba (NO ₃)	Nitrato de Bário

Tx	Taxa de Corrosão
Δm	Perda de Massa
hom	Densidade do metal
As	Área
t	Tempo em horas
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
CE	Circuito equivalente
PCA	Potencial de circuito aberto
CEE	Circuito elétrico equivalente
СТ	Compact tension
Т	Transversal
L	Longitudinal
S	Торо
Re	Resistência do eletrólito
EFC	Elemento de fase constante
Rtc	Resistência de transferência de carga
L	Indutância
Ra	Rugosidade aritmética média
Rrms	Rugosidade quadrada média
FPI	Mapa de figura polar inversa
W	Largura do corpo de prova
ar	Tamanho de referência da trinca
C_{dl}	Capacidade da dupla camada elétrica
Icorr	Corrente de corrosão
Ecorr	Potencial de corrosão

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Mg	Magnésio
Fe	Ferro
GPa	Giga Pascal
kg	Quilogramas
kN	QuiloNewton
MPa	Mega Pascal
mV	Milivolt
0	Oxigênio
Si	Silício
μm	Mícrons
μΑ	Microampère
°C	Graus Celsius
Zn	Zinco
Zr	Zircônio
Y	Ítrio
Nd	Neodímio
Ce	Cério
Cr	Cromo
Ν	Newton
%	Porcentagem
Κ	Potássio
Н	Hidrogênio
С	Cerbono
Ca	Cálcio
La	lantânio
Pr	Praseodímio
Th	Tório
Sc	Escândio
Mn	Manganês
Pt	Platina
Na	Sódio

Cl	Cloro
Hz	Hertz
Nm	Nanômetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	
2 OBJETIVO GERAL	27
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 REVISÃO DA LITERATURA	
3.1 MAGNÉSIO	29
3.2 LIGAS DE MAGNÉSIO	31
3.3 LIGA DE MAGNÉSIO WE43 (MG-Y-ND-ZR)	35
3.4 CORROSÃO	37
3.5 CORROSÃO DA LIGA MAGNÉSIO WE43	
3.6 REVESTIMENTOS	42
3.7 PROPAGAÇÃO DE TRINCAS POR FADIGA (PTF) EM LIGAS DE MAGN	ÉSIO.45
3.8 LIGA DE MAGNÉSIO NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS	55
4.2 MÉTODOS	58
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscópio óptico (MO)	58
4.2.2 Difração de raios-X (DRX)	59
4.2.3 Microscopia de força Kelvin (KPFM, do inglês Kelvin Probe Force Micro	scopy)
	59
4.2.4 Ensaio de Imersão	59
4.2.5 Testes eletroquímicos	62
4.2.6 Ensaios de propagação de trinca por fadiga	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 CARACTERIZAÇÃO MACROESTRUTURAL	67
5.2 CORROSÃO	70
5.2.1 Teste de imersão	70
5.2.2 Testes eletroquímicos	75
5.2.3 Microscopia de força Kelvin (KPFM, do inglês Kelvin Probe Force Micro-	scopy)83

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS12	27
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS12	25
6. CONCLUSÕES	23
5.4.3 Análise fractográfica das superfícies de fratura11	17
5.4.2 Influencia da direção no crescimento de trinca11	11
5.4.1 Crescimento de Trinca por fadiga10	38
5.4 ENSAIO DE PROPAGAÇÃO DE TRINCA 10)8
5.3.2 Análise de resistência à corrosão dos revestimentos) 2
5.3.1 Caracterização morfológica e composicional dos revestimentos	85
OS DOIS REVESTIMENTOS APLICADOS SEQUENCIALMENTE	85
5.3 REVESTIMENTOS DE CONVERSÃO A BASE DE CÉRIO, HÍBRIDO SOL-GEL E	Ξ

1 INTRODUÇÃO

As ligas à base de Magnésio (Mg) são reconhecidas como metais leves para aplicações estruturais. Sua baixa densidade associada à alta resistência mecânica específica torna as ligas de Mg um metal ideal para aplicações automotivas e aeroespaciais, aplicações que a redução de peso é uma preocupação constante. Porém, sua aplicação em maior escala ainda é limitada devido principalmente a sua alta suscetibilidade à corrosão na maioria dos ambientes agressivos, principalmente após exposição ao ambiente salino. Ainda há carência de estudos com foco no desenvolvimento de novas ligas de Mg e na caracterização microestrutural e mecânica, fazendo com que os engenheiros de projetos optem por materiais mais convencionais. Portanto, estudos mais detalhados correlacionando suas características microestruturais, propriedades mecânicas, proteção e resistência à corrosão podem expandir as possibilidades de aplicação.

Estudos recentes comprovaram a efetividade da adição de elementos de terras raras e/ou metais alcalinos na melhoria da resistência a fluência, mecânica e corrosão das ligas de Mg. Entre as ligas já desenvolvidas, podemos destacar a liga WE43 (Mg-Y-Nd-Zr), que é considerada não inflamável, a qual exibe estabilidade das propriedades mecânicas em altas temperaturas (aproximadamente até 300 °C) e resistência à fluência e corrosão superior às ligas de Mg convencionais, como por exemplo a AZ (Mg-Al-Zn) e AM (Mg-Al-Mn) (LIU et al., 2019; SONG et al., 2020; TAN; RAMAKRISHNA, 2021; YIN et al., 2020).

A melhoria das propriedades da liga WE43 está diretamente relacionada à adição de elementos terras raras que, combinados com tratamentos térmicos, favorecem a formação de fases metaestáveis. Esses elementos de terras raras apresentam boa solubilidade em Mg em altas temperaturas, que é reduzida quando a temperatura diminui, possibilitando a precipitação e o endurecimento por envelhecimento da solução sólida supersaturada, formando assim as fases Mg₄₁Nd₅ e Mg₂₄Y₅. Essas fases metastáticas crescem ao longo dos limites dos grãos e dentro dos grãos, melhorando suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

A propensão do Mg e suas ligas de sofrer corrosão é um dos principais obstáculos para a maioria de suas aplicações, pois é esperado que as peças metálicas mantenham suas propriedades após longo tempo de exposição a condições ambientais. A resistência à corrosão das ligas de Mg pode ser melhorada através do emprego de revestimentos superficiais, evitando seu contato com o meio ambiente, e pela presença de alguns produtos químicos visando à inibição da corrosão.

A resistência à corrosão e longa vida em fadiga são propriedades críticas para peças estruturais na indústria aeronáutica, pois em serviço são submetidas a ambientes corrosivos, como atmosfera salina (nos aeroportos próximos a costa) e carregamentos cíclicos durante os voos. No entanto, apesar da excelente combinação de propriedades e potencial aplicação da liga WE43, poucos estudos se concentraram em examinar o comportamento da propagação de trincas por fadiga em um ambiente contendo atmosfera de cloreto de sódio.

Alguns trabalhos já foram realizados para entender o comportamento geral da corrosão da liga de Mg WE43. Todos esses estudos destacam a efetividade na melhoria da resistência à corrosão decorrente da adição dos elementos de terras raras. Porém, os estudos sobre a influência desses elementos na resistência ao fenômeno corrosão-fadiga e os meios de proteção são bastante limitados e contraditórios. Neste trabalho, a morfologia, composição e propriedades anticorrosivas de um sistema separado e combinado, filme de conversão à base de Cério (Ce) e um revestimento híbrido Sol-gel, foram estudadas a fim de prevenir a corrosão da liga WE43 em ambientes salinos. Além disso, este trabalho tem como objetivo descrever a relação entre a microestrutura e a taxa de propagação de trinca por fadiga em ambientes de ar e meio salino.

O presente projeto de doutorado buscou contribuir para um melhor entendimento da liga ultra-leve e não inflamável WE43, estando em linha com os procedimentos e descobertas mais avançadas nesta área de pesquisa. Com isso, espera-se maior respaldo na tendência da utilização dessa liga em componentes estruturais na indústria aeronáutica.

2 OBJETIVO GERAL

O projeto visa compreender os efeitos das adições de elementos de terras raras (Y e Nd) e Zr na resistência à corrosão e nos micromecanismos envolvidos na propagação de trincas por corrosão-fadiga na liga de Mg WE43, em meio salino. Além disso, obter e estudar as propriedades anticorrosivas em solução de cloreto de sódio dos revestimentos de conversão a base de Ce, revestimento híbrido Sol-gel e do revestimento de conversão com posterior revestimento Sol-gel na liga de Mg WE43, visando aplicação aeronáutica.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização da microestrutura da liga WE43 no estado como recebido;
- Avaliar a resistência à corrosão da liga WE43 em meio salino (NaCl 3,5% p/p), observando a influência da microestrutura nos micromecanismos de corrosão;
- Avaliar a resistência a corrosão e a eficiência de proteção da liga WE43 revestida com o recobrimento por conversão e recobrimento por método Sol-gel;
- Avaliar os micromecanismos envolvidos na propagação de trincas das amostras submetidas a ensaios de propagação de trinca por fadiga na liga WE43 em ar laboratorial e meio salino (NaCl 3,5% p/p);
- Inspeção fratográfica das superfícies após ensaios de fadiga e corrosão.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 MAGNÉSIO

O nome do magnésio (Mg) provém de Magnésia, nome da antiga cidade da Ásia Menor. Em 1755 o químico Joseph Black caracterizou-o como elemento químico. Em 1808 o químico Sir Humphrey Davy conseguiu isolar o Mg (através da evaporação do mercúrio de um amálgama de Mg obtido pela eletrólise de uma mistura de magnésia e óxido de mercúrio), sendo em 1831 obtido no seu estado puro (forma utilizável) por Bussy e Liebig (TAN; RAMAKRISHNA, 2021).

O Mg é o oitavo elemento mais abundante na natureza, constituindo aproximadamente 2,5% da crosta terrestre. Ele pertence ao grupo de metais alcalinos-terrosos (segundo grupo da tabela periódica). No entanto, ele não é encontrado na sua forma elementar, mas em combinações químicas, tais como óxido ou em forma de minério. Dentre os mais importantes, podemos citar: magnesita (carbonato de magnésio, MgCO₃, com 27% de Mg), dolomita (um composto de Mg e carbonatos de cálcio, MgCO₃-CaCO₃, com 13% de Mg) e carnalita (KCl-MgC₁₂₋₆H₂O, com 8% de Mg) (KIM et al., 2019).

A produção mundial de Mg sofreu grandes modificações nos últimos 15 anos, com EUA e Canadá dominando a produção de Mg durante a década de 90. No entanto, desde o final dos anos 90, com a revolução industrial na China, o país se tornou o principal produtor de Mg (MATHAUDHU et al., 2014). O Brasil felizmente permanece como um dos principais países do mundo que dispõe de um produtor nacional de Mg competitivo sem depender de importações da China.

O principal processo de obtenção de Mg puro é através da eletrólise de cloreto de Mg fundido ou de salmouras ricas em sais de Mg. Existe também a possibilidade de se obter este elemento com base na redução térmica do óxido de Mg (MgO) ou da dolomita calcinada (CaO) na presença de silicato de ferro (FeSi) (KAINER et al., 2011).

A energia necessária para a obtenção do Mg puro é superior à necessária para a obtenção de outros metais comparáveis, quando calculada em função da massa obtida. Contudo, levando em consideração a baixa densidade do Mg, 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 o zinco (WULANDARI, 2010).

Em relação ao seu maior concorrente, o alumínio, o Mg apresenta algumas desvantagens em termos de propriedades mecânicas, como é o caso do módulo elástico. Contudo, onde a massa prevalece na seleção do material, o Mg é o mais eficiente dos metais, quando comparado com o alumínio e ferro Figura 1), o que despertou muito interesse dos pesquisadores em desenvolver projetos nessa área, principalmente automobilística e aeroespacial. Dentro desse contexto, ainda, a alta demanda por materiais à base de Mg traz outros benefícios, tais quais: fácil usinabilidade, boa resistência mecânica e elevado potencial de reciclagem. O Mg pode ser usado em escala industrial, dependendo somente de aplicações economicamente justificáveis, visto que as suas reservas naturais podem ser consideradas como quase inesgotáveis (KULEKCI, 2008).



Figura 1 - Comparação de propriedades estruturais básicas de Mg com Al e Fe.

A deformação do Mg é diretamente influenciada pela anisotropia de sua estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), a qual limita a ativação simultânea dos sistemas de deslizamento. Estes sistemas são produzidos pelos planos com maior densidade atômica e as direções mais compactas nele contidas, de modo que não apresenta ductilidade quando trabalhado em temperatura ambiente, como a maior parte dos metais com essa estrutura HC (HUANG et al., 2018, YOU et al., 2017; JAHEDI; MCWILLIAMS; KNEZEVIC, 2018).

A Figura 2 ilustra os principais planos e sistemas de deslizamento da estrutura HC. O plano basal ($0\ 0\ 0\ 1$) é o único plano com alta densidade atômica na estrutura HC e tem a direção < 1 -1 2 0 > como a mais compacta. Em função disso, o deslizamento no Mg em temperatura ambiente vai ocorrer preferencialmente no plano basal e com menor intensidade

Fonte: Adaptado de KULEKCI, 2008.
nos sistemas de deslizamento prismático (10 - 10) < 11 - 20 > e piramidal (10 - 11) < 1 - 120 > (ADAMS, 2018).



Figura 2 - Principais sistemas de deslizamento da célula unitária hexagonal compacta.

Fonte: SILVA, 2016.

3.2 LIGAS DE MAGNÉSIO

As aplicações do Mg comercialmente puro (teor de Mg igual ou superior a 98,89 %) são muito limitadas. O Mg puro não pode ser usado como material estrutural, devido ao seu baixo módulo elástico (em compressão e tração), baixa resistência mecânica (dureza, tração e fluência), baixa trabalhabilidade a frio, alta reatividade química e a sua baixa resistência à corrosão em comparação com os metais utilizados. Portanto o Mg deve ser ligado a outros materiais, que possibilitam a formação de mecanismos de endurecimento para aumento da resistência (ESMAILY et al., 2017). A Figura 3 exemplifica as principais famílias de ligas de Mg e suas principais características mecânicas (BLAWERT; HORT; KAINER, 2004).



Figura 3 - Famílias de ligas de Mg, seus processos produtivos e suas principais características mecânicas.

Fonte: Adaptado de BLAWERT, 2004.

As ligas de Mg têm propriedades convenientes se comparada a outros metais, como baixa densidade, alta resistência específica, boa propriedade de fusão, excelente usinabilidade e boa soldabilidade. Portanto, essas ligas são amplamente utilizadas nas indústrias automotiva, aeronáutica e aeroespacial, e o interesse em expandir sua aplicação é um dos grandes desafios dos pesquisadores nos últimos anos (CHANG et al., 2007).

Outra característica interessante nas ligas de Mg é sua excelente capacidade de amortecimento, se comparada a outros metais (CUI et al., 2015). A capacidade de amortecimento pode ser uma propriedade interessante na seleção de materiais para aplicação na indústria aeronáutica, uma vez que a capacidade de alto amortecimento reduz as vibrações causadas pela deformação plástica e elástica.

Para realizar a nomenclatura das ligas de Mg, pode-se utilizar a norma da ASTM (American Society of Testing of Materials). Nesta norma, as ligas de Mg são designadas em quatro partes. A primeira parte é composta por duas letras, as quais determinam os elementos de liga presentes (Tabela 1).

A: Alumínio	B: Bismuto	C: Cobre	D: Cádmio	E: Terras raras			
F: Ferro	G: Magnésio	H: Tório	K: Zircônio	L: Lítio			
M: Manganês	N: Níquel	P: Chumbo	Q: Prata	R: Cromo			
S: Silício	T: Estanho	W: Ítrio	Y: Antimônio	Z: Zinco			
E_{1} + E_{2} + E_{2	0						

Tabela 1 - Classificação dos elementos de liga.

Fonte: ASTM B951 – 11, 2018.

A segunda parte representa as porcentagens dos dois principais elementos presentes na liga, sendo composta por dois algarismos.

A terceira parte (Tabela 2) consiste em uma letra sequencial que indica a variação do tipo de liga primeiramente descrito, ressaltando a ordem de registro da liga na ASTM, seu grau de pureza e sua resistência à corrosão.

Tabela 2 - Classificação das ligas de Mg.

5	8
А	Primeira liga registrada na ASTM
В	Segunda liga registrada na ASTM
С	Terceira liga registrada na ASTM
D	Liga de alta pureza
Е	Liga de alta resistência a corrosão
X1	Liga não registrada na ASTM

Fonte: ASTM B951 – 11, 2018.

Finalmente, a quarta parte desta classificação identifica o tipo de tratamento térmico ou mecânico à qual a liga foi submetida (Tabela 3).

abeia 5 - Collulção do	tratamento termico mecaneo.							
F	Não tratado							
0	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							
Τ7	Tratamento térmico de solubilização, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente							
Eanta: ASTM D051	11 2018							

Tabela 3 - Condição do tratamento térmico mecânico.

Fonte: ASTM B951 – 11, 2018.

Os tratamentos térmicos T4, T5 e T6 são comumente usados para as ligas de Mg. A composição química, geometria da peça e a microestrutura desejada são parâmetros muito importantes para determinar à escolha da temperatura e do tempo de estágio desses tratamentos. A definição destes parâmetros é feita considerando dados experimentais, tendo sempre em consideração o aspecto financeiro.

O tratamento térmico T4, solubilização seguido de envelhecimento natural (à temperatura ambiente) até uma condição substancialmente estável. Este tratamento proporciona o aumento da resistência à tração e da ductilidade, porém, diminui a dureza e a tensão de escoamento das ligas de Mg.

O tratamento térmico T5, envelhecimento artificial (feita em forno) após um processo de fabricação de resfriamento rápido em temperatura elevada, forma-se os precipitados com tamanho suficiente para manter-se coerente com a matriz e restringindo-se o movimento das discordâncias que são responsáveis pelo aumento da dureza, tensão de escoamento e estabilidade dimensional das ligas de Mg.

O Tratamento térmico T6, tratamento térmico T4 seguido de T5. Este tratamento proporciona o aumento da dureza e da tensão de escoamento, porém, diminui ductilidade das ligas de Mg.

Os elementos mais utilizados em ligas de Mg comerciais são o alumínio, berílio, lítio, zinco e lantanídeos, entre outros. A principal característica destas ligas é a sua baixa densidade. As principais ligas comerciais de Mg são dos tipos AZ (Mg-Al-Zn) e AM (Mg-Al-Mn), cujas propriedades mecânicas e comportamento corrosivo estão bem estabelecidos. Elas sofrem de uma insatisfatória resistência à fluência a temperaturas acima de 125°C, além de apresentar propriedades inferiores às das ligas de Al, tais como: resistência mecânica e à corrosão, além

da flamabilidade. Devido a estas limitações técnicas, algumas aplicações estruturais sempre representaram um grande desafio para o uso de componentes produzidos em Mg (KULEKCI, 2008; KUMAR et al., 2015).

A maior desvantagem apresentada pelo Mg e pelas suas ligas reside na fraca resistência à corrosão. Como todos os metais facilmente oxidáveis, a sua estabilidade só pode ser alcançada por meio de proteção adequada da superfície. O Mg e suas ligas não formam uma película natural de óxido que proteja o metal. As ligas de Mg escurecem quando expostas ao ar, pela formação de uma camada de hidróxido de Mg ou de carbonato de Mg, a qual não impede a continuação do ataque (MO et al., 2018). O Mg quando em contato com uma fonte de ignição e exposto ao ar, entra em combustão originando uma forte chama branca e pode inflama mesmo na ausência de oxigênio, pois reage com o nitrogênio do ar formando nitreto de Mg (Mg₃N₂) .Por isso, materiais com matriz de Mg possuem limitações quanto ao uso em altas temperaturas (WENDT et al., 2005).

Estudos recentes comprovaram que os problemas encontrados nas ligas de Mg mais convencionais podem ser supridos com a adição de elementos de terras raras isolados, "mishmetals" (mistura de elementos de transição interna - TR) e/ou metais alcalinos e alcalino terrosos, pois a presença desses elementos melhora a resistência mecânica e à corrosão das ligas de Mg (CZERWINSKI, 2014; WENDT et al., 2005).

Visando melhorar as propriedades mecânicas, principalmente do Mg, a adição de elementos de terras raras individualmente ou na forma de mistura (mishmetals) nas ligas de Mg se tornou algo recorrente nos últimos anos. Dentre os elementos mais usados estão: cério (Ce), lantânio (La), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), tório (Th), ítrio (Y) e escândio (Sc). A adição destes elementos resulta no aumento da resistência mecânica em altas temperaturas, reduz o intervalo de solidificação da liga, diminui a ocorrência de trincas em soldas e aperfeiçoa as propriedades de fundição (MORDIKE, 2002; XIE et al., 2020).

3.3 LIGA DE MAGNÉSIO WE43 (MG-Y-ND-ZR)

No final dos anos 90 e início dos anos 2000, novas famílias de ligas especiais de Mg resistentes a fluência foram desenvolvidas pela indústria do Mg. Basicamente estas novas ligas limitam o teor de alumínio em no máximo 6% e contam com adição de elementos de liga minoritários como terras raras, cálcio, silício e estrôncio, formando compostos intermetálicos, que depositados nos contornos de grãos da matriz de Mg, aumentam a resistência à fluência destas ligas (BLAWERT; HORT; KAINER, 2004).

Entre as ligas desenvolvidas pode-se destacar a liga de Mg WE43 (Mg-Y-Nd-Zr), não inflamável, que exibe estabilidade das propriedades mecânicas, resistência à fluência e corrosão superior a liga AZ e AM. A liga vem sendo estudada e utilizada na indústria aeronáutica (JIANG et al., 2017; MORDIKE, 2002).

A liga de Mg WE43 é um material de alta resistência com boas propriedades mecânicas globais. A liga oferece uma excelente solução de engenharia quando a redução de peso é necessária. Pode ser usada em temperaturas ambiente e elevadas de até 300 °C. A Figura 4 apresenta algumas das principais aplicações da liga de Mg WE43 na indústria aeronáutica.

Figura 4 - Caixa de engrenagens para helicópteros MD500 e MD 600, b) Algumas peças da carcaça de transmissão principal do helicóptero Sikorsky S-92 de uso civil e militar, c) Bell Agusta 609, que possui alguns componentes feitos com WE43 d) alguns componentes do Pratt & Whitney.



Fonte: Magnesium Elektron.

Os elementos de terras raras (Ítrio e Neodímio) presentes na liga WE43 quando aquecidos oxidam, formando camadas de óxido (Nd₂O₃ e Y₂O₃), fornecendo proteção suficiente contra a iniciação e propagação de chama. Os elementos de terras raras exibem uma boa solubilidade em Mg a altas temperaturas, o que decresce com a diminuição da temperatura, de

modo que o endurecimento por precipitação se torna possível através da precipitação da solução supersaturada, formando assim as fases intermetálicas (Mg-Nd e Mg-Y em equilíbrio com a solução sólida de Mg). Essas fases metaestáveis são formadas ao longo dos contornos e interior dos grãos melhorando as propriedades da liga (WANG et al., 2013; ZUCCHI et al., 2006).

As ligas de Mg com adição de Y e Nd precipitam da solução sólida de acordo com a sequência das fases $\beta'' \rightarrow \beta'$: ambas derivam do agrupamento dos átomos ordenado na rede hexagonal de Mg. Desenvolvidos nos primeiros estágios da precipitação em uma temperatura de 150 a 200 °C, a fase β'' são metaestável e totalmente coerente com a matriz, (NEUBERT et al., 2007) identifica essa fase com uma estrutura do tipo DO19 (leva a uma célula hexagonal dupla) ordenada que é responsável pela formação da fase β' desenvolvida durante o envelhecimento em uma temperatura de 200 a 250 °C, essa fase também é metaestável e consistente de um estrutura ortorrômbica centrada na base bco- β' .

A adição de zircônio colabora para o refinamento do grão, pois a proximidade do parâmetro de rede do Zr com Mg permite que precipitados ricos em zircônio sejam formados durante a solidificação, pois formam pontos para nucleação heterogênea (GANDEL et al., 2014).

3.4 CORROSÃO

Existem várias definições de corrosão que são mais ou menos abrangentes. As principais incluem as seguintes definições:

Segundo a norma ASTM G193-20, a corrosão é deterioração de um material, geralmente um metal, que resulta de uma reação química ou eletroquímica com o meio envolvente.

Segundo a norma ISO 8044:2020, a corrosão é a interação físico-química entre um metal e o seu meio envolvente que origina alterações nas propriedades do metal, e que pode conduzir a uma deterioração significativa da função do metal, do meio ou do sistema técnico de que fazem parte.

Segundo Stratmann e colaboradores (2003), a corrosão de metais é causada pela reação eletroquímica entre o metal (ou liga) e uma solução que envolve a oxidação de átomos do metal para formar espécies iônicas com maior estado de oxidação, através da liberação de elétrons.

O termo "corrosão" pode ser definido como a reação interfacial irreversível de um material (metal, cerâmica, polímero) com os outros elementos do seu ambiente que resulta na degradação do material ou na dissolução no material. Quando isto ocorre, constantemente, mas não necessariamente, a corrosão resulta em efeitos prejudiciais as propriedades do material (TRASATTI, 1989).

Dependendo do meio corrosivo no qual o material se encontra, podemos classificar os tipos de corrosão como: eletroquímica, corrosão química e corrosão eletrolítica.

A corrosão eletroquímica é mais frequente na natureza, e acontece necessariamente em meio aquoso. Ocorre normalmente à temperatura ambiente, formando uma pilha ou célula de corrosão, com circulação de elétrons na superfície metálica. Nesse processo, o material também pode reagir com elementos não metálicos, como óxido de carbono, enxofre e oxigênio (STRATMANN, 2003).

A corrosão química ocorre em altas temperaturas e em ambientes não aquosos, não sendo comum a ocorrência na natureza. O material metálico entra em contato com um agente químico, o qual provocará a oxidação da liga, sem a passagem de elétrons de uma superfície para outra (GENTIL, 2007).

A corrosão eletrolítica ocorre quando há uma fuga de corrente proveniente de deficiências de isolamentos ou aterramentos. Pode ser considerado também um processo de corrosão eletroquímica (GENTIL, 2007).

Quase sempre, a corrosão metálica está associada à exposição do metal num meio no qual existe a presença de moléculas de água, juntamente com o gás oxigênio ou íons de hidrogênio (GENTIL, 2007). Assim, pode-se ter corrosão segundo:

- uniforme: a corrosão ocorre em toda a extensão da superfície;
- > por placas: formam-se placas com escavações;
- alveolar: produz sulcos de escavações semelhantes a alvéolos (tem fundo arredondado e são rasos);
- puntiforme: ocorre a formação de pontos profundos (pites);
- > intergranular: ocorre entre grãos, na região dos contornos de grão;
- intragranular: a corrosão ocorre nos grãos;
- filiforme: a corrosão ocorre na forma de finos filamentos;
- esfoliação: a corrosão ocorre em diferentes camadas.

Para determinar as propriedades de determinados materiais, são realizados diferentes ensaios, utilizando diferentes meios (RAMANATHAN, 2007). Ensaios de corrosão podem ser realizados por várias razões:

- para determinar se um metal (ou liga) é de certa qualidade como um procedimento de inspeção da produção;
- para comparar o comportamento de diferentes metais em um meio específico como o propósito de selecionar o metal mais apropriado;
- > para avaliar o comportamento de um novo metal ou liga em um dado meio;
- para determinar o meio no qual um metal ou liga pode ser satisfatoriamente usado;
- > para investigar métodos de proteção de corrosão em um meio agressivo;
- para determinar os efeitos de metais ou ligas sobre as características de um meio, por exemplo: contaminação de latas de alimentos por produtos de corrosão do material recipiente;
- > para estudar a química e o mecanismo de corrosão.

Para efeitos de estudos dos processos corrosivos quando se diz respeito em relação à velocidade da corrosão, devem levar em conta a velocidade média de corrosão para estimar o tempo de vida útil de um material e a velocidade instantânea de corrosão para verificar a necessidade de aumentar ou diminuir a concentração de inibidores num dado momento.

Fatores que influenciam na velocidade de corrosão só excepcionalmente possuem valor constante, daí o conhecimento de um valor isolado da mesma não ser muito significativo e se preferir usar as curvas de corrosão. São vários os fatores que podem influenciar a velocidade de corrosão. Entre eles destacam-se: o efeito do oxigênio dissolvido, efeito do PH, efeito da temperatura e efeito de sais dissolvidos (GENTIL, 2007).

3.5 CORROSÃO DA LIGA MAGNÉSIO WE43

A corrosão em matérias metálicas é a transformação de um material ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia. Quase sempre, a corrosão metálica está associada à exposição do metal num meio no qual existe a presença de moléculas de água, juntamente com o gás oxigênio ou íons de hidrogênio.

A maioria dos metais formam um filme fino, estável termodinamicamente, em suas superfícies que tentam protegê-los do processo de corrosão. A liga de alumínio forma uma camada de Al₂O₃, ferro (Fe₂O₃), titânio (TiO₂), Mg (Mg (OH)₂). Todavia, esses filmes finos não são capazes de protegê-lo quando os materiais estão em contato com certos meios agressivos.

Os produtos eventualmente formados na superfície do Mg e suas ligas são compostos principalmente de hidróxido de Mg (Mg (OH)₂), sendo porosos, não aderentes e friáveis, permitindo o fácil ingresso de espécies corrosivas como os cloretos e a rápida saída de Mg²⁺ (MALTSEVA et al., 2019; NORDLIEN et al., 1997). Os produtos da reação posterior de Mg²⁺ têm pouca resistência em soluções contendo cloreto e são sensíveis à presença de impurezas como Ferro e Níquel comumente encontrados em ligas de Mg (ESMAILY et al., 2017).

As fases intermetálicas formadas pela adição de elementos de terras raras ajudam na formação de um filme de produto de corrosão mais espesso na superfície da liga, sendo mais compactos, aderentes e isolantes, constituindo uma barreira física entre a liga e o meio ambiente, diminuindo a velocidade da reação e melhorando a resistência a corrosão em comparação com o Mg puro e as ligas mais usuais de Mg (ESMAILY et al., 2017).

A corrosão eletroquímica é um dos principais obstáculos para o uso de peças de Mg, principalmente se for usado em componentes externos e em contato direto com outros materiais (metais estruturais de engenharia) que podem criar uma ação galvânica (corrosão macrogalvânica). Isso ocorre porque o Mg é o metal mais ativo na série galvânica (ou seja, tem o potencial eletroquímico mais negativo), e uma peça produzida de uma liga de Mg é sempre o ânodo ativo se estiver em contato com outros metais.

A corrosão galvânica nas ligas de Mg pode ocorrer também internamente (corrosão microgalvânica) decorrente da interação dos elementos de liga (segundas fases ou impurezas) e a matriz de Mg. Isso pode causar danos por pites, sendo de difícil detecção, pois surgem muitas das vezes em áreas de difícil visibilidade.

A maioria dos estudos utilizando a técnica de microscopia de força Kelvin (KPFM, do inglês *Kelvin Probe Force Microscopy*) relatam que os intermetálicos contendo elementos (Y, Nd ou Zr) foram sempre catódicos em comparação com a matriz de Mg, porém, alguns estudos revelaram o papel anódico desses intermetálicos (BAHMANI; ARTHANARI; SHIN, 2020; COY et al., 2010).

Coy e colaboradores (2010) relataram que todas as fases da liga WE43 apresentaram diferenças de potencial volta positivas em relação à matriz, indicando comportamento catódico, e nenhuma evidência de ataque de corrosão galvânica foi observada. Liu et al. (2016), em

contraste, discutiram o papel anódico das segundas fases e um valor muito próximo à potencial volta entre a matriz de Mg e a segunda fase na liga EW75; as segundas fases em EW75 são mais ativas do que a matriz de Mg, sendo preferencialmente dissolvidas ao longo do estágio inicial de corrosão.

Na sequência, são descritos resumidamente os principais estudos neste tema, corrosão da liga WE43 e reportados os principais achados dos mesmos.

Leleu e colaboradores (2018)) estudaram a estabilidade do filme de óxidos / hidróxidos formados na liga WE43 e Mg puro, eles constataram que a camada de produto de corrosão foi mais fina e protetora para a liga Mg WE43 do que para o Mg puro em solução de NaCl 0,2M, devido à incorporação dos elementos de liga. Uma descrição esquemática da camada de óxidos/hidróxidos é mostrada na Figura 5.

Figura 5 - Ilustração esquemática da seção transversal dos filmes de óxidos/hidróxidos formados nas superfícies do Mg puro e na liga Mg WE43.



Fonte: Adaptado de LELEU, 2018.

Przondziono e colaboradores (2013) constataram que com o aumento da concentração de cloreto na solução (0,01 - 2 M NaCl), os pites apresentaram quantidade e profundidade cada vez maiores na liga WE43, assim, a liga está sujeita a corrosão por pite.

Ninlachart e colaboradores (2017) avaliaram o comportamento "passivo" da liga WE43 em soluções alcalinas diluídas contendo diferentes concentrações de cloreto. A resistência à corrosão da liga WE43 foi melhor na condição tratada termicamente (T5) em comparação com outras condições, e a camada protetora foi composta de fases de MgO, Mg(OH)₂ e óxido de terras raras.

Chu e Marquis (2015) constataram que o tratamento de envelhecimento diminuiu a taxa de corrosão da liga WE43 em solução de 3,5% NaCl em peso saturada com Mg(OH)₂. O tratamento térmico forneceu precipitados intermetálicos com tamanhos nanométricos e submicrométricos dispersas na matriz de Mg, sendo benéficos para formar uma película

contínua de produtos de corrosão. Esses precipitados também podem atuar como barreiras físicas para impedir a propagação da corrosão.

Rzychon, Michalska e Kielbus (2007) investigaram as taxas de corrosão das ligas WE43, WE54 e Elektron 21, após sete dias de imersão em 3,5% NaCl. Verificou-se que a taxa de corrosão da liga WE43 permaneceu quase inalterada com o aumento do tempo de imersão e apresentou menor valor, como observado na Figura 6.

Figura 6 - Taxas de corrosão das ligas WE54, WE43 e Elektron 21 durante o teste de imersão em NaCl 3,5%.



Fonte: Adaptado de RZYCHOŃ, 2007.

3.6 REVESTIMENTOS

A resistência à corrosão das ligas de Mg pode ser melhorada através de revestimentos de superfície que reduzem a área de superfície ativa e evitam o contato do material com o ambiente. A boa resistência à corrosão pode ser atribuída ao efeito de obstáculo proporcionado pelos revestimentos. O revestimento atua como uma camada barreira, impedindo que íons agressivos iniciem um processo de corrosão localizado. Entretanto, a redução da área eletroativa é uma sinergia tanto do efeito barreira, quanto das partículas de segunda fase que compõem o material. Muitas vezes, pode haver o deslocamento de uma dessas partículas que acaba selando uma dessas regiões (SAJI, 2019).

Esforços consideráveis têm sido feitos nos últimos anos para a substituição de prétratamentos e revestimentos tóxicos e altamente cancerígenos que têm sido tradicionalmente usados para aumentar a resistência à corrosão do Mg e suas ligas, como os revestimentos de conversão a base de Cr (WANG; BIERWAGEN, 2009; YIN et al., 2020).

Dentre os processos de tratamento de superfície desenvolvidos, revestimentos de conversão à base de Ce que produzem boa resistência à corrosão e têm a capacidade de autocura foram investigados para ligas de Mg (SAJI, 2019). No entanto, a maioria dos revestimentos de conversão exibe morfologia de superfície rugosa, o que reduz a resistência à corrosão dos revestimentos, por esta razão este tipo de revestimento é usado como suporte de base para revestimentos de topo, como tintas e revestimentos orgânicos (SAJI, 2019).

Rudd, Breslin e Mansfeld (2000) relataram que o revestimento de conversão produzido por imersão em solução de Ce aumentou a resistência a corrosão do Mg puro e da liga WE43, ensaiadas em uma solução de tampão de borato (pH 8,5). No entanto, os revestimentos se deterioraram com o tempo prolongado de imersão nesta solução.

Castano e colaboradores (2019) mostraram que os revestimentos de conversão à base de cério aumentaram a resistência à corrosão das ligas de Mg AZ91D e AZ31B em comparação com amostras não revestidas em solução de NaCl e (NH₄) ₂SO₄, como observado na Figura 7.



Figura 7 - Comparação das taxas de corrosão medidas com dois eletrólitos diferentes.

Fonte: Adaptado de CASTANO, 2007.

No presente estudo, é proposta a utilização de um filme híbrido Sol-gel aplicado na superfície da liga WE43 Mg, com e sem revestimento de conversão a base de Ce. O revestimento é composto por um precursor inorgânico (tetraetoxissilano) e orgânico ((3-glicidoxipropil) trimetoxissilano (GPTMS)) misturados. Como o revestimento final apresenta características tanto orgânicas (3-glicidoxipropil) quanto inorgânicas (rede (Si-O-Si)) é usualmente denominado na literatura como revestimento híbrido. Esses sistemas de revestimentos oferecem vantagens importantes, como boa adesão das superfícies do substrato por ligação química, boa adesão entre o substrato e a tinta orgânica, custo-benefício, baixo impacto ambiental de ciclo de vida e procedimentos de aplicação simples, que podem ser facilmente adaptados pela indústria (LI, 2013; WANG; BIERWAGEN, 2009).

Na estrutura do revestimento híbrido Sol-gel, a hidrólise completa do precursor inorgânico resulta em um átomo de Si ligado a quatro hidroxilo (silanol), enquanto a hidrólise completa do precursor orgânico resulta no átomo de Si central ligado a três hidroxilo (grupos silanol) e ao grupo glicidoxipropilo (não hidrolisado), introduzindo assim uma molécula orgânica na estrutura do revestimento (WANG; BIERWAGEN, 2009).

Os precursores hidrolisados proporcionam adesão ao substrato metálico e alta resistência à corrosão, esta última devido à reticulação dos grupos silanol, obtida por meio da reação de condensação durante a etapa de cura e formando a rede Si-O-Si. No entanto, sua natureza inorgânica intrínseca introduz defeitos na estrutura do revestimento (é frágil) e a temperatura de cura para reticulação é muito alta para ser usada com ligas de Mg. No entanto, esses inconvenientes são contornados pela introdução do precursor orgânico, que, além de aumentar a flexibilidade, diminuindo a suscetibilidade a trincas, reduz a temperatura de cura, fixando-a abaixo de 150 °C (ASHASSI-SORKHABI et al., 2019; DURÁN et al., 2021; MAURICIO et al., 2020).

Lamaka et al. (2018) observaram que o revestimento Sol-gel contendo tris (*trimetilsilil*) fosfato conferiu boa proteção contra corrosão para a liga AZ31B em solução de 0,05 M de NaCl devido à sua interação química com o substrato de Mg.

Murillo-Gutiérrez e colaboradores (2013) relataram que o filme híbrido Sol-gel conferiu boa proteção contra corrosão para a liga Elektron21 em solução de 0,05 M de NaCl e a adição de uma camada intermediária de conversão a base fosfato aumentou a resistência à corrosão da liga, em comparação com o revestimento Sol-gel único (Figura 8). A camada intermediária de fosfato também melhorou a resistência à corrosão da liga AZ31B. Segundo Khramov (2006) esta melhoria na redução da corrosão pode ser explicada pela ligação química dos grupos fosfonato à superfície do metal, resultando na estabilidade hidrolítica aprimorada das ligações P–O–Mg formadas.

Figura 8: Imagem por MEV da liga de magnésio El21 revestida com camada de conversão e filme Sol-gel. (a) Vista superior do revestimento; (b) vista em corte transversal.



Fonte: Adaptado de Murillo-Gutiérrez, 2013.

NEZAMDOUST e SEIFZADEH (2017) observaram que o revestimento de conversão a base de cério-vanádio forneceu proteção mínima contra a corrosão, enquanto o Sol-gel aplicado subsequentemente melhorou significativamente a resistência à corrosão da liga AM60B. O filme Sol-gel forneceu proteção contra a corrosão, selando rachaduras no revestimento de conversão a base de cério-vanádio e agindo como uma barreira física para impedir a propagação da corrosão.

3.7 PROPAGAÇÃO DE TRINCAS POR FADIGA (PTF) EM LIGAS DE MAGNÉSIO

Fadiga é o processo progressivo, localizado e permanente de falha em um material sujeito a carregamento cíclico. O mecanismo pelo qual a fadiga se propaga em uma estrutura é conhecida como propagação de trinca. Para haver iniciação e propagação da trinca, é necessário que o componente esteja simultaneamente sujeito a tensão cíclica, tensão trativa e deformação plástica.

Predominantemente, a fratura por fadiga inicia-se com uma descontinuidade no material (microtrinca) que, sob a aplicação de cargas repetidas, tende a crescer. Assim, à medida que a trinca aumenta de tamanho a tensão na frente da trinca aumenta até o atendimento de uma tensão crítica, levando assim à fratura do componente. Sendo assim, para que ocorra fadiga é

necessário que uma trinca seja nucleada em determinada região do componente, e que essa se propague, conduzindo a uma ruptura do material.

Os dados de propagação da trinca são obtidos monitorando o seu tamanho durante o ensaio e traçando a curva da taxa de propagação de trinca por fadiga (PTF) (da/dN), em função da variação do fator de intensidade de tensão aplicado (ΔK). A Figura 9 apresenta a forma geral da curva log da/dN versus log ΔK , que ilustra o comportamento típico do crescimento de trincas por fadiga em metais. A curva sigmoidal contém três regiões distintas, de acordo com os mecanismos de propagação da trinca e as fontes de influência presentes (JONES; SINGH RAMAN; MCMILLAN, 2018; ZERBST; MADIA, 2018).

Figura 9 - Curva da/dN em função da variação da intensidade de tensão, mostrando os estágios do fenômeno de fadiga (MIRANDA; SOUZA, 2018).



Fonte: Miranda; Souza, 2018.

Região I, os valores de da/dN dependem de ΔK de modo que a taxa de propagação da trinca é muito baixa existindo um valor de ΔK para o qual abaixo deste a trinca apresenta velocidade de propagação desprezível, valor este denominado o ΔK limiar de fadiga ou ΔKth (*threshold*). O crescimento de trinca, quando o tamanho da zona plástica na ponta da trinca é próximo ou menor do que o tamanho do grão, com uma baixa taxa de

crescimento, com altos níveis de fechamento de trinca e depende muito das características microestruturais. Essa região corresponde à nucleação da trinca por deformação plástica localizada e a sua propagação inicial, uma ou mais microtrincas começam a se propagar a partir da superfície a aproximadamente 45° do eixo de carregamento, a microtrinca então cresce, encontrando os contornos de grãos. Região II, caracterizada pelo crescimento estável da trinca num plano perpendicular à direção da tensão principal de tração, nesse estágio. A ponta da trinca gera grande concentração de tensão, causando deformação plástica local à frente da trinca. Sob condições de carregamentos constantes, essa zona de deformação plástica cresce com o aumento da trinca, até o momento em que atinge o tamanho crítico para propagação instável. Pode corresponder a maior área da superfície de fratura, porém, não necessariamente corresponde a maior parte do número total de ciclos necessários para a falha do material. O mecanismo mais aceito para sua formação consiste em sucessivos arredondamentos e embotamento na ponta da trinca.

Região III, observa um aumento claro da velocidade de propagação da trinca em função do ΔK aplicado, que ocorre quando a trinca atinge o tamanho crítico necessário para sua propagação instável. Nessa região da curva K_{max} se aproxima cada vez mais do limite de tenacidade à fratura do material K_C. Em materiais frágeis, quando K_{max} atinge K_C ocorrerá a fratura final do material, uma vez que a seção transversal resistente do componente não mais suporta a carga aplicada.

O processo de falha por fadiga ocorre por nucleação de uma ou mais microtrincas, a propagação destas nos planos de alta tensão de trativa e a fratura final. O mecanismo mais aceito para sua formação consiste em sucessivos arredondamentos e embotamento na ponta da trinca (LEVKOVITCH; SIEVERT; SVENDSEN, 2005), como mostra a Figura 10.

Figura 10 - (a) Sob carga nula a trinca está fechada, (b) Com o aumento da carga trativa, ocorre a formação de entalhes duplos na ponta da trinca, nos planos de máxima tensão cisalhante (±45°). (c) na máxima carga trativa, ocorre o arredondamento completo na ponta da trinca. (d) com o decréscimo do carregamento, ocorre a restituição elástica da deformação e o dobramento da ponta da trinca pela impossibilidade da restituição da deformação plástica, deixando-a novamente aguçada e com dois entalhes remanescentes. (e) na carga mínima do ciclo, ocorre o fechamento total da trinca com formação de uma estria. (f) O processo é repetido no ciclo subsequente, e em cada ciclo produzirá uma nova estria.



Fonte: Adaptado de Levkovitch, 2005.

A estrutura hexagonal compacta (HC) das ligas de Mg confere uma baixa deformação durante a fratura, além disso, é observada uma dificuldade na ativação de múltiplos sistemas de escorregamento pertencentes a diferentes planos cristalográficos. A tensão necessária para que haja um deslocamento em um plano de escorregamento (basal, prismático e piramidal) é significativamente diferente nas ligas de Mg, e como resultado disso, ocorre uma grande anisotropia em nível cristalográfico. A presença dos elementos de terras raras na liga WE43 possibilita a ativação simultânea dos planos de deslizamento, reduzindo assim a assimetria e a propensão a deformações localizadas, logo, pode-se dizer que isso contribui para uma baixa anisotropia da liga (GHORBANPOUR; MCWILLIAMS; KNEZEVIC, 2019).

Geralmente o principal mecanismo de falha assistido pelo meio ambiente nas ligas de Mg é por fragilização por hidrogênio, na maior parte dos casos, presume-se que uma ruptura localizada na película de corrosão e/ou proteção superficial proporciona um local para a entrada de hidrogênio no Mg, e uma acumulação localizada de hidrogênio causa propagação de trincas.

Normalmente está diretamente associado a tensões aplicadas ou tensões residuais nas ligas de Mg (SONG, 2005; WINZER et al., 2005; YEROKHIN et al., 2004).

A presença do hidrogênio intersticial na rede cristalina diminui seu módulo de cisalhamento e as forças de coesão entre os contornos de grão, aumentando assim o campo de tensão à frente do deslocamento principal (propagação da trinca). Esse aumento promoverá a nucleação trincas secundárias onde houver obstáculos para o plano de deslizamento, por exemplo, em um contorno de grão, e com isso, essas trincas secundárias se propagam a partir da trinca principal por um mecanismo frágil (JONES, 2003). Esse campo de tensão gerado irá ativar os planos de deslizamento de grãos adjacentes, repetindo o processo de nucleação de trincas adjacentes, as quais novamente se propagam de forma frágil (NAN; ISHIBARA; GOSHIMA, 2008).

ZHENG e JIANG, (2013) observaram que quando uma trinca atinge o ponto A na Figura 11, a ramificação pode ocorrer, propagando-se nos três possíveis planos do cristal da liga de Mg AZ31B. Dois conjuntos de deslizamento piramidal de segunda ordem $\langle c + a \rangle$ estão atuando como mecanismo de deslizamento alternativo para o crescimento de trinca.



Figura 11 -Esquema indicando a formação e propagação de trinca e ramificação transgranular.

Há pouca pesquisa sobre fadiga e fadiga- corrosão em ligas de Mg e principalmente em ligas com adição de elementos de terras raras. Embora a resistência à fadiga das ligas de Mg seja satisfatória no ar, sua resistência à fadiga em ambientes corrosivos dificilmente pode atender aos requisitos industriais.

Tokaji, Nakajima e Uematsu (2009) observaram que o ambiente do ar laboratorial não é mais um ambiente de referência não agressivo para ligas de Mg. Como pode ser visto na

Fonte: Adaptado de ZHENG, 2013.

Figura 12, após considerar o fechamento da trinca nas ligas AZ31 (Figura 12a) e AZ61 (Figura 12b), o efeito do ambiente ainda existia e as taxas de PTF eram as mais rápidas em ar do laboratório, depois em água destilada e mais lenta em ar seco.

Figura 12 - Relações entre a taxa de PTF e a faixa do fator de intensidade de estresse em ar seco e água destilada: (a) AZ31 e (b) AZ61.



Fonte: Adaptado de TOKAJI, 2009.

Zeng e colaboradores (ZENG et al., 2009) constataram que o comportamento de propagação de trincas por fadiga da liga de Mg AZ80 provavelmente ocorre por um processo de coalescência microvazios. O diagrama esquemático (Figura 13) ilustra a atividade das discordâncias e microvazios nucleados à frente da ponta da trinca. Os microvazios provavelmente foram nucleados na região de alta deformação plástica ao longo da linha de intersecção das bandas de deslizamento ou intersecção de bandas de deslizamento com compostos intermetálicos.

Figura 13 - Diagrama esquemático que ilustra a atividade de deslocamento em torno de trincas e vazios nucleados à frente da frente de trinca.



Fonte: Adaptado de ZENG, 2009.

Uematsu et al. (2014)(UEMATSU et al., 2014) trabalhando com a liga AZ61, resumiram o processo de difusão de hidrogênio como sendo: geração de hidrogênio devido à dissolução anódica, difusão de hidrogênio no campo de alta tensão próximo à ponta da trinca por fadiga e propagação de trinca por fadiga seguida de liberação de hidrogênio. Eles sugeriram que as taxas de PTF eram sensíveis à umidade, e a fragilização por hidrogênio foi o fator primário e a dissolução anódica foi o fator secundário para a aceleração.

(MARROW et al., 2004) observaram que a falha por fadiga da liga fundida de WE43-T6 começou nos contornos dos grãos e se propagou de forma transgranular nas trincas assistida pelo ambiente.

Liu, Han e Liu (2008) relataram que os tratamentos T5 e T6 aumentaram a resistência à fadiga, enquanto os tratamentos T4 diminuíram a resistência à fadiga da liga Mg-Zn-Y-Zr forjada.

Xu e colaboradores (2008) observaram que a curva log da/dN versus log ΔK da liga AZ31B tem três regiões distintas, descritos como região I, II e III, caracterizados por diferentes inclinações da lei de Paris.

Padekar et al. (2013) relataram que a propagação da trinca estava ligada à fragilização por hidrogênio. A liga AZ91E exibiu uma taxa de crescimento de trinca no estágio II mais baixa do que a da liga EV31A, e ambas as ligas exibiram aumento na taxa de crescimento de trinca devido ao ambiente salino.

3.8 LIGA DE MAGNÉSIO NA INDÚSTRIA AERONÁUTICA

Entre as décadas de 1950 a 1970, o Mg foi amplamente utilizado na indústria aeronáutica tanto em aeronaves comerciais como militares. Entretanto, seu uso decresceu significativamente devido à colapsos estruturais causados por fadiga, corrosão e flamabilidade deste elemento (CZERWINSKI, 2014; MATHAUDHU; NYBERG, 2010).

Defeitos presentes em qualquer um dos componentes estruturais compromete diretamente a segurança da aeronave. As falhas mecânicas são as mais estudadas considerando a natureza das forças, seja por cargas monotônicas ou repetitivas. Os elementos que compõem as aeronaves são inevitavelmente sujeitos a tensões flutuantes, portanto, independentemente do mecanismo de iniciação da trinca, a maioria desses componentes falham por fratura causada por fadiga (BHAUMIK; SUJATA; VENKATASWAMY, 2008).

Segundo Bhaumik, Sujata e Venkataswamy (2008) a maioria dos colapsos dos componentes aeronáuticos em serviço ocorre por fadiga e equivale a cerca de 60% das falhas totais. Uma série de fatores (ciclos de tensões complexos, fabricação e inspeção, condições de serviço e ambiente, material de construção e o projeto de engenharia) influenciam a vida em fadiga de um componente em serviço (FINDLAY; HARRISON, 2002).

Os processos corrosivos compreendem aproximadamente a 26% das falhas das aeronaves. Esses defeitos geralmente acarretam na falha do componentes quando o metal sofre perdas até o ponto que não possa suportar as cargas aplicadas (FINDLAY; HARRISON, 2002).

A corrosão na indústria aeronáutica é um fator determinante no que diz respeito à segurança estrutural e economia das empresas, já que exige reparo e manutenção. Tendo em vista esse fato, o estudo da corrosão nas aeronaves é um fator crítico para a manutenção da integridade e segurança de um equipamento aeronáutico. Não sendo detectada e não tratada, a corrosão na indústria aeronáutica pode levar rapidamente a falha catastrófica do equipamento (OGMA, 2009).

A corrosão ocorre quando o metal é exposto ao oxigênio e à umidade. Produtos químicos corrosivos ou metais diferentes também podem iniciar o processo de corrosão. A corrosão da superfície ocorre frequentemente onde o metal é exposto ou a pintura ficou desgastada. Os riscos de corrosão aumentam com a idade da aeronave ou com a exposição à umidade extrema e ao ambiente (FINDLAY; HARRISON, 2002).

A flamabilidade do Mg está associada diretamente à oxidação à alta temperatura, diferentemente do alumínio e ferro, o óxido de Mg puro não é capaz de fornecer uma proteção suficiente para iniciação e propagação de chama, sendo uma das principais preocupações da

indústria aeroespacial, já que durante a operação de uma aeronave, pode acarretar a iniciação de incêndio, decorrente de imprudência humana, curto-circuito elétrico, pós-choque etc. Tentando suprimir a flamabilidade e por consequência aumentar a temperatura de trabalhabilidade, as pesquisas atuais concentram-se na modificação da composição química e microestrutura, com isso, ao modificar a composição do Mg, a integridade e a estrutura das camadas de óxido são alteradas para formar uma faixa densa e protetora (CZERWINSKI, 2014).

O Mg ainda é um material pouco conhecido pelos engenheiros de materiais e de processos no Brasil. Como resultado da escassez de estudos e dados sobre a fabricação, as propriedades mecânicas, a corrosão e a flamabilidade de estruturas à base de Mg, os commodities mais conhecidos, como aço, titânio, alumínio e compósitos, têm sido os materiais de preferência na fabricação de componentes estruturais aeronáuticos. Entretanto, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de métodos de fabricação e novas ligas tem se intensificado nos últimos anos e os resultados foram inúmeros.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

A liga Mg WE43C-T5 (doravante referida como WE43), adquirida da Magnesium Elektron N.A. Inc, e o Mg comercialmente puro (doravante referida como Mg puro) adquirido da RIMA industrial foram considerados neste estudo. Suas composições químicas estão detalhadas na Tabela 4. Em seu processo de fabricação a chapa da liga WE43 com dimensões 370 mm x 190 mm e espessura de 30 mm foi laminada e tratada termicamente (endurecimento por precipitação) para a condição T5 (resfriada e envelhecida artificialmente) (ASTM B661-12, 2012).

Tabela 4 - Composição química da liga WE43 e Mg comercial puro a partir de medições de espectroscopia de fluorescência de raios-X (EFX).

espectroscopia de Indolescencia de Infos II (LI II).										
Elementos	Mg	Y	Nd	Zr	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cu
(% massa)										
WE43	Bal.	2,7	1,6	0,2	-	-	-	-	-	-
Mg puro	Bal.	-	-	-	0,202	0,039	0,018	0,031	0,007	0,005

Fonte: Próprio autor

O WE43 laminado é uma liga de endurecimento por precipitação tratada na condição T5, que envolve três etapas, sendo eles: tratamento térmico de solubilização (mantendo a liga em um patamar de temperatura até a sua completa homogeneização, fazendo com que as fases precipitadas na liga de Mg se dissolvam e os elementos de terras raras se posicionem em solução sólida substitucional na rede cristalina do Mg); a têmpera (um resfriamento brusco em meio liquido a fim de se manter os elementos de terras raras em suas posições substitucionais) e envelhecimento artificial (aquecimento da liga solubilizada, proporcionado uma dispersão dos precipitados de terras raras na matriz de Mg (ANTION et al., 2003; LI et al., 2016).

Foram confeccionados corpos de prova retirados da liga WE43 nas direções TL, LT, (L = direção da deformação principal, T = direção de menor deformação) conforme norma ASTM E399-12 (Figura 14).



Figura 14 - Amostras juntamente com as direções de referência.

Fonte: Adaptado ASTM E399, 2012.

Antes de realizar o tratamento de revestimento de conversão, os substratos de Mg foram condicionados em 20 g L⁻¹ de HNO₃ por 2 min em temperatura ambiente, enxaguados com água destilada, álcool e secos com jato de ar quente. A camada de conversão foi então formada por imersão dos substratos de Mg por 2 min em uma solução aquosa 50 mM Ce(NO₃)³ $6H_2O + 10\% v/v H_2O_2 a (50 \pm 2)$ °C.

Os filmes Sol-gel foram preparados da seguinte forma: tetraetoxissilano (TEOS) (10% v/v) e (3-glicidiloxipropil) trimetoxisilano (GPTMS) (20% v/v) foram adicionados em uma mistura de etanol (10% v/v) e água destilada (60% v/v). O pH da solução foi ajustado com ácido acético glacial na faixa de 3,5–4. A solução foi agitada à temperatura ambiente durante 2 h. Os substratos de Mg foram imersos na solução hidrolisada e mantidos por 2 min por um processo de *dip-coating*. A taxa de retirada foi fixada em 10 cm min⁻¹. As amostras foram então curadas a 150 °C por 1 h.

Três revestimentos foram preparados, revestimento de conversão de cério (CCe), revestimento híbrido de Sol-gel (Sol-gel) e revestimento duplex CCe-Sol-gel. Os três tipos são esquematicamente representados na Figura 15.





Fonte: Próprio autor

Os procedimentos de caracterização da liga de Mg WE43 que foram empregados no projeto de doutorado, são indicados no fluxograma abaixo (Figura 16).





Fonte: Próprio autor

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscópio óptico (MO)

O preparo das amostras seguiu um rigoroso protocolo visto que elas devem estar isentas de deformação e de finas camadas superficiais de óxidos, comuns em ligas de Mg. As amostras foram lixadas em álcool manualmente até granulometria #4000, seguido por polimento com pasta de diamante de 1 e 0,25 µm e, finalmente, polimento manual com OPS (sílica coloidal). Após o polimento as amostras analisadas por Microscópio Ótico foram atacadas quimicamente com reagente fosfo-picral (0,7 mL de H₃PO₄, 4 g de ácido pícrico e 100 mL de etanol) para revelar a microestrutura. Utilizou-se o procedimento de imersão no reagente, com tempo de imersão de aproximadamente 5 segundo, foi realizada também a lavagem com água corrente, álcool etílico (99,8%) e secagem com soprador térmico.

Um microscópio óptico (MO) marca Carl Zeiss[®] modelo Axio Lab. A1 e microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca FEI modelo Inspect F-50 foram empregados na caracterização da microestrutura e dos recobrimentos. Nestes mesmos equipamentos também foram conduzidas as análises fratográficas da topologia de superfícies após ensaios de corrosão e de propagação de trinca. Já a caracterização do caminho da trinca foi realizada em MO da marca Leica modelo DM4 P. A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram realizadas nas amostras empregando-se um detector Isis System Series 300 da Link Analystical® acoplado ao MEV FEI® e um EDS-720.

A preparação para a análise de Difração de Elétrons Retroespalhados (*Electron backscatter diffraction* (EBSD)) seguiu o mesmo protocolo descrito anteriormente para as amostras destinadas à análise metalograficas, contudo, no caso do EBSD, de modo a livrar a superfície de deformações as quais poderiam inviabilizar a análise, utilizou-se um procedimento diferente no polimento. A suspensão de sílica foi utilizada primeiramente. Feito isso, a amostra foi submetida a um equipamento de ultrassom por 5 minutos submersa em álcool isopropílico 99%, de modo a eliminar a suspensão residual que se encontrava no interior da região fraturada. Após isso, utilizou-se a pasta de diamante de 0,25 µm, em uma rotação de 200 rpm sem movimentar a amostra no pano, para retirar a camada de óxido formada após a utilização da sílica coloidal, obtendo então uma superfície polida e com baixíssimo nível de deformação. A análise de EBSD foi então realizada utilizando-se um MEV da marca FEI® modelo Inspect S-50 no modo EBSD, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural

(LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas nas amostras Mg puro e WE43 a fim de identificar possíveis fases resultantes do tratamento térmico, recobrimento e ensaios de corrosão. Para tanto, foi utilizado um equipamento da marca Panalytical[®] modelo X Pert PRO com abertura de feixe monocromático 6 x 6 mm, com tensão de operação e de 40 kV e corrente de 40 mA. Para calibrar o equipamento foi utilizada uma fonte de Monibdênio. As fases também foram analisadas usando um difratômetro Bruker D8 ADVANCE com radiação Cu-K α de 2 θ de 5° - 90°, usando 0,02° e 5s por etapa. Os difratogramas foram analisados por intermédio do software Crystallographica Search-Match da Oxford, visando-se identificar os picos das fases presentes.

4.2.3 Microscopia de força Kelvin (KPFM, do inglês Kelvin Probe Force Microscopy)

As análises foram realizadas em um microscópio de força atômica da marca Park modelo NX10 em modo de KPFM no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) instalado nas dependências do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Campinas /São Paulo.

KPFM é um módulo da microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic force microscopy*) que mede a diferença de potencial entre superfícies de contato, na escala nanométrica. A técnica permite caracterizar simultaneamente a diferença de potencial volta e mapear a topografia da superfície.

4.2.4 Ensaio de Imersão

Os ensaios de imersão de perda de massa foram realizados conforme a norma ASTM G31 - 72. Para tanto, foram usinadas e preparadas amostras de Mg pura e da liga WE43. Discos de \emptyset 20 × 5 mm foram considerados para testes de imersão em solução de 3,5% de NaCl (as dimensões dos corpos de prova são exibidas na Figura 17). A preparação dos corpos de prova consistiu em lixar as amostras, iniciando com lixas de granulometria #600 e aumentando gradativamente até a lixa de granulometria #2000. Após isso, as amostras foram limpas com álcool isopropílico 99% e dispostas em ultrassom por 10 min.



Figura 17 – Dimensão (em mm) dos corpos de prova referentes ao ensaio de imersão.

Fonte: Próprio Autor.

A quantidade de solução foi definida mantendo uma relação de quantidade de solução por área da amostra, de 0,4 (19,4 cm²/L), conforme norma ASTM G31 - 72. Abaixo, mostra-se os cálculos da área dos corpos de prova (Equação 1).

As = $2^{*}(\pi R^{2} - \pi r^{2}) + (2\pi Rh + 2\pi rh)$ Equação 1

Onde:

As = Área da superfície em mm^2 , R = Raio da amostra em mm, r = Raio do furo em mm e h = espessura da amostra em mm.

Conforme a Figura 18, as amostras foram penduradas por meio de uma linha de nylon na solução à uma temperatura de 25 °C e por diferentes tempos decorridos: 24 h, 72 h, 120 h e 168 h. O *Erlenmeyer* foi selado com cortiça para evitar evaporação excessiva da solução.



Figura 18 - Sistema do ensaio de imersão, para 1 dia. À esquerda a liga WE43 e à direita a liga de Mg pura.

Fonte: Próprio autor

A fim de se retirar o produto de corrosão formado, a limpeza das amostras foi feita conforme a norma ASTM G1-03, utilizando uma solução contendo: 200 g de Trióxido de Cromo (CrO₃), 10 g de Nitrato de Prata (AgNO₃), 20 g Nitrato de Bário (Ba (NO₃)) e 1000 mL de água destilada. A taxa de corrosão foi determinada de acordo com a Equação 2, conforme a norma ASTM G31 – 72.

$$\mathrm{Tx} = \frac{\Delta m * K}{\rho_m * As * t}$$

Equação 2

Onde:

Tx = Taxa de Corrosão em mm/ano, Δm = Perda de massa em g, K = constante (86700), ρ_m = Densidade do metal em g/cm³, As = Área em cm² e t = Tempo em horas (h).

A Tabela 5 mostra o valor médio da massa inicial e final das amostras estudadas. As análises em triplicada foram realizadas a fim de se garantir a repetibilidade.

	Valor médio da massa inicial (g)				Valor médio da massa final(g)			
	24 h	72 h	120 h	168 h	24 h	72 h	120 h	168 h
Mg	2,651	2,678	2,566	2,580	2,520	2,131	1,538	0,894
puro	± 0,04	± 0,02	<u>+</u> 0,01	± 0,05	<u>+</u> 0,05	± 0,04	± 0,07	<u>±</u> 0,21
WE 42	2,818	2,811	2,761	2,814	2,811	2,801	2,748	2,802
WE43	±0,05	<u>+</u> 0,05	<u>±0,05</u>	<u>+</u> 0,03	<u>±0,05</u>	<u>+</u> 0,05	<u>+</u> 0,05	<u>±0,03</u>

Tabela 5 - Valor médio da massa inicial e final das amostras estudadas.

Fonte: Próprio autor, Nota: * Densidade: Mg puro (1,76 g/cm³); WE43 (1,85 g/cm³).

4.2.5 Testes eletroquímicos

As medições eletroquímicas foram conduzidas em uma configuração convencional de três células, usando um potenciostato Gamry 600+ em uma célula eletroquímica fechada para evitar evaporação excessiva. Os eletrodos de trabalho foram a liga WE43 e o Mg puro (área exposta de 0,5 cm²). Uma grade de platina (Pt) e um eletrodo de calomelano saturado foram usados como eletrodos contador e de referência, respectivamente. Antes de cada medida, as amostras foram cuidadosamente lixadas até granulação #1200, limpas com álcool e imersas na solução de ensaio. O eletrólito foi uma solução de 3,5% de NaCl preparada com água destilada e NaCl de alta pureza (> 99%). Neste tipo de célula eletroquímica, o corpo de prova deve estar plano e um recipiente vazio é fixado através de porcas e arruelas na superfície do corpo de prova. Foi utilizado um O-ring para evitar vazamentos de solução e riscos na superfície durante a montagem da célula.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada após 24 h de imersão, considerando uma amplitude de 10 mV (rms) (raiz média quadrada) em torno do potencial de circuito aberto, com uma faixa de frequência entre 10^5 a 10^{-2} Hz. O tratamento dos dados foi realizado empregando um circuito equivalente (CE) usando o software EC-Lab da Biologic®. As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas como complemento após 24 h de imersão, de -300 mV contra o potencial de circuito aberto até 10^{-2} A / cm², usando 1 mV/s como taxa de varredura.

As medições eletroquímicas também foram utilizadas para caracterização dos recobrimentos, usando um potenciostato Gamry 600+. Os eletrodos de trabalho foram a liga WE43 com e sem revestimentos. Foi utilizado contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), respectivamente. O eletrólito foi uma solução

de 0,1 Mol.L⁻¹ de NaCl. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada até 24h de imersão, considerando uma amplitude de perturbação de 10 mV (rms) em torno do potencial de circuito aberto (PCA), com uma faixa de frequência entre 10⁵ a 10⁻² Hz. Os diagramas foram adquiridos regularmente ao longo do período de teste. O tratamento dos dados baseou-se na utilização de um circuito elétrico equivalente (CEE) utilizando o software ZView. As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas como complemento após 1h e 24h de imersão, de –200 mV contra o PCA até 10⁻³ A/cm², utilizando 1 mV/s como taxa de varredura na direção anódica.

Experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica local no modo de mapeamento foram realizados para investigar a capacidade de autocura dos revestimentos. Os experimentos foram realizados em um sistema comercial Amatek®VS-LEIS, controlado pelo software VersaScan®. A admitância (Ω^{-1} .cm⁻²) mapas foram obtidos em uma única frequência de 50 Hz com uma amplitude de perturbação de 100 mV (rms) e passo de 200 µm. Um defeito artificial (arranhão de 3 mm de comprimento) foi realizado na superfície das amostras revestidas com Sol-gel e CCe/Sol-gel. A área varrida foi de 0,25 cm² e os experimentos foram realizados em solução de 0,005 Mol.L⁻¹ de NaCl usando um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado e um anel de platina como contra-eletrodo. O uso de solução pouco concentrada aumenta a queda ôhmica, melhorando assim os sinais elétricos adquiridos, e também ajuda a preservar o revestimento, potencializando a resposta nos locais defeituosos. Os parâmetros utilizados foram escolhidos de acordo com a literatura e foram fixados em valores que podem fornecer informações sobre o efeito de autocura proporcionado pelo inibidor de Ce (NGUYEN; PÉBÈRE, 2016).

4.2.6 Ensaios de propagação de trinca por fadiga

Os ensaios de propagação de trinca por fadiga (PTF) foram realizados de acordo com a norma ASTM E647-13. Os ensaios foram realizados utilizando uma máquina servo hidráulica MTS Landmark modelo 370.10 com capacidade de 100 kN, em controle e amplitude constante de carregamento, onda senoidal, relação de carga de R ($K_{mín}/K_{máx}$) = 0,1, frequência de 10 Hz em condições de ar laboratorial e 1 Hz em solução de 3,5% de NaCl e vazão de 14,7 mL/s. A pré-trinca das amostras foi feita em condições de ar de laboratório, com uma frequência de 10 Hz e uma trinca mínima de 1 mm do entalhe. Dois testes em cada condição foram conduzidos para repetibilidade. Para os testes de PTF, corpos de prova do tipo tensão compacta (*compact*)

tension (CT)) foram extraídos nas direções LT e TL. A Figura 19a mostra a geometria das amostras usinadas em mm e dispositivo utilizado para os testes em solução de cloreto de sódio. O dispositivo foi posicionado de forma que a livre circulação da solução salina fosse garantida pela entrada e saída do sistema conforme Figura 19b. O crescimento da trinca foi monitorado com auxílio de um extensômetro posicionado tal forma que foi garantido sua integridade. As taxas de PTF foram obtidas em função da variação do fator de intensidade de estresse (Δ K) nas regiões de limiar e propagação constante (Paris). Antes e após o ensaio de PTF, assim como a pré-trinca, os corpos de prova foram fotografados para medição d tamanho de trinca.

Figura 19 - a) geometria (em mm) dos corpos de prova PTF e b) sistema experimental para teste de PTF circulado em solução aquosa de 3,5% NaCl.



Fonte: Próprio autor

Antes dos testes de fadiga, as superfícies do corpo de prova foram lixadas e polidas usando pastas de diamante de 1 µm. Os resultados de PTF foram analisados, e as curvas obtidas foram comparadas e avaliadas para todas as condições e orientações para avaliação da região do estágio II das curvas da/dN x Δ K. A partir do estágio II dos testes, os valores dos coeficientes de Paris-Erdogan C e m foram obtidos para todas as condições de teste e foram plotados de acordo com a equação da/dN = C*(Δ K)^m, onde m é o coeficiente angular e C é o coeficiente linear obtido pela extensão da reta obtida pela regressão linear dos pontos (PARIS; ERDOGAN, 1963).

Para cada material ensaiado foram adotados seus respectivos parâmetros como observado na Tabela 6. O módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson da liga de Mg WE43C-T5 foram medidos em um equipamento Sonelastic (ATCP, Brasil) usando a técnica de excitação por impulso de vibração, de acordo com a norma ASTM E 1876-01.

Propriedades	TL	LT	
Limite de Escoamento (MPa)	246	268	
Tensão Máxima (MPa)	373	366	
Módulo de Elasticidade (GPa)	43	43	
Coeficiente de Poisson	0,27	0,27	

Tabela 6 - Propriedades da liga de MgWE43C-T5.

Fonte: Grupo NEMAF
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO MACROESTRUTURAL

A Figura 20 apresenta a microestrutura e o difratograma de raios-X da liga WE43. Na Figura 20a é possível visualizar a reconstrução tridimensional da microestrutura da liga WE43, feita a partir das micrografias óticas obtidas nas três direções, transversal (T), longitudinal (L) e topo (S). A liga WE43 apresenta uma matriz recristalizada com grãos equiaxiais de tamanho heterogêneo em suas três direções, ou seja, o crescimento dos grãos ocorreu em diferentes direções cristalográficas.

As imagens por MEV mostram os precipitados finos com duas morfologias distintas, dispersos dentro dos grãos e nos contornos dos grãos, conforme indicados pelas setas nas direções LT (Figura 20b) e TL (Figura 20c). Alguns estudos sugeriram que esses precipitados são provenientes do tratamento térmico, resultando em morfologias distintas: agulhas e irregulares (não tem um formato definido). De acordo com CHU (2015) e (NINLACHART et al., 2017), esses precipitados são provavelmente fases intermetálicas ricas em Y e Nd (em forma de agulha) e ricas em Y, Nd e Zr (irregulares). Além disso, esses dois tipos de precipitados são considerados os principais responsáveis pelo aumento nas propriedades da liga WE43, ou seja, o reforço mais eficaz da liga.

O difratograma de raios-X da liga WE43 é mostrado na Figura 20d. A liga apresenta picos atribuídos a matriz Mg e picos atribuídos aos precipitados como $Mg_{41}Nd_5$ e $Mg_{24}Y_5$. As partículas irregulares observadas provavelmente não são dissolvidas pelo tratamento térmico, devido às suas altas temperaturas de fusão.

Figura 20 - Microestrutura da liga WE43, a) imagem MO nas direções longitudinal (L), transversal (T) e de topo (S), b) e c) imagens MEV no modo BSE, direções LT e TL, respectivamente, e d) difratograma de raios-X da liga WE43.



Fonte: Próprio autor

Utilizando as imagens por MO e com auxílio do software ImageJ, foi possível obter diversos tamanhos de grão, e por se tratar de uma microestrutura equiaxial com distribuição desigual do tamanho dos grãos, foi realizada uma média entre os tamanhos encontrados. Os valores dos tamanhos médios dos grãos para as três direções e desvios padrão obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Direção	Tamanho médio do	Desvio padrão (µm)
	grão (µm)	
Т	25,7	8,8
L	25,1	10,.4
S	20,2	6,1

Tabela 7 - Valores dos diferentes tamanhos de grãos obtidos pelo software ImageJ.

A Figura 21 mostra a microestrutura e o difratograma de raios-X do Mg puro. A microestrutura do Mg puro na Figura 21a é formada por grãos grosseiros e heterogêneos, com tamanho de aproximadamente 1000 µm, com algumas maclas, conforme indicado pelas setas. Observaram-se também algumas marcas e partículas de impurezas, conforme indicado pelas setas (Figura 21b), que pode ter surgido durante a preparação da amostra ou processo de fabricação. Como já era esperado, apenas a fase Mg foi observada (Figura 21c).





Fonte: Próprio autor

5.2 CORROSÃO

5.2.1 Teste de imersão

A Figura 22 e a Tabela 8 mostram os resultados dos ensaios de corrosão por imersão, realizado para investigar o comportamento à corrosão e avaliar a resistência à corrosão do Mg puro e da liga WE43 em solução de 3,5% de NaCl. As taxas de corrosão são apresentadas na Figura 22a, onde uma comparação entre o Mg puro e a liga WE43 revela uma grande discrepância de valores. A Figura 22b mostra uma visão ampliada do retângulo tracejado da Figura 22a, permitindo uma melhor visualização da taxa de corrosão da liga WE43. O Mg puro apresentou uma taxa média de corrosão de 28,16 mm/ano após 24 h de imersão, e essa taxa aumentou com o tempo de imersão, atingindo um valor de 51,64 mm/ano após 168 h de ensaio. Já a liga WE43 apresentou uma taxa de corrosão de 1,41 mm/ano após 24 h de imersão; essa taxa diminuiu com o tempo de imersão, atingindo o valor de 0,33 mm/ano após 168 horas.





Fonte: Próprio autor

submettedas à enterentes intervalos de tempo.						
	Tempo de	Mg Puro	Liga WE43			
	exposição (h)	(mm/ano)	(mm/ano)			
	24	$\textbf{28,}16 \pm \textbf{7,}46$	1,41 ± 0,13			
	72	39,01 ± 3,03	$0,63 \pm 0,03$			
	120	$44,08 \pm 4,24$	$0,53 \pm 0,16$			
	168	$51,\!64 \pm 8,\!58$	$0,33 \pm 0,03$			

Tabela 8 - Taxa de corrosão referente ao ensai	o de imersão para o Mg puro e a Liga WE43,
submetidas a diferentes	s intervalos de tempo.

A Figura 23 mostra as macros imagens das morfologias da superfície de corrosão do Mg puro e da liga WE43 antes e depois dos testes de imersão. É possível observar no Mg puro, Figura 23a, uma superfície que sofreu corrosão severa e extensa, com a degradação constante com o aumento do tempo de exposição, conforme a fragmentação do metal fresco à esquerda para a superfície áspera e degradada à direita. A aparência da superfície da liga WE43 após o teste foi consideravelmente diferente, Figura 23b, é possível observar uma superfície plana e lisa, independentemente do tempo de imersão, com formação de produtos de corrosão aderidos.

Figura 23 - Imagens das amostras após diferentes períodos de imersão em 3,5% de NaCl. a) Superfícies de Mg puro com corrosão severa, e b) a iniciação e o desenvolvimento dos produtos de corrosão formados na liga WE43.



Fonte: Próprio autor

Para uma observação mais detalhada das morfologias da superfície de corrosão após os testes de imersão, foi realizada analises utilizando o MEV (Figura 24). A Figura 24a-d mostram as superfícies severamente corroídas do Mg puro, desde as primeiras 24 horas de imersão (áreas amplas e profundamente corroídas aumentaram com o tempo de imersão). As Figuras 24e-h exibem a superfície da liga WE43 após os testes de imersão. Ao longo do tempo, a superfície de corrosão da liga WE43 apresenta trincas mais profundas devido à camada mais espessa do produto de corrosão (Figura 24h), indicando a formação de uma camada de corrosão, mas compactada na superfície da liga com o aumento do tempo de teste, que pode atuar como uma camada protetora para evitar corrosão mais severa. As rachaduras na camada do produto de corrosão são atribuídas principalmente à desidratação durante o processo de secagem, conforme relatado em (CHEN et al., 2020).

Figura 24 - Imagens por MEV no modo SE da superfície após teste de imersão em solução de 3,5% de NaCl por 24 h, 72 h, 120 h e 168 h. a-d) Morfologia da superfície do Mg puro após imersão e e-h) morfologia da superfície da liga WE43 após a imersão. Aumentos diferentes são necessários devido às discrepâncias nas superfícies corroídas entre Mg puro e a liga WE43.



Fonte: Próprio autor

A Figura 25 mostra os difratogramas de raios-X do Mg puro e da liga WE43 após a imersão em diferentes tempo de exposição. Os difratogramas de raios-X do Mg puro após o teste, Figura 25a, indicam a presença de Mg atribuído ao substrato e o Mg(OH)₂ do processo de corrosão. Os produtos de corrosão desprendido da superfície das amostras e depositados no fundo do *Erlenmeyer* também foram analisados (Figura 25b). Os produtos de corrosão foram identificados com Mg(OH)₂, independentemente do período de imersão. Os difratogramas de raios-X da superfície da liga WE43 indicam que, além do Mg(OH)₂, os produtos de corrosão também é compostos por Y_2O_3 e Nd₂O₃, Figura 25c. Nenhum produto de corrosão significativo

foi observado no fundo do *Erlenmeyer* após o teste da liga WE43, mesmo após 168 h de imersão.

Figura 25 - Padrões de DRX da superfície do Mg puro e da liga WE43 após testes de imersão.
a) A superfície do Mg puro, b) produtos coletados e depositados no fundo do frasco da corrosão do Mg puro e c) A superfície da liga WE43.



Fonte: Próprio autor

Do ponto de vista microestrutural, o Mg puro apresentou grãos mais grosseiros, enquanto a liga WE43 apresentou grãos mais refinados, com um tamanho de grão de aproximadamente de 25 µm (Tabela 7). Os grãos mais refinados favorecem a formação da camada de produto de corrosão mais uniforme e densa na superfície, acelerando assim os fenômenos de passivação (BAHMANI; ARTHANARI; SHIN, 2020), o que pode aumentar a resistência à corrosão da liga. Além disso, quanto menor o grão, maior o número de contornos de grão; contornos de grão podem atuar como uma barreira eficaz contra a propagação da corrosão, ou seja, os contornos dos grãos podem reduzir a intensidade do par galvânico formado entre o interior dos grãos e os contornos dos grãos, que são quimicamente mais ativos, levando a uma degradação mais uniforme do que a microestrutura dos grãos mais grosseiros (XIE et al., 2020).

Outro fator que influencia na resistência à corrosão do Mg puro e da liga WE43 são os defeitos cristalinos, como a macla, observada em quase toda a microestrutura do Mg puro. As maclas aumentam a dissolução anódica, portanto, levando a uma dissolução mais rápida do Mg, causada por uma redução local do potencial de equilíbrio próximo aos deslocamentos (GERASHI; ALIZADEH; LANGDON, 2021).

Os valores da taxa de corrosão dos testes de imersão em solução de 3,5% de NaCl destacaram a grande diferença entre o Mg puro e a liga WE43, como mostrado na Figura 22 e Tabela 8. O Mg puro exibiu valores aumentados da taxa de corrosão com o tempo decorrido. Uma vez que a rugosidade pronunciada ocorre com a corrosão do Mg puro, Figura 23a, uma maior área ativa é exposta ao meio corrosivo, o que pode estar relacionada às taxas de corrosão superiores observadas.

No início do teste de imersão do Mg puro, foi possível observar pequenas partículas brancas, identificadas como Mg (OH)₂, inicialmente empilhadas na superfície (Figura 25a) mas continuamente fragmentadas (Figura 25b) devido à intensa evolução de hidrogênio para sustentar a dissolução severa do Mg. A intensidade dos picos atribuídos ao Mg(OH)₂ na superfície corroída não segue uma tendência clara, Figura 25a, provavelmente devido a fragmentação constante e heterogênea dos produtos de corrosão da superfície, formando uma superfície rugosa, como observado nas Figuras 23a e 24a-d. Após 24 horas de imersão, a superfície do Mg puro foi consideravelmente modificada e uma quantidade considerável de produtos de corrosão depositados no fundo do *Erlenmeyer*.

Em contraste, a liga WE43 apresentou uma taxa de corrosão decrescente com o tempo exposição, associada a baixa rugosidade e principalmente à formação de uma camada protetora e compacta de óxido que permanece na superfície da liga, Figuras 23b e 24e-h. Observa-se na

Figura 23b que a superfície foi pouco atacada, tendo uma aparência uniforme após os testes, onde os produtos da corrosão permanecem praticamente intactos durante os testes.

Sabe-se que as fases intermetálicas formadas pela adição controlada de Y e Nd favorecem a formação de uma camada protetora mais espessa na superfície da liga, Figuras 24e-h. Esta camada é mais compacta e aderente na liga WE43 do que no Mg puro, e pode atuar como uma barreira física mais eficiente entre a liga e o meio corrosivo, diminuindo a velocidade de reação e melhorando a resistência à corrosão. As ligas de Mg com adição de Y e Nd induzem a precipitação da solução sólida supersaturada, derivada do agrupamento dos átomos ordenados na rede hexagonal do Mg, que garantem a formação de uma camada protetora para resistir ao ataque de corrosão, conforme mostrado na Figura 25c.

A adição Y e Nd pode melhorar a resistência à corrosão da liga WE43 devido ao desenvolvimento de filmes de produto de corrosão mais densos na superfície da liga, reconhecidos como mais compactos, aderentes e estáveis, constituindo uma barreira física eficiente entre a superfície da liga nua e o meio corrosivo. O Y e Nd auxiliam na redução de impurezas nocivas (Fe, Ni, Cu) pela formação de compostos intermetálicos com esses elementos, além disso, os potenciais dos eletrodos desses elementos (Y: -2,37 V, Nd: -2,44 V) são semelhantes aos do Mg (Mg, -2,37 V), e suas fases intermetálicas possuem baixos potenciais de eletrodo, diminuindo a corrosão micro-galvânica (XIE et al., 2020).

O Y e Nd também podem reduzir a iniciação de pite, diminuindo a tensão de incompatibilidade entre a matriz de Mg e a camada superficial pelo efeito de refinamento de grãos dos elementos (XIE et al., 2020). A adição controlada de Zr também ajuda a reduzir as impurezas e refinar o grão (SONG; STJOHN, 2002). No entanto, a diferença de potencial do eletrodo entre Zr (-1,45 V) e os outros elementos na liga é grande, e pode causar corrosão micro-galvânica na liga (GANDEL et al., 2014).

5.2.2 Testes eletroquímicos

A Figura 26 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode do Mg puro e da liga WE43 após 24 h de imersão em solução de 3,5% de NaCl. O diagrama de Nyquist do Mg puro (Figura 26a) exibe uma constante de tempo aparente com uma resposta do tipo indutiva clara em baixas frequências. O diagrama da liga WE43 na Figura 26a é diferente, com uma constante de dois tempos e uma resposta do tipo indutiva em baixas frequências. Verifica-se pelos diagramas que o módulo de impedância é maior para qualquer frequência da liga WE43 na Figura 26a em comparação com o Mg puro (parte ampliada). Os diagramas de Bode na Figura 26b mostram

que a forma das curvas de alta frequência de Mg puro e da liga WE43 são semelhantes, especialmente em termos do evento de relaxamento em torno de frequências entre 10^0 e 10 Hz. No entanto, os valores de |Z| aumentam em um ritmo maior para a liga WE43. As principais diferenças estão na faixa de frequência mais baixa, onde a liga WE43 exibe outra constante de tempo relacionada aos produtos de corrosão, enquanto apenas a resposta indutiva é vista para Mg puro.

Figura 26 - a) Diagramas de Nyquist e b) Diagramas de Bode da ligas WE43 e <u>Mg</u> puro em solução de 3,5% de NaCl após 24 h de imersão. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas vermelhas sólidas os resultados do ajuste considerando os circuitos equivalentes. O diagrama inserido em (a) é a região ampliada do diagrama de Nyquist para



melhor visualizar o resultado de Mg puro.

A Figura 27 detalha o fenômeno do processo de corrosão no Mg puro em solução de 3,5% de NaCl. A dissolução do Mg é seguida pela formação de Mg(OH)₂ na superfície. A reação catódica ocorre na superficie, onde bolhas referentes à produção de gás hidrogênio é costante, como representado na Figura 27a. Como a dissolução de Mg é rápida, ou seja, a resistência de transferência de carga é baixa, a reação catódica acoplada representada pela produção de gás hidrogênio deve ser elevada (Figura 27b). Como o Mg(OH)₂ é poroso e quebradiço, a intensa produção de gás hidrogênio no metal por baixo dos produtos de corrosão causa sua dissolução constante, como mostrado na Figura 27c.

Figura 27 - a – b) Representação da corrosão na interface de Mg puro, destacando a severa fragmentação dos produtos de corrosão, $Mg(OH)_2$, devido à elevada taxa de evolução do gás hidrogênio da reação catódica. c) A fotografia tirada após a imersão revela a evolução pronunciada do gás das amostras de Mg puro.



Fonte: Próprio autor

O Mg é um metal altamente reativo e um filme de óxido pode ser facilmente formado quando exposto ao ar (reação 1). Em soluções aquosas, o óxido de Mg reage com a água (reação 2), produzindo uma camada porosa e quebradiça de Mg(OH)₂ cobrindo a camada de MgO. A menor solubilidade de Mg(OH)₂ em relação ao MgO em soluções aquosas implica na precipitação de Mg(OH)₂.

$$Mg + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MgO$$
 (R. 1)

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$$
 (R. 2)

Uma vez iniciada a corrosão do Mg, ocorre a dissolução constate devido à agressividade do meio corrosivo com os íons Cl⁻. Além disso, a integridade do produto de corrosão formado na superfície do Mg puro é sensível pela presença de impurezas como Fe, Ni, Cu (Tabela 4) e defeitos como maclas (Figura 21a). As impurezas atuam como centros catódicos menos ativos do que o Mg anódico, promovendo a corrosão micro-galvânica. A reação anódica (reação 3) será a oxidação preferencial do Mg, e a reação catódica (reação 4) será a redução da água (evolução do hidrogênio) que ocorre na superfície do Mg, dando origem à reação de corrosão geral (reação 5) (ESMAILY et al., 2017).

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-} \tag{R. 3}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \tag{R.4}$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$
 (R. 5)

A interface da corrosão na liga WE43 é ilustrada na Figura 28. O processo de corrosão na superfície resulta na formação de uma camada de produto de corrosão mais aderente e compacta, Figura 28a. Esse comportamento se deve à adição de Y e Nb, possibilitando a formação de óxidos protetores (Figura 28b) que permanecem na superfície, porque a taxa de evolução do gás hidrogênio é baixa. Além de formar uma camada mais protetora, a taxa de corrosão da liga WE43 é menor, ou seja, maior resistência à transferência de carga, de modo que a taxa de evolução do gás hidrogênio para promover a reação anódica é baixa. De fato, a Figura 28c ilustra que a evolução do gás hidrogênio na liga WE43 em 3,5% de NaCl é menos intensa do que a observada para o Mg puro na Figura 27c.

Figura 28 - a – b) Ilustração da corrosão na interface WE43, destacando o dano moderado do filme do produto de corrosão, Mg (OH) $_2$ e óxidos de Y- e Nb-, devido à lenta taxa de evolução do gás hidrogênio a partir da reação catódica, c) Foto tirada após a imersão revela a baixa taxa de evolução de gás na liga WE43.



Fonte: Próprio autor

A Tabela 9 resume o conjunto do parâmetro desde o ajuste dos CEs das Figuras 27e e 28e aos dados experimentais espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), Figura 26, usando o software EC-Lab da BioLogic. Para todos os ajustes de dados, os valores qui-quadrado normalizados ($\chi^2/|Z|$) foram inferiores a 10⁻³, o que significa um alto nível de convergência entre os resultados ajustados e os dados experimentais. Os valores de R_{tc} da liga WE43 são maiores do que os do Mg puro (703 contra 210 Ω .cm²), indicando que a cinética de dissolução do Mg e a evolução do gás hidrogênio da liga WE43 são mais lentas. Ambos apresentaram valores de α_{dl} e Q_{dl} razoáveis para um comportamento tipo capacitivo relacionado à camada dupla. A liga WE43 também apresentou uma resposta clara em relação à película protetora composta pelos produtos da corrosão em sua superfície. O R_f relacionado foi alto, 7030 Ω .cm², e o EFC_f apresentou um comportamento capacitivo com $\alpha_f 0.87$ e Q_f de 33 µF.s^(α_f -1)/cm², ambos típicos para os valores atribuídos aos produtos de proteção contra corrosão em em ligas de Mg (LELEU et al., 2018). A constante de tempo adicional contribui efetivamente para fornecer

maior resistência à corrosão para a liga WE43. Com relação ao componente indutivo, a liga WE43 exibiu valores de R_L superiores do que o Mg puro, indicando maior resistência contra a entrada de eletrólito corrosivo ao longo do produto de corrosão na superfície dos metais.

O circuito equivalente (CE) proposto ilustrado na Figura 29a foi usado para representar a corrosão ocorrida no Mg puro, onde: Re é a resistência do eletrólito, EFC é o elemento de fase constante (caracterizado por $Q e \alpha$) para representar a resposta do tipo capacitiva, e o R_{tc} é a resistência de transferência de carga. Foi incluído um elemento indutor caracterizado pela resistência R_L e pela indutância L, responsável pela quebra da camada de corrosão e corrosão localizada. Mesmo que alguns produtos de Mg(OH)₂ permaneçam na superfície do Mg puro, eles não tem aderência e são porosos, e sua contribuição como barreira física é desprezível. O mesmo CE tem sido usado para modelar o processo eletroquímico de Mg (SONG et al., 2010). O CE detalhado na Figura 29b foi então selecionado para representar o processo eletroquímico na interface da liga WE43, onde: Re é a resistência do eletrólito, EFCf é o elemento de fase constante (caracterizado por $Q_f e \alpha_f$) para representar a resposta capacitiva do filme protetor, e o R_f é a resistência do filme protetor. O R_{tc} / EFC_{dl} é a resistência de transferência de carga e a capacitância de camada dupla. Um elemento indutor caracterizado pela resistência RL e a indutância L foi incluído para compensar a quebra da camada de corrosão e a corrosão localizada. O mesmo CE tem sido usado para modelar o processo eletroquímico de ligas de Mg (NINLACHART et al., 2017).

Figura 29 - Circuito equivalente proposto para representar o processo de corrosão: a) ocorrendo na interface WE43/ eletrólito e b) interface Mg puro/eletrólito.



		propos	stos.		
Liga WE43			Mg puro		
$R_e(\Omega.cm^2)$		64	$R_e (\Omega.cm^2)$	$R_e(\Omega.cm^2)$	
$R_{tc} (\Omega.cm^2)$		703	$R_{tc} (\Omega.cm^2)$		210
EFC _{dl}	α _{dl}	0.84	EFC	α	0.90
	$Q_{dl} (\mu F.s^{(\alpha_{dl}-1)}/cm^2)$	33		$Q (\mu F.s^{(\alpha-1)}/cm^2)$	65
$R_{f}(\Omega.cm^{2})$		7030	$R_L (\Omega.cm^2)$	$R_L(\Omega.cm^2)$	
EFC _f	α _f	0.87	$L (H/cm^2)$		2575
	$Q_f (\mu F.s^{(\alpha_f-1)}/cm^2)$	26			
$R_L(\Omega.cm^2)$	•	1735			
$L (H/cm^2)$		1023			

Tabela 9 - Resultados de ajuste dos dados <u>EIE</u> da liga WE43 e Mg puro usando os ECs propostos.

As medidas de polarização potenciodinâmica após 24 h de imersão em 3,5% de NaCl foram realizadas como complemento, Figura 30. Observa-se que o valor de i_{corr} associado a liga WE43 é inferior ao do Mg puro. Além disso, e mais importante, um platô de densidade de corrente após a polarização anódica na liga WE43 foi observado e atribuído aos produtos de corrosão em sua superfície. Em contraste, o Mg puro exibiu um aumento monotônico na densidade de corrente após a polarização anódica, de acordo com a natureza não protetora dos produtos de corrosão remanescentes em sua superfície.





Durante a interação da liga WE43 com o meio aquoso, Mg (reação 3), Y (reação 6) e Nd (reação 7) reagem dentro de um processo de corrosão eletroquímica em regiões anódicas, sendo a reação catódica acoplada a redução da água (reação 4). Os íons metálicos com hidroxilas formam produtos sólidos na superfície, seguindo as reações 8, 9 e 10.

$Y \rightarrow Y^{3+} + 3e^{-}$	(R. 6)

$Nd \rightarrow Nd^{3+} + 3e^{-}$	((R. '	7)
114 114 150			

- $Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2$ (R. 8)
- $Y^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Y(OH)_{3} \tag{R.9}$
- $Nd^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Nd(OH)_{3}$ (R. 10)

Alguns hidróxidos podem ser desidratados quando expostos ao ar (reações 11, 12 e 13), resultando nas rachaduras observadas nas Figuras 24e-h. A tendência de passivação no lado anódico da curva de polarização, o segundo loop de capacitância no diagrama de Nyquist e a análise de raios-X comprovam a existência de um filme protetor na superfície da liga de Mg.

$Mg (OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$	(R. 11)	
------------------------------------	---------	--

 $2Y(OH)_3 \rightarrow Y_2O_3 + 3H_2O$ (R. 12)

$$2Nd(OH)_3 \rightarrow Nd_2O_3 + 3H_2O \tag{R. 13}$$

5.2.3 Microscopia de força Kelvin (KPFM, do inglês Kelvin Probe Force Microscopy)

A análise KPFM foi realizada para entender melhor o efeito das segundas fases na corrosão uniforme da liga WE43. KPFM foi usado para medir as diferenças de potencial volta entre as partículas intermetálicas e a matriz de Mg. Uma vez que nenhuma evidência de precipitação foi encontrada no Mg puro na análise de raios-X, a análise KPFM foi conduzida apenas em uma área selecionada da liga WE43.

A Figura 31 mostra a topografia da superfície e o mapa de diferença de potencial volta em uma área de 8 x 8 μ m². Algumas varreduras de linha ao longo de alguns precipitados e limites de grãos são mostradas na Figura 31c e d. A segunda fase com alta dureza permaneceu na matriz após o polimento. Portanto, os mapas 3D mostram essas saliências fora da superfície lisa na Figura 31a. As regiões mais brilhantes correspondem às áreas catódicas (valores potenciais mais elevados), enquanto as regiões mais escuras correspondem às áreas anódicas (valores potenciais mais baixos) na Figura 31b.





Fonte: Próprio autor

Como as segundas fases nas formas agulhas e irregulares são pequenas e dispersas na matriz Mg, não foi possível distinguir os elementos da segunda fase. No entanto, foi possível observar um pequeno precipitado (linha 1) com potencial mais significativo (aproximadamente +300 mV) do que a matriz; esses precipitados podem atuar como um cátodo mais eficaz em um processo de corrosão micro-galvânica com a matriz. Uma fração maior de precipitados dentro da matriz (linha 2) e ao longo dos limites dos grãos (linha 3) com o potencial menor, aproximadamente -400 mV que a matriz, foram observados, demonstrando que a matriz de Mg é mais nobre que as segundas fases. Essas áreas podem atuar como ânodos adequados em um processo de corrosão. Esta diferença de potencial entre os microconstituintes é citada por vários autores como uma das principais causas da corrosão micro-galvânica, indicando que as

partículas podem ser locais preferenciais para corrosão por pite nas ligas de Mg em um ambiente corrosivo (COY et al., 2010; GHALI; DIETZEL; KAINER, 2013).

Mesmo com uma diferença de potencial expressiva, com base na morfologia da corrosão superficial (Figura 23 e 24), a segunda fase não teve influência significativa no comportamento à corrosão galvânica da liga. Este comportamento pode ser explicado pelos potenciais de eletrodo semelhantes entre a matriz de Mg (Mg, -2,37 V) e os elementos de liga (Y: -2,37 V, Nd: -2,44 V), a microestrutura uniforme (poucos defeitos e impurezas) com precipitados anódicos finos e bem distribuídos. Portanto, é provável que as segundas fases corroam de preferência como micro-ânodos formando produtos protetores de corrosão, e a matriz de Mg é protegida como micro-cátodos.

5.3 REVESTIMENTOS DE CONVERSÃO A BASE DE CÉRIO, HÍBRIDO SOL-GEL E OS DOIS REVESTIMENTOS APLICADOS SEQUENCIALMENTE

5.3.1 Caracterização morfológica e composicional dos revestimentos

A Figura 32 mostra as micrografias por MO da liga WE43 sem (Figura 32a) e com revestimento de conversão a base de cério (CCe) (Figura 31b), revestimento híbrido Sol-gel (Sol-gel) (Figura 32c) e os dois revestimentos aplicados sequencialmente (CCe/Sol-gel) (Figura 32d). A Figura 32b mostra a superfície do revestimento CCe com coloração amarela, esta cor é comum nas camadas de CCe, é possível observar que o revestimento recobriu homogeneamente toda superfície do substrato e uma mudança na morfologia da superfície em comparação com o substrato metálico (Figura 32a). A Figura 32c mostra a superfície da liga WE43 com o revestimento Sol-gel, sendo possível observar diversos defeitos ao longo da superfície do revestimento. Na Figura 32d é possível ver a superfície do revestimento CCe/Sol-gel, a superfície deste revestimento é mais homogênea em comparação com o revestimento único Sol-gel (Figura 32c), também, é possível ver a morfologia característica da camada de conversão (Figura 32b) sob a camada de Sol-gel.



Figura 32 - a) substrato não revestido, (b) revestimento de conversão de cério (CCe), (c) revestimento híbrido Sol-gel e (d) revestimento duplo CCe/Sol-gel em substratos WE43.

Fonte: Próprio autor

A Figura 33 mostra os resultados da análise por MEV e EDS usados para investigar a presença do revestimento de CCe, revestimentos Sol-gel e o sistema combinado CCe/Sol-gel na superfície da liga WE43. A morfologia da superfície da liga WE43, mostrada na Figura 32a, é uniforme antes dos revestimentos, mas marcas resultantes do processo de polimento ainda são visíveis. Após o revestimento por CCe, conforme mostrado nas Figuras 33b e 33c, o revestimento é integrado e uniforme, porém, é possível observar algumas trincas, esta é uma morfologia característica para este tipo de revestimentos. A análise de EDS na Figura 32d, indica que a composição do revestimento superficial é composta por C, O, Mg, Y, Zr, Nd e Ce, o que deve ser o produto da reação de Ce e a liga WE43.

Conforme mostrado na Figura 33e, um revestimento quase homogêneo, integrado, uniforme e livre de trincas é obtido pelo processo Sol-gel. No entanto, é possível observar áreas (Figura 33f) com aglomerações de partículas irregulares na superfície do revestimento, que podem ser atribuídas à viscosidade relativamente superior do sol. A análise de EDS na Figura 33g, indica que a composição do revestimento superficial é composta por C, O, Mg, Y, Zr, Nd e Si, o que deve ser o produto da reação de Si e a liga WE43.

As Figuras 33h e 33i mostram a superfície do sistema combinado: camada de conversão e revestimento Sol-gel. Relativamente uniforme, contínuo e com menos trincas do que o

revestimento de CCe pode ser visto no sistema combinado na liga WE43. A composição do revestimento combinado é composta por C, O, Mg, Y, Nd, Zr, Si e Ce (Figura 33j), as porcentagens em peso de Si e Ce são quase equivalentes ao revestimento individual, independentemente da presença de trinca (Figuras 33d e 33g), que indica que o substrato da liga WE43 está completa e homogeneamente coberto pelo revestimento combinado.

Figura 33 - a) substrato não revestido, (b-c) revestimento de CCe, (e-f) revestimento híbrido Sol-gel e (h-i) revestimento CCe/Sol-gel em substratos WE43 e análises de EDS de (d) revestimento de CCe, (g) revestimento Sol-gel e (j) CCe/Sol-gel.



Fonte: Próprio autor

As imagens transversais por MEV dos diferentes revestimentos estão representadas na Figura 34. O revestimento CCe (Figura 34a), cuja análise EDS (não apresentada) mostrou ser composta por óxidos de Ce, apresenta alguns defeitos, de acordo com sua imagem de superfície (Figuras 34b e c). Para a amostra Sol-gel (Figura 34b), uma camada homogênea rica em Si foi identificada. Por fim, o revestimento CCe/Sol-gel (Figura 34c) apresentou Si e Ce em toda a sua espessura (verificada por EDS), indicando percolação da solução híbrida através das trincas do revestimento de CCe. Conforme indicado nas imagens de MEV, as espessuras dos revestimentos foram estimadas em: $1,60 \pm 0,09 \ \mu m$ (CCe), $1,65 \pm 0,09 \ \mu m$ (Sol-gel) e $2,06 \pm$ $0,05 \ \mu m$ (CCe/Sol-gel). Curiosamente, embora mais espessa, a espessura do revestimento CCe/Sol-gel não corresponde à soma das espessuras individuais dos revestimentos CCe e Solgel, provavelmente devido a percolação do revestimento através da camada Ce, conforme indicado pela análise EDS.





Fonte: Próprio autor

Durante a preparação do filme Sol-gel, foi observada uma produção ativa de bolhas de gás na superfície da liga WE43 (Figura 35a), quando esta foi imersa no sol. Isso indica que ocorreu uma reação química entre a liga de Mg e o sol, que pode influenciar diretamente na integridade (formação de defeitos e descontinuidades) do revestimento e não proteger o substrato do ataque corrosivo (MURILLO-GUTIÉRREZ et al., 2013). O uso de uma camada intermediária de conversão à base de Ce mostrou-se quimicamente mais estável do que a superfície da liga, ou seja, não foram observadas bolhas quando ela foi imersa no sol (Figura 35b).



Figura 35 - (a) substrato não revestido imerso na solução de Sol-gel e (b) revestimento de CCe imerso na solução de Sol-gel.

Os efeitos dos revestimentos nas propriedades superficiais da liga de Mg foram investigados usando medições do ângulo de contato. Yao e colaboradores (2020) relataram que para todas as soluções aquosas de todos os valores de pH, a liga de Mg é hidrofílica, com um ângulo de contato inferior a 90°, ou seja, soluções corrosivas podem facilmente se espalhar sobre a superfície de Mg e corroer o substrato.

A Figura 36 exibe os ângulos de contato para o substrato não revestido e as amostras protegidas com os três revestimentos. O substrato não revestido exibe um ângulo de contato de aproximadamente 60° (Figura 36a), próximo ao relatado na literatura para a liga WE43 (ZHOU et al., 2021). A amostra de CCe (Figura 36b) apresentou o menor ângulo de contato (aproximadamente 27°), provavelmente devido às trincas evidentes na superfície do revestimento de CCe. Além disso, os óxidos e hidróxidos de Ce fornecem maior hidrofilia e molhabilidade do substrato, comportamento semelhante ao que foi relatado para ligas AZ31 contendo revestimentos de conversão à base de cério (SAEI et al., 2017). As amostras cm revestimento Sol-gel e CCe/Sol-gel (Figuras 36c e 36d) apresentaram maiores valores de ângulo de contato, próximos a 85° e 89°, respectivamente, sugerindo uma superfície mais hidrofóbica decorrente da presença de cadeias orgânicas nas composições dos revestimentos. No geral, os resultados indicam que não importa o procedimento de revestimento, a superfície permanece hidrofílica; no entanto, a presença do revestimento híbrido diminui substancialmente as interações da superfície com a gota de água em comparação com o revestimento CCe. Deve-se considerar também que a maior molhabilidade da amostra de CCe pode causar melhora na adesão entre o revestimento de conversão e o revestimento Sol-gel.





A Figura 37 exibe os mapas de superfície por AFM obtidos usando o modo de toque. O substrato não revestido (Figura 37a) mostra apenas marcas do processo de retificação. Em contraste, a amostra CCe (Figura 37b) exibe uma superfície muito rugosa com características morfológicas que devem resultar das trincas observadas na análise por MEV. A amostra Solgel (Figura 37c), por outro lado, apresenta uma superfície regular e lisa, indicando cobertura completa do substrato, entretanto, a imagem de AFM evidencia a presença de alguns defeitos arredondados, que, como já foi dito, podem ser decorrentes das bolhas de hidrogênio que se desenvolveram durante o procedimento de aplicação do revestimento, conforme observado na Figura 37a. Finalmente, a amostra CCe/Sol-gel (Figura 37d) não apresenta nenhum defeito superfícial e parece cobrir o substrato completamente. No entanto, é possível observar regiões onduladas provavelmente da cobertura de áreas defeituosas do revestimento de conversão Ce subjacente.



Figura 37 - Mapas de AFM das amostras nuas (a), CCe (b), Sol-gel (c) e CCe/Sol-gel (d).

Fonte: Próprio autor

A avaliação da rugosidade superficial das diferentes amostras, resumida na Tabela 10 através da rugosidade aritmética média (Ra) e rugosidade quadrada média (Rrms), confirmou a análise geral das imagens de AFM. É evidente que há uma deterioração da rugosidade com a deposição do revestimento CCe quando comparado ao substrato WE43, além disso, o revestimento Sol-gel apresenta a condição de menor rugosidade. Por outro lado, a aplicação do tratamento CCe/Sol-gel apresentou uma condição intermediária entre os outros dois revestimentos, o que é coerente com a cobertura da camada rugosa de CCe pela camada lisa de Sol-gel.

Amostras	Ra (nm)	Rrms (nm)
WE43-T5	153,8	188,8
CCe	240,9	365,6
Sol-gel	24,8	62,6
CCe/Sol-gel	81,2	114,6

Tabela 10 - Valores de rugosidade para as diferentes amostras medidas por AFM.

Fonte: Próprio autor

5.3.2 Análise de resistência à corrosão dos revestimentos

A Figura 38 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica adquiridas após 1 h (Figura 38a) e 24h (Figura 38b) de imersão no eletrólito de teste. Para todos os tempos de imersão e todas as amostras, os ramos catódicos mostram um processo controlado por ativação devido à redução dos íons H⁺. Em relação ao comportamento anódico, exceto para a amostra não revestida para curtos tempos de imersão, apresentando um processo controlado por ativação, todas as amostras apresentam respostas passivas, que, no entanto, não são caracterizadas por uma corrente passiva bem definida.

Figura 38 - Curvas de polarização potenciodinâmica para substrato não revestido, CCe, Solgel e revestimento CCe/Sol-gel em NaCl 0,1M após (a) 1h e (b) 24h.



Fonte: Próprio autor

Para realizar uma análise mais precisa do comportamento de polarização das diferentes amostras, os parâmetros extraídos desses experimentos estão resumidos na Tabela 11. Nesta tabela, o i_{corr} foi calculado a partir da extrapolação do ramo catódico. Em contraste, as densidades de corrente em condições polarizadas (E_{corr} +50mV e E_{corr} -50mV) foram determinadas como uma forma eficaz de comparar a resposta das diferentes amostras quando deslocadas da condição estacionária caracterizando o potencial de corrosão.

A análise dos resultados das amostras revestidas mostra que o E_{corr} é semelhante a cada tempo de imersão e aumenta com o aumento da exposição ao eletrólito. Por outro lado, E_{corr} para a amostra nua diminui com o tempo de imersão e é mais positivo do que amostras não revestidas após 1 h e mais negativo após 24h de imersão. O comportamento diferente para esta

última amostra pode ser explicado com base no valor i_{corr} e no comportamento de polarização. Conforme mostrado na Tabela 11, após 24 h de exposição, o i_{corr} aumenta. Ambos os ramos anódicos e catódicos das curvas de polarização sofrem despolarização ("i" em E_{corr} + 50 mV e aumento de E_{corr} -50 mV no módulo), indicando aumento da atividade de corrosão para a amostra nua. Curiosamente, a densidade de corrente em E_{corr} + 50 mV é maior para a amostra exposta durante 24h, embora uma faixa de passivação pudesse ser observada nesta curva, indicando que a camada de hidróxido de Mg formada quando ligas de Mg são expostas a diferentes eletrólitos não é muito protetora, conforme relatado por vários autores (BARIL et al., 2007; CHU; MARQUIS, 2015; LIU et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2019).

Para as amostras revestidas, o i_{corr} e as densidades de corrente anódica e catódica distantes 50 mV do E_{corr} diminuem ligeiramente, indicando maior resistência à corrosão com o tempo de imersão. Esse comportamento pode ser atribuído à precipitação de produtos de corrosão nos locais defeituosos dos diferentes sistemas de revestimentos, que podem ser decorrentes tanto do Ce no sistema de proteção (revestimentos CCe) quanto da precipitação de Mg(OH)₂. Com base nestes critérios: i_{corr} e densidades de corrente em condições polarizadas, a classificação da proteção pode ser estabelecida como CCe/Sol-gel> Sol-gel> CCe em ambos os tempos de imersão. Esses resultados apontam para uma proteção mais efetiva proporcionada pelo sistema dublo, indicando um efeito sinérgico entre os dois tratamentos.

			1h			
	Ecorr	icorr	iocp+50mV	iocp-50mV	Epit	Prot. range
Amostras	[V vs Ag/AgCl]	[µA.cm ⁻²]	[µA.cm ⁻²]	[µA.cm ⁻²]	[V]	[V]
WE43	-1,59	2,77	17,84	17,64	-	-
CCe	-1,66	3,43	22,27	27,02	-1,24	0,42
Sol-gel	-1,64	1,05	12,59	15,78	-1,35	0,29
CCe/Sol-gel	-1,65	0,66	5,33	9,36	-1,33	0,32
			24h			
	Ecorr	icorr	iocp+50mV	iocp-50mV	Epit	Prot. range
Amostras	[V vs Ag/AgCl]	[µA.cm ⁻²]	[µA.cm ⁻²]	[µA.cm ⁻²]	[V]	[V]
WE43	-1,66	10,93	26,79	36,67	-1,23	0,43
CCe	-1,57	3,04	16,33	20,91	-1,14	0,43
Sol-gel	-1,57	0,75	4,73	5,09	-1,41	0,16
CCe/Sol-gel	-1,59	0,63	4,21	4,86	-1,35	0,24

Tabela 11 - Os parâmetros eletroquímicos foram extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica com e sem os diferentes revestimentos após 1 he 24 h de imersão em 0,1 $Mol.L^{-1}$ de NaCl.

Fonte: Próprio autor

Exceto para a liga sem revestimento após 1 h de imersão, todas as curvas de polarização exibem uma faixa passiva e um potencial de ruptura (E_{pit}). Este último é relatado na Tabela 11 e a faixa passiva correspondente ($E_{pit} - E_{corr}$) para cada condição. Pode-se verificar que, embora apresentem menor i_{corr} e resposta mais polarizada sob polarização anódica, as faixas passivas para as amostras Sol-gel e CCe/Sol-gel são menores que para a amostra CCe (após 1h e 24h de imersão) e para a liga nua (24 h); além disso, diminuem com o tempo de imersão. É bem conhecido que sob condições de polarização anódica, ligas de Mg exibem uma evolução incomum de gás hidrogênio denominado efeito de diferença negativa (EDN) (FRANKEL; SAMANIEGO; BIRBILIS, 2013; SONG et al., 1997).

A eficiência protetora dos revestimentos poliméricos depende dramaticamente de sua adesão à superfície metálica; (WHITE et al., 1986) relataram que se a taxa de geração de hidrogênio na interface revestimento-metal for mais rápida do que sua remoção por difusão através do revestimento, uma bolha se formará, portanto, o aumento da quantidade de gás hidrogênio gerado na polarização anódica das amostras durante os experimentos potenciodinâmicos pode desenvolver bolhas sob o revestimento híbrido levando à sua falha precoce quando comparado, por exemplo, com o revestimento CCe. Por outro lado, considerando o efeito do tempo de imersão no potencial de ruptura, é provável que, com o aumento do tempo de imersão, os revestimentos fiquem mais encharcados com moléculas de água que estarão mais prontamente disponíveis para o mecanismo de EDN, diminuindo assim o potencial de ruptura.

A Figura 39 exibe os diagramas comparativos de Nyquist e Bode para as amostras não revestidas e revestidas, adquiridas após 1 h de imersão em 0,1 Mol.L⁻¹ de NaCl. Os diagramas mostram um módulo de impedância mais alto para as amostras Sol-gel e CCe/Sol-gel do que as amostras CCe e da liga WE43 não revestidas em toda a faixa de frequência. Por outro lado, essas duas últimas amostras têm um módulo de impedância muito semelhante. Para todo o conjunto de amostras, os diagramas de Nyquist (Figura 39c) são compostos por dois loops capacitivos seguidos por um loop indutivo de baixa frequência. Um exame mais detalhado dos diagramas de ângulo de fase (Figura 39b) mostra um deslocamento do ângulo de fase para frequências mais altas para as amostras revestidas por Sol-gel e CCe/Sol-gel, que podem ser devido a presença da camada híbrida. A comparação das respostas de impedância das diferentes amostras após este curto período de imersão permite classificar a resistência à corrosão na seguinte ordem decrescente: CCe/Sol-gel> Sol-gel> CCe > WE43, o que está de acordo com

os resultados de polarização. Observe que os resultados exibidos nas Figuras 38 e 39 indicam as diferenças mínimas entre a resistência à corrosão das amostras nuas e recobertas com Ce



Figura 39 - Resultados de EIE: (a-b) Diagramas de Bode e (c) Nyquist das diferentes amostras em 0,1 Mol.L⁻¹ de NaCl após 1 h.

Fonte: Próprio autor

A evolução das respostas EIE durante 24h de exposição ao eletrólito de teste para todo o conjunto de amostras é exibida na Figura 40 utilizando diagramas de Nyquist (Figura 40a, c, e, g) e ângulo de fase (Figura 40b, d, f, h). Todas as amostras apresentaram tendências semelhantes e, no geral, é possível verificar um aumento inicial dos módulos de impedância até 12-18h, seguido de um comportamento quase estável e uma ligeira diminuição para os períodos de imersão mais prolongados, que foi variável de acordo com amostra analisada (ver Figura 41). As frequências características dos loops indutivos diminuem com o tempo de imersão; portanto, eles se tornam menos definidos para períodos de imersão mais extensos e indicam uma cinética mais lenta. Para a amostra nua, o aumento inicial do módulo de impedância pode ser atribuído ao espessamento da camada de óxido, enquanto o início da corrosão localizada pode explicar a deterioração das propriedades de proteção da camada, que foi mais evidente para a amostra desprotegida. Os diagramas também mostram que durante todo o período de ensaio, não houve alteração nas formas do diagrama de Nyquist (Figura 40a, c, e, g), indicando que não há variação no mecanismo de corrosão; no entanto, um olhar mais atento nos diagramas de ângulo de fase (Figura 40f, h) mostra que, para as amostras revestidas com os revestimentos híbridos, há uma mudança do ângulo de fase de alta frequência para frequências mais baixas com tempo de imersão, que não é verificado para as outras duas amostras. Esta característica indica uma captação progressiva de água pela camada de revestimento híbrido, e será explorada posteriormente na proposição do modelo físico para o procedimento de adaptação do circuito elétrico equivalente (CEE).



Figura 40 - Nyquist e diagramas de ângulo de fase durante 24 h de imersão em 0,1 Mol.L⁻¹ de NaCl (a, b) WE43-T5, (c, d) CCe, (e, f) Sol-gel, (g, h) amostra de CCe/Sol-gel.

Fonte: Próprio autor

O módulo de impedância de baixa frequência pode ser usado para comparar a resistência à corrosão das amostras. A Figura 41 mostra a evolução do módulo de impedância (10 mHz) com tempo de imersão para todo o conjunto de amostras (as barras de desvio padrão foram incluídas para verificar a reprodutibilidade). As amostras submetidas a quaisquer tratamentos de proteção apresentaram módulo de impedância superior ao da amostra nua para o período testado, indicando aumento da resistência à corrosão. No entanto, a amostra CCe/Sol-gel continuamente apresentou o melhor desempenho, quase uma ordem a mais do que a amostra nua. Após 24h de imersão, o módulo de impedância baixa frequência para a liga WE43, CCe, Sol-gel, CCe/Sol-gel foram, respectivamente: 4,82x103 Ohm.cm², 7,74x103 Ohm.cm², 2,38x104 Ohm.cm², 3,01x104 Ohm.cm². Esses valores indicam a mesma ordem de resistência à corrosão verificada após apenas uma hora de teste. Além disso, é possível observar que o módulo de impedância para a amostra não revestida é maior para 24 h do que para 1 h de imersão, contrariando o que se observa nos resultados potenciodinâmicos (Tabela 11), onde é possível observar que o i_{corr} é maior para 24h do que para 1 h de imersão.

Figura 41- Evolução com um tempo de imersão do módulo de impedância a 10 mHz em 0,1 Mol.L⁻¹ de NaCl do substrato não revestido, revestimento de conversão de cério (CCe), revestimento Sol-gel e revestimento CCe/Sol-gel até 24h.



Fonte: Próprio autor

A Tabela 12 mostra a variação dos elementos passivos do CEE com o tempo de imersão. Inicialmente, a resistência do eletrólito (Rs) praticamente dobrou para as amostras Sol-gel e CCe/Sol-gel em comparação com as amostras da liga WE43 e CCe. Esse resultado indica que, nas duas primeiras amostras, o eletrólito deve penetrar nos sítios defeituosos (poros) dos revestimentos híbridos antes de atingir as regiões reativas da superfície do eletrodo (ver modelo proposto na Figura 42); o baixo valor dessa resistência indica que as vias condutoras são facilmente estabelecidas através da camada híbrida. A resistência associada ao circuito capacitivo de alta frequência, a resistência à transferência de carga (Rtc) para todas as amostras, aumenta inicialmente (até 18 h), o que pode refletir a precipitação de produtos de corrosão de proteção. No entanto, comparando as amostras sem (WE43 e CCe) e com o revestimento híbrido (Sol-gel e CCe/Sol-gel), Rtc para essas duas últimas amostras é cerca de quatro vezes maior, indicando a precipitação de produtos de corrosão com melhores propriedades de barreira, como sugerido por Hernández-Barrios e colaboradores (2020) e a redução da área exposta de Mg desprotegido devido à presença do revestimento híbrido.

Os valores de capacitância do filme do revestimento (CPE-F) para as amostras não revestidas (WE43-T5 e CCe) foram cerca de uma ordem de magnitude maiores do que aqueles associados às amostras Sol-gel e CCe/Sol-gel, indicando uma camada protetora mais fina. Em relação à variação desse parâmetro, ele permanece praticamente constante para a amostra WE43 nua e é um pouco maior e com tendência de aumento para a amostra CCe. Isso provavelmente se deve à natureza hidrofílica do precipitado de Ce, contribuindo para aumentar a interação com as moléculas de água.

Para as amostras com revestimento híbrido, verifica-se um aumento constante da capacitância, indicando ingresso progressivo de água, o que concorda com o deslocamento do ângulo de fase de alta frequência para frequências menores com o tempo de imersão (Figura 40). Curiosamente, mesmo apresentando os maiores valores associados ao Rtc, a capacitância do revestimento CCe/Sol-gel aumenta em uma taxa mais rápida, indicando entrada de água mais fácil do que na amostra Sol-gel, o que pode ser consequência da presença de precipitados hidrofílicos de Ce neste sistema de proteção. Os resultados do ajuste para o loop capacitivo de alta frequência também mostram que, à medida que a estrutura do sistema de proteção se torna mais complexa, o expoente CPE (n) se afasta do valor da unidade ideal. Portanto, uma distribuição normal de constantes de tempo dentro da espessura do revestimento pode ser associada, como sugerido por Hirschorn e colaboradores (2010), um argumento que foi usado

recentemente por Mauricio et al. (2019) (MAURICIO et al., 2019) para explicar a resposta de impedância do Al anodizado revestido com sistemas de revestimento híbridos semelhantes.

É importante enfatizar que, conforme amplamente exposto na literatura, a camada de óxido no topo da superfície de Mg exposta a diferentes eletrólitos é composta por uma camada porosa e não protetora, principalmente Mg(OH)₂, sobre uma camada fina camada compacta e protetora de MgO (LIU et al., 2019; PEREIRA et al., 2021). A percolação da solução híbrida dentro da estrutura da camada porosa seguida de sua secagem durante a etapa de cura deve explicar os valores de "n" relativamente baixos para a amostra Sol-gel; além disso, como mostrado na Tabela 12, "n" torna-se ainda mais baixo para a amostra CCe/Sol-gel, neste caso, a camada híbrida deve se infiltrar dentro da estrutura de lama seca da camada de conversão de Ce, levando a um comportamento ainda mais complexo.

Finalmente, os elementos passivos associados à difusão de Mg dentro da camada porosa em massa são representados pela resistência à difusão (R-W) e o expoente associado à impedância de *Warburg* (n-W). Os valores para "n" estão dentro do limite de 0,4-0,6, indicando uma concordância justa com um processo controlado por difusão. Por outro lado, a resistência associada ao processo de difusão (R-W) aumenta em até 12 horas, relacionada à precipitação de produtos protetores contra corrosão. Então, conforme os diferentes sistemas se deterioram com o tempo de imersão, ele começa a diminuir.

Liga WE43						
Time	Rs	CPE-F	n F	Rtc	R-W	n W
(h)	(Ω.cm ²)	$(F.cm^{-2}.s^{(n-1)})$	П-Г	$(\Omega.cm^2)$	(Ω.cm ²)	11- VV
1	67,23	1,73E-05	0,92	1820	1248	0,47
4	63,37	1,61E-05	0,93	2550	1652	0,44
6	61,70	1,59E-05	0,93	2915	1871	0,41
12	63,51	1,53E-05	0,93	4858	1926	0,42
18	65,68	1,56E-05	0,92	4926	1668	0,45
24	64,48	1,61E-05	0,92	3177	1645	0,42
ССе						
Time	Rs	CPE-F	n F	Rtc	R-W	n W
(h)	$(\Omega.cm^2)$	$(F.cm^{-2}.s^{(n-1)})$	11 - F	$(\Omega.cm^2)$	$(\Omega.cm^2)$	11- VV

Tabela 12- Resultados do procedimento de ajuste dos diagramas EIE com o CEE da Figura 41 para a liga WE43 sem revestimento e com os diferentes revestimentos.

1	71,32	1,63E-05	0,91	2060	1542	0,45
4	69,34	1,73E-05	0,92	4449	3277	0,41
6	69,85	1,77E-05	0,92	4989	3784	0,41
12	71,08	1,82E-05	0,91	5715	4270	0,39
18	71,27	1,88E-05	0,91	5768	4252	0,38
24	69,22	1,94E-05	0,91	4363	3574	0,40
			Sol-gel			
Tempo	Rs	CPE-F		Rtc	R-W	
(h)	(Ω.cm ²)	$(F.cm^{-2}.s(^{n-1}))$	n-F	$(\Omega.cm^2)$	(Ω.cm ²)	n-W
1	101,90	1,16E-06	0,89	9370	6586	0,39
4	149,10	1,36E-06	0,88	14209	8460	0,47
6	148,20	1,46E-06	0,88	15124	9103	0,48
12	148,50	1,66E-06	0,87	15331	9086	0,50
18	147,50	1,91E-06	0,86	16202	8755	0,52
24	141,90	2,07E-06	0,87	15220	9009	0,48
		CO	Ce/Sol-gel			
Tempo	Rs	CPE-F	F	Rtc	R-W	**7
(h)	(Ω.cm ²)	$(F.cm^{-2}.s^{(n-1)})$	n-F	(Ω.cm ²)	(Ω.cm ²)	n-w
1	121,60	1,47E-06	0,79	12780	10486	0,42
4	109,20	4,18E-06	0,75	16600	8338	0,52
6	110,60	5,14E-06	0,74	20968	8906	0,54
12	116,80	6,52E-06	0,75	26501	8592	0,59
18	120,00	7,17E-06	0,77	26911	8141	0,60
24	116,50	7,69E-06	0,79	22485	7141	0,59

Os resultados dos procedimentos de ajuste mostraram que todo o conjunto de diagramas EIE foi equipado com um único CEE; portanto, os diagramas de impedância experimentais não foram capazes de separar as contribuições dos diferentes revestimentos daquelas do substrato nu. No entanto, com base nos resultados apresentados na Tabela 12, um modelo físico para as amostras revestidas com os diferentes sistemas pode ser proposto (Figura 42).

Os resultados apresentados na Tabela 12 mostraram um aumento de Rs para as amostras protegidas com o revestimento híbrido (Sol-gel e CCe/Sol-gel), indicando um aumento na via resistiva. Esse desempenho foi associado à penetração do eletrólito através de locais defeituosos

(poros) do revestimento híbrido. Conforme mostrado em vários procedimentos de ajuste EIE de amostras revestidas, a resistência dos poros é frequentemente associada em paralelo com a capacidade de revestimento (LAMAKA et al., 2008).

No entanto, na presente investigação, a resistência escassa dos poros (décimos de Ohm.cm²) impede que os diagramas EIE detectem o revestimento híbrido e, portanto, na região de alta frequência, duas resistências em série foram detectadas (ver Figuras 41b e c). Por outro lado, os valores do CPE associado ao loop capacitivo de alta frequência foram cerca de uma ordem de magnitude menor para a amostra com revestimento híbrido. Levando em consideração o modelo físico apresentado na Figura 29b, esta resposta poderia estar associada tanto a uma película protetora mais espessa levando a um valor capacitância do filme (Cf) mais baixo quanto à redução da superfície de Mg exposta ao eletrólito através dos locais defeituosos do protetor do filme, resultando em uma redução da capacidade de camada dupla (Cdl), esta última hipótese é corroborada pelo aumento de Rtc quando a amostra é protegida com o revestimento híbrido.

A camada de óxido de Mg é composta por uma fina película protetora sobre a qual existe uma camada porosa não protetora. É proposto para as amostras Sol-gel e CCe/Sol-gel, a percolação do revestimento Sol-gel através desta camada porosa (no caso da amostra CCe/Solgel por uma camada de conversão de Ce trincada) ocorreria, assim, aumentando a espessura total da camada protetora e levando a uma diminuição do Cf. Portanto, os dois fenômenos (espessamento da camada protetora e redução da área exposta do substrato exposto ao eletrólito) resultariam em um sistema mais protetor, conforme verificado nos resultados gerais da presente investigação.

É importante enfatizar que a ordem de magnitude do CPE determinada para o loop capacitivo de alta frequência para os revestimentos Sol-gel e CCe/Sol-gel (10⁻⁶ F.cm⁻²s (n⁻¹)) não é compatível com uma espessura camada protetora, geralmente da ordem de poucos micrômetros, determinada para revestimentos Sol-gel, apoiando o modelo físico proposto. Por outro lado, para a amostra protegida apenas com o revestimento de conversão Ce, a pequena espessura desta camada levaria apenas a um ligeiro aumento na resistência à corrosão, conforme verificado nos resultados experimentais.


Figura 42 - Modelo físico para os diferentes sistemas de revestimento: (a) CCe, (b) Sol-gel e (d) Sol-gel/CCe.

Fonte: Próprio autor

Depois de completar os experimentos EIE, micrografias por MEV das superfícies corroídas dos substratos não revestidos e revestidos foram tiradas, como mostrado na Figura 43. As Figuras 43a e b representam o substrato não revestido; da imagem de menor ampliação, observa-se um ataque de corrosão relativamente uniforme (Figura 43a), enquanto a imagem de maior ampliação (Figura 43b) mostra uma estrutura rachada que pode indicar locais preferenciais para o início do ataque local. Uma grande quantidade de oxigênio foi detectada na análise EDS realizada nesta última região (Figura 43c), indicando a formação de uma camada espessa de produto de corrosão. A análise de EDS mostrada na Figura 43c também sugere a incorporação de elementos terras raras na composição da camada de óxido, o que pode explicar a resistência superior à corrosão desta liga em comparação com outras submetidas a soluções ainda menos agressivas (LAMAKA et al., 2008). Como já discutido, a corrosão mais uniforme da liga WE43 pode ser atribuída pela redução da corrosão microgalvânica interna.

A Figura 43d representa a morfologia da superfície da amostra CCe após os testes EIE. A superfície corroída apresenta uma estrutura trincadas muito semelhante à apresentada pela amostra Sol-gel (Figura 43g), indicando que pode ser originada da corrosão do substrato da liga, visto que nenhum Ce está presente nesta última amostra. Essa morfologia também é semelhante à representação esquemática proposta por Leleu e colaboradores (2018) para a camada porosa de Mg(OH)₂ formada em uma liga de Mg-TR e também foi relatado para outras ligas de Mg modificadas por terras raras em diferentes meios (ZHOU et al., 2021). Por outro lado, a micrografia com maior definição (Figura 43e) mostra uma região com trincas mais estreitas semelhantes à mostrada na Figura 33c; algumas delas são preenchidas com produto de corrosão branco, indicando precipitação de óxido dentro dessas características microestruturais. As figuras também exibem minúsculos nódulos brancos regularmente distribuídos por toda a superfície da amostra, cujo contraste brilhante indica precipitação de óxido (Figura 43f). A comparação entre as razões Mg/Ce para a amostra de CCe antes (Figura 33d) e após (Figura 43f) os testes de EIE mostram um aumento importante da quantidade de Ce na camada de produto de corrosão, indicando um enriquecimento importante de espécies de Ce. No entanto, a rede de trincas deve constituir como vias de corrosão para penetração agressiva de eletrólitos; portanto, o comportamento de corrosão desta amostra foi apenas ligeiramente superior ao da amostra WE43 nua.

As Figuras 43g e h mostram a morfologia da superfície da amostra Sol-gel após os testes EIE. A superfície corroída (Figura 43g) mostra uma rede de trincas, cuja origem já foi comentada no parágrafo anterior; no entanto, nenhuma mancha esbranquiçada foi identificada, e a micrografia com maior aumento (Figura 43h) é mais lisa, diferenciando a morfologia desta superfície corroída da amostra de CCe. Em comparação com a amostra não corroída (Figura 33g), a composição química da superfície corroída (Figura 43i) indica incorporação de Y e Nd na camada de produto de corrosão e uma diminuição importante no teor de Si, mostrando assim que a camada híbrida está sendo danificada e lixiviado pelo eletrólito de teste. Porém, conforme indicado nos resultados da caracterização eletroquímica da corrosão, o revestimento ainda é eficaz na proteção anticorrosiva, contribuindo para melhor desempenho anticorrosivo em comparação com as amostras WE43 e CCe. Por fim, uma comparação qualitativa entre as micrografias das Figuras 43d e 43g mostra claramente que a rede de trincas é menos densa quando a camada híbrida é aplicada na superfície da liga, reduzindo as vias de penetração do eletrólito, o que também pode contribuir para a melhoria da resistência à corrosão.

A superfície corroída da amostra CCe/Sol-gel após o teste EIE é representada nas Figuras 43j e k. Esta amostra apresenta uma superfície que pode ser melhor correlacionada com a amostra antes dos ensaios eletroquímicos (Figura 33h), corroborando com o aumento do desempenho anticorrosivo demonstrado nos testes de corrosão eletroquímica. Porém, o aumento da densidade das regiões trincadas indica penetração do eletrólito, justificando o módulo EIE descendente após 24h (Figura 41). Os resultados da caracterização de EDS, apresentados na Figura 43, mostram menores quantidades de elementos terras raras incorporadas na camada de produto de corrosão quando comparados com a Figura 43i, o que é coerente com o menor grau de corrosão em comparação com as outras amostras. Por outro lado, foi identificada uma quantidade maior de Si do que para o sistema Sol-gel corroído, indicando que o revestimento híbrido está mais bem preservado.

Figura 43 - Micrografias MEV e análises de EDS foram obtidas após o teste EIE do substrato não revestido (a-c), revestimento de conversão de cério (d-f) (CCE), revestimento de sol gelrid (g-i) Sol-gel e (j-l) duplo CCe/Sol-gel no substrato WE43.



Fonte: Próprio autor

A proteção ativa (autocura) proporcionada pelos inibidores à base de Ce é uma característica desejável a ser exibida por qualquer sistema de proteção contra corrosão. Na literatura, vários autores relataram propriedades de autocura para sistemas de proteção baseados em Ce (PALOMINO et al., 2009; YOGANANDAN; PREMKUMAR; BALARAJU, 2015), incluindo para ligas de Mg (JIAN; YANG; CHANG, 2020). A Figura 44 exibe os diagramas LEIM das amostras revestidas por Sol-gel (Figura 44a, c, e, g) e CCe/Sol-gel (Figura 44b, d, f, h) com um defeito artificial imerso em solução de NaCl 5 mM por até 24h.

Para a amostra Sol-gel a atividade anódica na região defeituosa, caracterizada por sua alta admitância, é mantida e cresce levemente até o final do teste. Ao contrário, a atividade de corrosão na amostra CCE/Sol-gel é rapidamente (Figura 44d) e consistentemente reduzida até o final do teste, indicando uma atividade de autocura contínua. Esses resultados mostram que os íons Ce liberados do sistema de revestimento podem migrar para os locais defeituosos, precipitando-se em regiões com atividade catódica (HINTON, 1992; HINTON; ARNOTT; RYAN, 1984), dificultando assim a continuidade da atividade corrosiva.





Fonte: Próprio autor

5.4 ENSAIO DE PROPAGAÇÃO DE TRINCA

5.4.1 Crescimento de Trinca por fadiga

A Figura 45 mostra as curvas da taxa de propagação de trinca por fadiga (da/dN) em função da variação do fator de intensidade de tensão aplicado (ΔK), para as direções TL e LT, considerando os ambientes ar (Figura 45a) e salino (Figura 45b). Refletindo a relativa homogeneidade microestrutural, as direções avaliadas (TL e LT) revelam um comportamento de propagação de trinca por fadiga semelhante. Observe que existem duas taxas de propagação de trinca por fadiga (PTF) diferentes (seção a (Sa) e b (Sb)) na região II, independente do ambiente considerado, com diferentes valores de m e C. Os resultados indicam que o meio de cloreto de sódio afeta intensamente a resistência a propagação de trinca por fadiga da liga WE43. Observou-se que no ambiente salino houve forte efeito de fechamento de trinca para valores de ΔK próximos à região I (até 4,5 MPa.m^{1/2}), seguido de S(a) bastante acentuado (m = 9,0) na região II (para valores de ΔK entre 4 e 8 MPa.m^{1/2}), à medida que ΔK aumenta, a taxa de PTF é reduzida, mudando o valor de m de 9 para 5 (S(b)). Quando comparado com os valores ao ar, no final da região II a taxa de PTF em ambiente salino atinge duas ordens de magnitude em $\Delta K = 11$ MPa.m^{1/2}, bem como, há uma diminuição no valor de K_{max} (de aproximadamente 30 a 20 MPa.m^{1/2}). Além disso, foi observado que a direção LT parece ser ligeiramente menos resistente à corrosão-fadiga do que a direção TL em S(a) da região II. Esses efeitos na resistência à corrosão e fadiga da liga WE43 são discutidos em detalhes abaixo. Os parâmetros m e C da equação 1 são apresentados na Tabela 13.



Figura 45 - Curvas de taxa de PTF para amostras TL e LT a uma razão R de 0,1. a) testado em ar e b) ambientes salinos.

Fonte: Próprio autor

Amostros	a 15 - Parameu	ros m e C da	lei de Paris.
Alliosulas	Seçao	111	C
			[(mm/ciclo)/(MPa.m ^{0,5}) ^m]
WE43-TL	(a)	3,66	5,00E-7
	(b)	1,85	1,09E-5
WE43-LT	(a)	3,60	5,76E-7
	(b)	1,60	1,84E-5
WE43-TL – 3,5% NaCl	(a)	9,05	2,06E-10
	(b)	5,19	6,17E-7
WE43-LT – 3,5% NaCl	(a)	9,26	7,88E-11
	(b)	4,48	3,00E-6

Fonte: Próprio autor

As curvas da taxa de PTF da liga WE43 testadas em ar exibem duas seções lineares distintas, como pode ser visto na Figura 45. A primeira seção é caracterizada por uma curva de inclinação mais íngreme do que a segunda, indicando uma diminuição na taxa de PTP com o aumento do fator de intensidade de tensão. A região III exibe o maior valor de m do que os anteriores, pois K_{max} está aproximando os valores K_C (ar) ou K_{ISCC} (ambiente salino). No entanto, as taxas de PTF foram bastante afetadas quando testadas em ambiente salino. O ambiente rico em cloreto aliado a tensões mecânicas aumentou a taxa de PTF (Figura 35) que se refletiu nos valores de m e C (Tabela 13). Também pode ser notado que não há mudança de padrão ao comparar as curvas em ambientes de ar e salinos, em que ambas exibem uma diminuição nas taxas de PTF durante as transições de região, por exemplo do estágio I ao II.

O efeito de fechamento da trinca observado nas amostras testadas em ambiente salino no estágio inicial de propagação da trinca (região I) pode ser correlacionado com a plasticidade da trinca, óxidos e rugosidade da superfície da fratura na região do limiar devido ao deslocamento relativamente pequeno da abertura da trinca, conforme relatado por (MENG et al., 2020). Este efeito faz com que a curva se desloque para a direita, conforme visto na Figura 44, em valores de Δ K próximos a 4 MPa.m^{1/2}, também caracterizado por uma taxa de propagação de trinca mais lenta em valores de baixa tensão e taxa de propagação mais rápida em valores de alta tensão. O fechamento de trincas pode ser facilmente induzido por deformação plástica permanente e deslizamento irreversível ocorrendo no pico de tensão devido à rugosidade da superfície e pelos óxidos durante a interação da liga WE43 com o meio salino. Os íons metálicos com hidroxilas formam os produtos de corrosão, seguindo as reações 8, 9 e 10 apresentadas anteriormente, resultando nos produtos de corrosão observados na superfície das amostras em contato com a solução durante o ensaio.

Em geral, nas seções (a) e (b), a taxa de PTF nas ligas de Mg em um ambiente de cloreto de sódio é fortemente afetada pela associação de dissolução anódica e fragilização por hidrogênio (WANG et al., 2017). Além disso, a dissolução anódica intensificada pela solução contendo cloreto pode ocorrer em toda a superfície da amostra que esteve em contato com a solução e levando à geração de hidrogênio na superfície. A dissolução local na ponta da trinca e os átomos de hidrogênio gerados podem se difundir e se concentrar na ponta da trinca devido aos campos de alta tensão-deformação, contribuindo para a aceleração da taxa de PTF, conforme observado por (UEMATSU et al., 2014).

5.4.2 Influencia da direção no crescimento de trinca

Uma observação mais detalhada da relação entre a taxa de PTF e o comprimento da trinca, e a micrografia do rastro da trinca para ambas as amostras LT e TL são apresentadas na Figura 46 e 47. É possível observar que o caminho da trinca permaneceu na horizontal, apresentando apenas uma ligeira inclinação para baixo e a taxa de PTF aumenta monotonicamente com a extensão da trinca, com uma ligeira queda na taxa de PTF em torno de a = 15 mm, correspondendo a um valor de ΔK de aproximadamente 6 MPa m^{1/2}, na transição da seção (a) (m = 3,6) e seção (b) (m = 1,8), para ambas as direções (Figura 46a e 47a). A direção TL (Figura 46b, c e d) e direção LT (Figura 47b, c e d) têm comportamento semelhante, com a propagação da trinca ocorrendo em uma mistura de modos de fratura intergranular e transgranular, mas com predominância defratura intergranular. A trinca transgranular ocorre principalmente devido ao deslizamento dos planos e também pode ser influenciada pelos precipitados (CULBERTSON; JIANG, 2016; JAHEDI; MCWILLIAMS; KNEZEVIC, 2018b; VASUDEVAN; SADANANDA; RAJAN, 1998).

Figura 46 - A taxa de PTF correlacionada com micrografias e micrografias capturadas em diferentes posições ao longo do caminho da trinca para a amostra TL, testada em ambiente de ar. a) Taxa de PTF em função do comprimento da trinca, b) Região do início da trinca primária, c) Região do meio da trinca primária e d) Região do final da trinca primária.



Fonte: Próprio autor

Figura 47 - A taxa de PTF correlacionada com micrografias e micrografias capturadas em diferentes posições ao longo do caminho da trinca para a amostra TL, testada em ambiente de ar de laboratório. a) Taxa de PTF em função do comprimento da trinca, b) Região do início da trinca primária, c) Região do meio da trinca primária e d) Região do final da trinca primária.



Fonte: Próprio autor

A mesma análise anterior, mas considerando o meio de cloreto de sódio é apresentada nas Figuras 48 e 49, onde foi possível observar algumas características distintas quando comparadas aos corpos-de-prova testados no ar. Em primeiro lugar, é possível seguir um caminho de trinca mais horizontal e segundo, o primeiro estágio da região II ocorre na faixa de 4-9 MPa.m^{1/2} (direção TL - Figura 48a, e LT direção -Figura 49a). Considerando o caminho da trinca e taxa de propagação as amostras nas direções TL (Figura 48b, c e d) e direção LT (Figura 49b, c e d) apresentaram comportamentos semelhantes. O ambiente salino mudou o modo de propagação de uma mistura de intergranular e transgranular para um modo predominantemente transgranular. Outro aspecto essencial observado é o maior número de trincas secundárias, que se propagam em direção à trinca primária, indicando o enfraquecimento da estrutura. As trincas secundárias observadas são decorrentes da interação do material com o ambiente corrosivo. Íons de cloreto agressivos combinados com tensões cíclicas podem causar trincas no filme de óxido formado na superfície da liga WE43. Consequentemente, o hidrogênio terá uma nova área para penetrar no material e iniciar novas frentes de trinca por fadiga. O hidrogênio pode ser incorporado na frente das trincas e de todas as superfícies expostas no ambiente corrosivo, concentrando-se em precipitados, defeitos e contornos de grão (SUN et al., 2021; UEMATSU et al., 2014; WANG et al., 2017). A presença de átomos de hidrogênio reduz a força de ligação entre os contornos dos grãos, levando à nucleação de trincas secundárias, que se iniciam nos contornos e se propagam em direção à trinca primária. Além disso, esse processo ativa o sistema de escorregamento nos grãos adjacentes, repetindo o processo de nucleação que provoca novas trincas, que posteriormente se propagam por clivagem.

Figura 48 - Taxa de PTF correlacionada com micrografias e micrografias capturadas em diferentes posições ao longo do caminho de trinca para a amostra TL, testada em ambiente corrosivo. a) Taxa de PTF em função do comprimento da trinca, b) Região do início da trinca primária, c) Região do meio da trinca primária e d) Região do final da trinca primária.



Fonte: Próprio autor

Figura 49 - A taxa de PTF correlacionada com micrografias e micrografias capturadas em diferentes posições ao longo do caminho da trinca para a amostra LT, testada em ambiente corrosivo. a) Taxa de PTF em função do comprimento da trinca, b) Região do início da trinca primária, c) Região do meio da trinca primária e d) Região do final da trinca primária.



Fonte: Próprio autor

A análise EBSD foi usada para uma observação cristalográfica dos ramos que acontecem perto da trinca primária (setas 2 e 3) e na trinca primária (seta 1), representadas na Figura 50. Esta análise foi realizada apenas na amostra na direção LT testada em ar. Uma região foi cuidadosamente selecionada no estágio II de propagação. A Figura 50a mostra o mapa de figura polar inversa (FPI) da superfície, seção transversal da amostra testada. É possível observar que a propagação e ramificações da trinca primária ocorrem em várias direções ao eixo c de cada grão (perpendicular ao plano basal), conforme sugerido por Morita e colaboradores (2010). Além disso, é possível notar uma má indexação nas regiões próximas à trinca, ocasionada pela deformação plástica natural na ponta da trinca durante o carregamento cíclico. A Figura 50b exemplifica melhor o comportamento de propagação da trinca, sendo possível observar a relação entre a direção macroscópica da trinca e a orientação cristalográfica de cada grão.

Figura 50 - Mapa de figura de polo inverso obtido por EBSD da amostra LT, testada em ambiente de ar e b) representação do posicionamento do plano basal à superfície de fratura.

Fonte: Próprio autor

De acordo com a Figura 50, a propagação da trinca ocorre principalmente no modo de fratura transgranular, em direções perpendiculares ao eixo c, paralelas ao plano basal $(0\ 0\ 0\ 1)$. É possível observar uma orientação aleatória nos grãos próximos à trinca, sugerindo que esses grãos apresentam diferentes propensões de reorientação durante a deformação, também relatado em outras pesquisas (ADAMS; ALLISON; JONES, 2016; MORITA et al., 2010). Além disso, conforme discutido por Jahedi, Mcwilliams e Knezevic (2018b), a fratura transgranular na liga WE43 pode ser atribuída ao deslizamento planar do plano basal devido ao cisalhamento pelo deslocamento de precipitados coerentes, que são formados na matriz de Mg, combinados com a fratura intergranular, que ocorre devido à presença dos precipitados coerentes nos contornos dos grãos. Ademais, a mudança na direção por clivagem pode ser decorrente da descontinuidade espacial dos sistemas de escorregamento localizados nos contornos dos grãos, bloqueando a continuidade do movimento da trinca e a ativação dos sistemas de escorregamento nos grãos vizinhos. A deformação plástica resulta da combinação entre basal, prismático, piramidal <c + a>, além da presença de deformação por maclas. A deformação começa com a atividade de deslizamento basal e subsequentemente piramidal, sendo muito eficaz na formação do polo basal de acordo com a direção de carregamento (JAHEDI; MCWILLIAMS; KNEZEVIC, 2018b).

5.4.3 Análise fractográfica das superfícies de fratura

A Figura 51 mostra as macros imagens das morfologias da superfície de fratura após os ensaios de PTF. Existem diferenças significativas nos aspectos gerais da superfície, comparando as morfologias macroscópicas da liga WE43 nos testes em ar e em ambiente de cloreto. Nenhuma deformação visível é observada ao longo das extremidades da amostra e na sua espessura. As superfícies de fratura são brilhantes no ar laboratorial (Figura 51a), enquanto são escuras, mais rugosas e degradadas em ambientes de cloreto (Figura 51b) devido ao efeito do ambiente corrosivo (UEMATSU et al., 2014).

Figura 51 - Aparência macroscópica da superfície de fratura, a) ar e b) ambiente de cloreto.



Direção do crescimento da trinca

Fonte: Próprio autor

A Figura 52 mostra as micrografias por MEV das superfícies de fratura considerando o ambiente de ar, níveis de ΔK de 3 e 11 MPa.m^{1/2} e direções TL e LT. Pelas imagens, é possível ver a dominância de um modo de crescimento de trinca intergranular com forma frágil, também relatado anteriormente em ligas de Mg (STAMPELLA; PROCTER; ASHWORTH, 1984).

As Figuras 52a e b correspondentes a um valor ΔK de aproximadamente 3 MPa.m^{1/2} (próximo à região I na Figura 45) mostram um modo de crescimento de trinca cristalográfica com muitas trincas secundárias. É possível observar algumas facetas (planas ou em V) e degraus (saliências) em alguns grãos, cujo tamanho parece coincidir com o tamanho do grão da liga, separados por algumas partículas de segunda fase (Y, Nd e Zr). As partículas são observadas distribuídas dentro do grão e nos seus contornos. As morfologias facetadas são mais extensas na direção LT.

Com um valor de ΔK mais alto (Figura 52c e d) de aproximadamente 11 MPa.m^{1/2} (final da região II na Figura 45) é possível observar um modo de crescimento de trinca transgranular sem degraus significativos e apenas algumas características facetadas. A Figura 52d mostra algumas estrias, representando um micromecanismo de fadiga ainda controlado pela deformação plástica.

Figura 52 - Superfícies de fratura de amostras testadas no ar do laboratório. ΔK aproximadamente 3 MPa m^{1/2} a) TL e b) direções LT, e ΔK aproximadamente 11 MPa m1/2 c) TL e d) e (e) direções LT.



Fonte: Próprio autor

As superfícies de fratura dos ensaios em ambiente de cloreto de sódio, mostrado na Figura 53, inicialmente foram totalmente cobertas com produtos de corrosão. Portanto, antes da análise da fractografica por MEV, foram lavados com uma solução de 200g de CrO₃, 10g de AgNO₃, 20g de BaNO₃ dissolvidos em 1000 mL de água destilada. No entanto, algumas evidências dos produtos corrosivos permaneceram na superfície. A liga exibe mecanismos de fratura semelhantes em ambas as direções, conforme apresentado na Figura 53. No entanto, a superfície de fratura correspondente a um valor de ΔK de aproximadamente 3 MPa.m^{1/2} apresenta uma aparência corroída e a presença de trincas secundárias (Figura 53a e b). Predominam o modo de falha frágil com alguma evidência de fratura dúctil (microcavidades), semelhante ao relatado publicado por Padekar e colaboradores (2013) (PADEKAR et al., 2013). Ainda há evidências de aparência corroída para maiores valores de ΔK , de aproximadamente 8 MPa.m^{1/2} (Figura 53c e d), e algumas evidências de que as microcavidades ainda estão presentes, mas em menor quantidade, indicando que os mecanismos de fratura mudaram para um modo de crescimento de trinca com características cristalográfica.

Assim, devido ao longo tempo de exposição na solução corrosiva em valores de ΔK mais baixos (início da seção (b) na região II) causa aumento do efeito de corrosão. Além disso, foi possível observar um aumento no número de trincas secundárias e no modo de propagação transgranular. As partículas da segunda fase também são observadas nos grãos próximos às trincas secundárias. Figura 53 - Superfícies de fratura de amostras testadas em ambiente corrosivo. ΔK de aproximadamente 5 MPa.m^{1/2} a) direções TL e b) LT. ΔK de aproximadamente 8 MPa.m^{1/2} c) direções TL e d) LT.



Fonte: Próprio autor

As ondulações observadas podem ser devido aos efeitos do hidrogênio, possivelmente coalescência das microcavidades assistida por hidrogênio (DWIVEDI; VISHWAKARMA, 2018). O hidrogênio na ponta da trinca causa diminuição da energia de ligação interatômica, facilitando a emissão subsequente de discordâncias e levando à formação simultânea de uma etapa de deslizamento na ponta da trinca e um núcleo de discordância, com deformação plástica localizada. Este processo ocorre em altos níveis de tensão e causa o aparecimento de vazios nas intersecções das bandas de deslizamento e/ou partículas. Este mecanismo é conhecido como emissão de deslocamento induzida por adsorção e foi observado por (KAPPES; IANNUZZI; CARRANZA, 2013).

A Figura 54 mostra a espectroscopia de análise de energia dispersiva de raios-X (EDS) de algumas partículas na superfície de fratura do ambiente ar e do ambiente de cloreto de sódio,

mostrado nas Figuras 54a e b. Esses resultados indicam que a composição dessas partículas é rica em Mg, Y e Nd. Além disso, é possível observar a presença de C e O, provavelmente originados da ação atmosférica e meio corrosivo.

Figura 54 - Análise química das partículas encontradas nas superfícies de fratura. a) amostras testadas em ar laboratorial e b) amostra testada em ambiente corrosivo.

			a)			weight	Atomic
					Element	%	%
					СК	7.24	18.00
			Contraction of the local division of the loc		ОК	9.83	18.36
	Weight	Atomic	and the second s		MgK	41.35	50.83
Element	%	%			ΥL	32.50	10.93
СК	4.71	10.91			NdL	9.08	1.88
ОК	5.92	10.30					
MaK	61.53	70,49				Weight	Atomic
YL	24.23	7.59	Martin	K	Element	%	%
NdL	3.62	0.70	The second second		ок	4.36	8.44
				A	MgK	63.67	81.18
			Contraction of the	2	YL	26.19	9.13
			And a state of the	$2 \mu m$		5 70	1.04
			International Property in the Independent of the		NdL	5.79	1.24
					NdL	5.79	1.24
			b)		NdL	Weight	A tomic
			b)	1. Kar	Element	Weight	Atomic %
			b)		Element	5.79 Weight % 7.06	Atomic % 17.62
			b)	150	Element CK OK	5.79 Weight % 7.06 5.64	1.24 Atomic % 17.62 10.56
			b)		NdL Element CK OK NdM	5.79 Weight % 7.06 5.64 7.98	1.24 Atomic % 17.62 10.56 1.66
			b)		NdL Element CK OK NdM MgK	5.79 Weight % 7.06 5.64 7.98 48.45	1.24 Atomic % 17.62 10.56 1.66 59.74
			b)		NdL Element CK OK NdM MgK YL	5.79 Weight % 7.06 5.64 7.98 48.45 30.88	1.24 Atomic % 17.62 10.56 1.66 59.74 10.41
			b)		NdL Element CK OK NdM MgK YL	5.79 Weight % 7.06 5.64 7.98 48.45 30.88 Weight	A tom ic % 17.62 10.56 1.66 59.74 10.41 A tom ic
			b)		NdL Element CK OK NdM MgK YL Element	5.79 Weight % 7.06 5.64 7.98 48.45 30.88 Weight %	A tom ic % 17.62 10.56 1.66 59.74 10.41 A tom ic %
			b)		NdL Element CK OK NdM MgK YL Element CK	5.79 Weight % 7.06 5.64 7.98 48.45 30.88 Weight % 6.78	1.24 Atomic % 17.62 10.56 1.66 59.74 10.41 Atomic % 15.88
			b)		NdL Element CK OK NdM MgK YL Element CK OK	5.79 Weight % 7.06 5.64 7.98 48.45 30.88 Weight % 6.78 5.44	1.24 Atomic % 17.62 10.56 1.66 59.74 10.41 Atomic % 15.88 9.56
			b)		NdL Element CK OK NdM MgK YL Element CK OK NdM	5.79 Weight % 7.06 5.64 7.98 48.45 30.88 Weight % 6.78 5.44 7.73	1.24 Atomic % 17.62 10.56 1.66 59.74 10.41 Atomic % 15.88 9.56 1.51
			b)		NdL Element CK OK NdM MgK YL Element CK OK NdM MgK	5.79 Weight % 7.06 5.64 7.98 48.45 30.88 Weight % 6.78 5.44 7.73 56.76	1.24 Atomic % 17.62 10.56 1.66 59.74 10.41 Atomic % 15.88 9.56 1.51 65.68

Fonte: Próprio autor

6. CONCLUSÕES

O comportamento à corrosão da liga WE43 em solução de 3,5% de NaCl foi avaliado e comparado ao do Mg comercialmente puro. Testes de imersão e medidas eletroquímicas foram realizados para destacar a resistência à corrosão da liga WE43, que foi atribuída às características da formação e natureza dos produtos de corrosão. O comportamento à corrosão em solução de 0,1 Mol.L⁻¹ de NaCl do revestimento de conversão de cério (CCe), revestimento híbrido Sol-gel e o revestimento duplo CCe/Sol-gel depositado sobre a liga WE43 foi estudado. O comportamento da propagação de trincas por fadiga (PTF) da liga WE43 foi investigado em ambientes de ar e cloreto de sódio. Os efeitos ambientais e os mecanismos de fratura associados foram discutidos. Com base nos resultados obtidos neste estudo, foram tiradas as seguintes conclusões:

- A liga WE43 exibiu grãos equiaxiais nas amostras TL e LT com morfologia semelhantes e contendo precipitados de Mg₄₁Nd₅ e Mg₂₄Y₅ homogeneamente dispersos dentro da matriz e ao longo dos contornos dos grãos.
- A liga WE43 apresentou uma taxa de corrosão decrescente com o tempo de imersão, variando de 1,41 mm/ano após 24 h para 0,33 mm/ano após 168 h de tempo decorrido. O Mg puro, ao contrário, apresentou uma taxa de corrosão crescente de 28,14 mm/ano após 24 h para 51,64 mm/ano após 168 h.
- A taxa de corrosão decrescente observada para a liga WE43 é atribuída à formação, espessamento e aderência da camada de produto de corrosão que permanece na superfície. O aumento da taxa de corrosão do Mg puro é causado pela fragmentação permanente dos produtos de corrosão devido à intensa evolução do gás hidrogênio a partir da reação catódica e o aumento da área exposta devido à rugosidade.
- A Liga WE43 permitiu a produção de uma camada de produto de corrosão protetora composta de Mg(OH)₂, Y₂O₃ e Nd₂O₃. Esta camada permanece na superfície e não foi severamente fragmentada, uma vez que a taxa de reação catódica (evolução de gás hidrogênio) na liga é leve. A fragmentação severa da camada de baixa proteção de Mg(OH)₂ em Mg puro ocorreu principalmente por causa da severa evolução do gás hidrogênio.
- S circuitos equivalentes representam os processos de corrosão que ocorrem na superfície da liga WE43 e do Mg puro para interpretar os dados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica. A contribuição crítica dos elementos de

liga foi reduzir a reação de transferência de carga e fornecer uma camada protetora responsável por garantir a resistência à corrosão da liga WE43 sobre o Mg puro.

- Os resultados do KPFM demonstraram que, apesar das diferenças significativas dos valores do potencial volta entre os precipitados e a matriz na liga WE43, ocorreu corrosão uniforme porque a dissolução de alguns precipitados formou óxidos protetores e sua presença aumenta a resistência à transferência de carga.
- O tratamento de conversão a base de Ce aumenta pouco a resistência à corrosão da liga WE43, aparentemente devido à microestrutura superficial não homogênea da camada de conversão de Ce gerada, conforme mostrado pelos resultados por MEV.
- A deposição do revestimento híbrido Sol-gel melhora a proteção contra corrosão da liga WE43. No entanto, a presença de defeitos no recobrimento pode diminuir a eficácia do revestimento em longos períodos em contato com ambientes agressivos.
- A adição de uma camada de conversão à base de Ce antes do revestimento híbrido Solgel aumenta a proteção contra corrosão do sistema de proteção devido à morfologia superficial mais homogênea obtida em comparação com o revestimento Sol-gel único, conforme demonstrado pelas medições de AFM.
- Os experimentos LEIM mostraram capacidades de autocura para a amostra CCe/Solgel. Indicando que as espécies de Ce do revestimento podem migrar para locais defeituosos e dificultar o desenvolvimento da atividade corrosiva.
- A taxa de propagação da trinca por fadiga foi bastante semelhante nas direções TL e LT, e foi bastante acelerada no ambiente de cloreto de sódio. No ambiente de cloreto de sódio, o mecanismo de fratura pode estar relacionado com a dissolução anódica e fragilização por hidrogênio.
- A morfologia da superfície da fratura foi predominantemente frágil com um padrão em degraus, facetas semelhantes a clivagem no ar do laboratorial. Em meio de cloreto de sódio, a fratura foi predominantemente frágil, com sinais de fratura dúctil com ondulações finas. Possivelmente, os mecanismos de fratura operando no ambiente de cloreto de sódio foram a fragilização por hidrogênio e a dissolução anódica, respectivamente.
- A propagação da trinca transgranular está relacionada ao deslizamento planar e à orientação do plano basal, que resulta do cisalhamento por deslocamento de precipitados coerentes com a matriz. Ao mesmo tempo, o caráter intergranular ocorre devido à presença de precipitados que se formam nos contornos dos grãos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para futuros trabalhos são apresentados no sentido de complementar a Tese presentemente desenvolvida:

- Mudar as condições de hidrólise (aumentar tempo ou mudar o pH da solução) visando obter um revestimento mais protetor;
- Utilização de modelo de elementos finitos para simulação da propagação de trinca por fadiga da liga WE43;
- > Caracterização da liga WE43, visando aplicações como biomaterial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM G193-20 - Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020.

ASTM B951 – 112018, Standard Practice for Codification of Unalloyed Magnesium and Magnesium-Alloys, Cast and Wrought, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

ASTM E399-12, Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K Ic of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM G31-72, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM E647-13, Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM, E1876–01, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, 2005.

ISO 8044:2020- Corrosion of metals and alloys. International Organization for Standardization. 2020.

Anderson, T. L. (2005). Fracture mechanics: fundamentals and applications. 3 ed. Boca Rotton: CRC Press.

ADAMS, J. F. Investigating Microstructural Effects on Short Crack Growth and Fatigue Life Behavior of WE43 Magnesium by. 2018.

ADAMS, J. F.; ALLISON, J. E.; JONES, J. W. The effects of heat treatment on very high cycle fatigue behavior in hot-rolled WE43 magnesium. **International Journal of Fatigue**, v. 93, p. 372–386, 2016.

ANTION, C. et al. Hardening precipitation in a Mg – 4Y – 3RE alloy. v. 51, p. 5335–5348, 2003.

ASHASSI-SORKHABI, H. et al. Effect of amino acids and montmorillonite nanoparticles on improving the corrosion protection characteristics of hybrid sol-gel coating applied on AZ91 Mg alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 225, n. July 2018, p. 298–308, 2019.

ASTM B661-12. Standard Practice for Heat Treatment of Magnesium Alloys. , ASTM International, v. 12, n. Reapproved 2020, p. 1–7, 2012.

BAHMANI, A.; ARTHANARI, S.; SHIN, K. S. Formulation of corrosion rate of magnesium alloys using microstructural parameters. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 8, n. 1, p. 134–149, 2020.

BARIL, G. et al. An Impedance Investigation of the Mechanism of Pure Magnesium Corrosion in Sodium Sulfate Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 2, p. C108, 2007.

BHAUMIK, S. K.; SUJATA, M.; VENKATASWAMY, M. A. Fatigue failure of aircraft components. **Engineering Failure Analysis**, v. 15, n. 6, p. 675–694, 2008.

BLAWERT, C.; HORT, N.; KAINER, K. U. Automotive Applications of Magnesium and Its Alloys. **Trans. Indian Inst. Met.**, v. 57, n. 4, p. 397–408, 2004.

CHANG, J. et al. Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg - 3Nd - 0 . 2Zn - 0 . 4Zr (wt .%) alloy. v. 52, p. 3160–3167, 2007.

CHEN, K. et al. Effect of strain on degradation behaviors of WE43, Fe and Zn wires. Acta Biomaterialia, v. 113, p. 627–645, 2020.

CHU, P. W.; MARQUIS, E. A. Linking the microstructure of a heat-treated WE43 Mg alloy with its corrosion behavior. **Corrosion Science**, v. 101, p. 94–104, 2015.

COY, A. E. et al. Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. **Corrosion Science**, v. 52, n. 12, p. 3896–3906, 2010.

CUI, Y. et al. Enhanced damping capacity of magnesium alloys by tensile twin boundaries. **Scripta Materialia**, v. 101, p. 8–11, 2015.

CULBERTSON, D.; JIANG, Y. An experimental study of the orientation effect on fatigue crack propagation in rolled AZ31B magnesium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 676, p. 10–19, 2016.

CZERWINSKI, F. Controlling the ignition and flammability of magnesium for aerospace applications. **Corrosion Science**, v. 86, p. 1–16, 2014.

DURÁN, K. S. et al. Design of multilayer hybrid sol-gel coatings with bifunctional barrierbioactive response on the Elektron 21 magnesium alloy for biomedical applications. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 9, n. 6, p. 2097–2112, 2021.

DWIVEDI, S. K.; VISHWAKARMA, M. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 46, p. 21603–21616, 2018.

ESMAILY, M. et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. **Progress in Materials Science**, v. 89, p. 92–193, 2017.

FINDLAY, S. J.; HARRISON, N. D. Why aircraft fail. **Materials Today**, v. 5, n. 11, p. 18–25, 2002.

FRANKEL, G. S.; SAMANIEGO, A.; BIRBILIS, N. Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces. **Corrosion Science**, v. 70, p. 104–111, 2013.

GANDEL, D. S. et al. The influence of zirconium additions on the corrosion of magnesium.

Corrosion Science, v. 81, p. 27–35, 2014.

GERASHI, E.; ALIZADEH, R.; LANGDON, T. G. Effect of crystallographic texture and twinning on the corrosion behavior of Mg alloys: A review. **Journal of Magnesium and Alloys**, n. xxxx, 2021.

GHALI, E.; DIETZEL, W.; KAINER, K. U. General and localized corrosion of magnesium alloys: A critical review. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 10, p. 2875–2891, 2013.

GHORBANPOUR, S.; MCWILLIAMS, B. A.; KNEZEVIC, M. Low-cycle fatigue behavior of rolled WE43-T5 magnesium alloy. **Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures**, v. 42, n. 6, p. 1357–1372, 2019.

HINTON, B. R. W. Corrosion inhibition with rare earth metal salts. Journal of Alloys and Compounds, v. 180, n. 1–2, p. 15–25, 1992.

HINTON, B. R. W.; ARNOTT, D. R.; RYAN, N. E. Inhibition of Aluminum Alloy Corrosion By Cerous Cations. **Metals forum**, v. 7, n. 4, p. 211–217, 1984.

HUANG, G. H. et al. Materials Science & Engineering A Microstructure, texture and mechanical properties evolution of extruded fi ne-grained Mg-Y sheets during annealing. v. 720, n. January, p. 24–35, 2018.

JAHEDI, M.; MCWILLIAMS, B. A.; KNEZEVIC, M. Materials Science & Engineering A Deformation and fracture mechanisms in WE43 magnesium-rare earth alloy fabricated by direct-chill casting and rolling. **Materials Science & Engineering A**, v. 726, n. March, p. 194–207, 2018a.

JAHEDI, M.; MCWILLIAMS, B. A.; KNEZEVIC, M. Deformation and fracture mechanisms in WE43 magnesium-rare earth alloy fabricated by direct-chill casting and rolling. **Materials Science and Engineering A**, v. 726, n. March, p. 194–207, 2018b.

JIAN, S. Y.; YANG, C. Y.; CHANG, J. K. Robust corrosion resistance and self-healing characteristics of a novel Ce / Mn conversion coatings on EV31 magnesium alloys. **Applied Surface Science**, v. 510, n. October 2019, p. 145385, 2020.

JIANG, H. S. et al. Microstructure and mechanical properties of WE43 magnesium alloy fabricated by direct-chill casting. **Materials Science and Engineering A**, v. 684, n. November 2016, p. 158–164, 2017.

JONES, R. H. The influence of hydrogen on the stress-corrosion cracking of low-strength Al-Mg alloys. **Jom**, v. 55, n. 2, p. 42–46, 2003.

JONES, R.; SINGH RAMAN, R. K.; MCMILLAN, A. J. Crack growth: Does microstructure play a role? **Engineering Fracture Mechanics**, v. 187, p. 190–210, 2018.

KAINER, K. U. et al. 3. 09 Corrosion of Magnesium and its Alloys. 2011.

KAPPES, M.; IANNUZZI, M.; CARRANZA, R. M. Hydrogen Embrittlement of Magnesium and Magnesium Alloys: A Review. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 4, p. C168–C178, 2013.

KIM, J. IL et al. Effect of Y addition on removal of Fe impurity from magnesium alloys. **Scripta Materialia**, v. 162, p. 355–360, 2019.

KULEKCI, M. K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 39, n. 9–10, p. 851–865, 2008.

KUMAR, D. S. et al. Magnesium and Its Alloys in Automotive Applications – A Review. **American Journal of Materials Science and Technology**, n. January, 2015.

LAMAKA, S. V et al. Novel hybrid sol – gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. v. 53, p. 4773–4783, 2008.

LELEU, S. et al. On the stability of the oxides film formed on a magnesium alloy containing rare-earth elements. **Electrochimica Acta**, v. 290, p. 586–594, 2018.

LEVKOVITCH, V.; SIEVERT, R.; SVENDSEN, B. Simulation of fatigue crack propagation in ductile metals by blunting and re-sharpening. **International Journal of Fracture**, v. 136, n. 1–4, p. 207–220, 2005.

LI, H. et al. Materials Science & Engineering A Effect of heat treatment on microstructures and mechanical properties of a cast Mg-Y-Nd-Zr alloy. **Materials Science & Engineering A**, v. 667, p. 409–416, 2016.

LI, Q. Sol-gel coatings to improve the corrosion resistance of magnesium (Mg) alloys. 2013.

LIU, H. et al. Review of the atmospheric corrosion of magnesium alloys. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 35, n. 9, p. 2003–2016, 2019.

LIU, J. et al. Electrochimica Acta The Special Role of Anodic Second Phases in the Microgalvanic Corrosion of EW75 Mg Alloy. **Electrochimica Acta**, v. 189, p. 190–195, 2016.

MALTSEVA, A. et al. Effect of pH on Mg(OH) 2 film evolution on corroding Mg by in situ kinetic Raman mapping (KRM). **Corrosion Science**, v. 153, n. January, p. 272–282, 2019.

MARROW, T. J. et al. Environment-assisted cracking of cast WE43-T6 magnesium. v. 389, n. August 2003, p. 419–423, 2004.

MATHAUDHU, S. N. et al. Magnesium Technology Magnesium Technology. p. 269–273, 2014.

MATHAUDHU, S. N.; NYBERG, E. A. Magnesium Alloys in US Military Applications: Past, Current and Future Solutions. p. 71–72, 2010.

MAURICIO, O. et al. EIS investigation of a Ce - based posttreatment step on the corrosion

behaviour of Alclad AA2024 anodized in TSA. n. February, p. 1-16, 2019.

MAURICIO, O. et al. Applied Surface Science Tartaric-sulphuric acid anodized clad AA2024-T3 post-treated in Ce- containing solutions at different temperatures : Corrosion behaviour and Ce ions distribution. **Applied Surface Science**, v. 534, n. August, p. 147634, 2020.

MENG, Y. et al. Effects of phase difference and stress ratio on biaxial tension-tension fatigue crack propagation behavior of rolled ZK60 magnesium alloy. **Materials Today Communications**, v. 24, n. April, p. 101159, 2020.

MIRANDA, A. C. O.; SOUZA, R. M. DE. Análise de Vida à Fadiga de um Grampo Tensor. n. July, 2018.

MO, N. et al. Current development of creep-resistant magnesium cast alloys : A review. Materials & Design, v. 155, p. 422–442, 2018.

MORDIKE, B. L. Creep-resistant magnesium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 324, n. 1–2, p. 103–112, 2002.

MORITA, S. et al. Fatigue crack propagation behavior of textured polycrystalline magnesium alloys. **Materials Transactions**, v. 51, n. 9, p. 1543–1546, 2010.

MURILLO-GUTIÉRREZ, N. V. et al. Protection against corrosion of magnesium alloys with both conversion layer and sol-gel coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 606–615, 2013.

NAN, Z. Y.; ISHIHARA, S.; GOSHIMA, T. Corrosion fatigue behavior of extruded magnesium alloy AZ31 in sodium chloride solution. **International Journal of Fatigue**, v. 30, n. 7, p. 1181–1188, 2008.

NEUBERT, V. et al. Thermal stability and corrosion behaviour of Mg-Y-Nd and Mg-Tb-Nd alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 462, n. 1–2, p. 329–333, 2007.

NGUYEN, A. S.; PÉBÈRE, N. A local electrochemical impedance study of the self-healing properties of waterborne coatings on 2024 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1806–1817, 2016.

NINLACHART, J. et al. Effect of heat treatment conditions on the passivation behavior of WE43C Mg–Y–Nd alloy in chloride containing alkaline environments. **Journal of Magnesium** and Alloys, v. 5, n. 2, p. 147–165, 2017.

NORDLIEN, J. H. et al. A tem investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium. **Corrosion Science**, v. 39, n. 8, p. 1397–1414, 1997.

OGMA, A. Corrosion Sensors for Aircraft Aging. v. 28, 2009.

OLIVEIRA, V. B. et al. Corrosion behavior of as-cast ZK60 alloy modified with rare earth addition in sodium sulfate medium. **Corrosion Science**, v. 158, n. June, 2019.

PADEKAR, B. S. et al. Stress corrosion cracking behavior of magnesium alloys EV31A and AZ91E. Materials Science and Engineering A, v. 583, p. 169–176, 2013.

PALOMINO, L. M. et al. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 51, n. 6, p. 1238–1250, 2009.

PARIS, P.; ERDOGAN, F. A critical analysis of crack propagation laws. Journal of Fluids Engineering, Transactions of the ASME, v. 85, n. 4, p. 528–533, 1963.

PEREIRA, G. S. et al. Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chloride solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 272, n. July, 2021.

SAEI, E. et al. Effects of combined organic and inorganic corrosion inhibitors on the nanostructure cerium based conversion coating performance on AZ31 magnesium alloy: Morphological and corrosion studies. **Corrosion Science**, v. 127, n. August 2016, p. 186–200, 2017.

SAJI, V. S. Review of rare-earth-based conversion coatings for magnesium and its alloys. **Integrative Medicine Research**, v. 8, n. 5, p. 5012–5035, 2019.

SONG, D. et al. Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution. **Corrosion Science**, v. 52, n. 2, p. 481–490, 2010.

SONG, G. et al. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions. **Corrosion Science**, v. 39, n. 10–11, p. 1981–2004, 1997.

SONG, G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys. Advanced Engineering Materials, v. 7, n. 7, p. 563–586, 2005.

SONG, G.; STJOHN, D. The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behaviour of magnesium-rare earth alloy MEZ. **Journal of Light Metals**, v. 2, n. 1, p. 1–16, 2002.

SONG, J. et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 8, n. 1, p. 1–41, 2020.

STAMPELLA, R. S.; PROCTER, R. P. M.; ASHWORTH, V. Environmentally-induced cracking of magnesium. **Corrosion Science**, v. 24, n. 4, p. 325–337, 1984.

SUN, K. et al. Effect of pH on the corrosion and crack growth behavior of the ZK60 magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 179, n. November 2020, p. 109135, 2021.

TAN, J.; RAMAKRISHNA, S. Applications of magnesium and its alloys: A review. **Applied** Sciences (Switzerland), v. 11, n. 15, 2021.

TRASATTI, S. Electrochemical corrosion nomenclature. **Pure and Applied Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 19–22, 1989.

UEMATSU, Y. et al. Fatigue crack propagation of AZ61 magnesium alloy under controlled humidity and visualization of hydrogen diffusion along the crack wake. **International Journal**

of Fatigue, v. 59, p. 234–243, 2014.

VASUDEVAN, A. K.; SADANANDA, K.; RAJAN, K. Role of microstructures on the growth of long fatigue cracks. v. 19, n. 1, p. 151–159, 1998.

WANG, B. J. et al. Recent progress in fatigue behavior of Mg alloys in air and aqueous media:

A review. Journal of Materials Science and Technology, v. 33, n. 10, p. 1075–1086, 2017.

WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Progress in Organic Coatings Sol – gel coatings on metals for corrosion protection. v. 64, p. 327–338, 2009.

WANG, X. et al. Microstructure and mechanical properties of the hot-rolled Mg - Y - Nd - Zr alloy. p. 2–9, 2013.

WENDT, A. et al. Magnesium Technology = MAGNESIUM CASTINGS IN AERONAUTICS APPLICATIONS - SPECIAL REQUIREMENTS Magnesium Technology =. p. 65–66, 2005.

WHITE, M. L. et al. Failure Mechanisms for Organic Coatings Subjected to 0.1 M Sulfuric Acid. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 25, n. 2, p. 129–132, 1986.

WINZER, N. et al. A critical review of the Stress Corrosion Cracking (SCC) of magnesium alloys. **Advanced Engineering Materials**, v. 7, n. 8, p. 659–693, 2005.

WULANDARI, W. Magnesium : current and alternative production routes. 2010.

XIE, J. et al. Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion resistance via RE alloying. n. xxxx, 2020.

YEROKHIN, A. L. et al. Fatigue properties of Keronite?? coatings on a magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 182, n. 1, p. 78–84, 2004.

YIN, Z. et al. Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys. Journal of Magnesium and Alloys, v. 8, n. 1, p. 42–65, 2020.

YOGANANDAN, G.; PREMKUMAR, K. P.; BALARAJU, J. N. Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium – cerium conversion coating developed on AA2024 alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 270, p. 249–258, 2015.

YOU, S. et al. Recent research and developments on wrought magnesium alloys. Journal of Magnesium and Alloys, v. 5, n. 3, p. 239–253, 2017.

ZENG, R. C. et al. Fatigue crack propagation behavior of an as-extruded magnesium alloy AZ80. v. 509, p. 1–7, 2009.

ZERBST, U.; MADIA, M. Analytical flaw assessment. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 187, p. 316–367, 2018.

ZHENG, S.; YU, Q.; JIANG, Y. An experimental study of fatigue crack propagation in extruded AZ31B magnesium alloy. **International Journal of Fatigue**, v. 47, p. 174–183, 2013.

ZHOU, H. et al. A composite coating with physical interlocking and chemical bonding on WE43 magnesium alloy for corrosion protection and cytocompatibility enhancement. **Surface and Coatings Technology**, v. 412, n. March, p. 127078, 2021.

ZUCCHI, F. et al. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy. v. 200, p. 4136–4143, 2006.

SILVA, Erenilton Pereira da. Fundição, laminação e soldagem por fricção e mistura mecânica de ligas de magnésio com adição de Mischmetal. 2016. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

GENTIL, Vicente. Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

STRATMANN, Martin, FRANKEL, S., Gerald, ALLEN J. Bard. Corrosion and Oxide Films. 1. ed. Wiley-VCH, 2003.

Magnesium Elektron. Disponivel:<https://www.fire.tc.faa.gov/2007conference/files/Materials_Fire_Safety/WedAM /GwynneMagnesium/GwynneMagnesiumPres.pdf>, Acasso em 20/12/2021.