

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARIANA DOS SANTOS DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DA ANODIZAÇÃO EM PISTÃO AUTOMOTIVO DE LIGA DE
ALUMÍNIO FUNDIDO PARA MELHORAR RESISTÊNCIA A CORROSÃO**

PONTA GROSSA

2022

MARIANA DOS SANTOS DO NASCIMENTO

AVALIAÇÃO DA ANODIZAÇÃO EM PISTÃO AUTOMOTIVO DE LIGA DE ALUMÍNIO FUNDIDO PARA MELHORAR RESISTÊNCIA A CORROSÃO

Evaluation of anodization in automotive piston of cast aluminum alloy to improve corrosion resistance

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Juliana de Paula Martins
Coorientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

PONTA GROSSA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



MARIANA DOS SANTOS DO NASCIMENTO

AVALIAÇÃO DA ANODIZAÇÃO EM PISTÃO AUTOMOTIVO DE LIGA DE ALUMÍNIO FUNDIDO PARA MELHORAR RESISTÊNCIA A CORROSÃO

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 31 de Agosto de 2022

Dra. Juliana De Paula Martins, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Andre Luis Moreira De Carvalho, Doutorado - Universidade Estadual de Ponta Grossa (Uepg)

Dra. Juliana Martins Teixeira De Abreu Pietrobelli, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 31/08/2022.

Dedico este trabalho, bem como tudo que eu fizer de edificante, à Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, primeiramente e sempre, pela dádiva da vida.

Agradeço aos meus pais Jaime e Maria, pela benção do amor incondicional e caridoso.

Agradeço ao meu marido André pela escolha de permanecer e me fortalecer mesmo nos momentos de fraqueza.

Agradeço às minhas amigas, que pela graça de Deus são muitas, mas principalmente Lariana, Tatiana e Carla pelo apoio e conselhos que me guiaram durante essa pesquisa.

Agradeço imensamente ao meu coorientador, professor Jarem Garcia pela paciência, e todo conhecimento demonstrado para que eu pudesse concluir minha pesquisa.

Agradeço ao meu colega Josias pela ajuda nos trabalhos no laboratório.

Agradeço à professora Silvia Rosa pela disponibilização das amostras para o presente trabalho.

À minha orientadora Juliana Martins e ao professor André Carvalho pela oportunidade de executar o estudo e por terem compartilhado comigo seu conhecimento e dedicação.

Agradeço à empresa do setor automotivo que cedeu o material para a realização do estudo.

Agradeço a minha universidade UTFPR e a UEPG pela estrutura e apoio para que fosse possível a realização do trabalho.

O período de maior ganho em conhecimento e
experiência é o período mais difícil da vida de
alguém.
(LAMA. D, 2006).

RESUMO

O presente estudo avaliou a aplicação de tratamento de anodização sulfúrico-tartárica em liga Al-Si de indústria paranaense com o intuito de mitigar a corrosão do pistão e tornar o produto mais competitivo no mercado. A liga e sua integridade estrutural e conseqüentemente o funcionamento do motor, podem ser bastante prejudicados pelas trincas de fadiga decorrentes de corrosão que tem a possibilidade de se propagar com rapidez na peça. O método de anodização aplicado, consistiu em colocar em um tanque de material isolante uma mistura de ácidos, juntamente com um cátodo ligado a um retificador, que produziu uma corrente elétrica. A amostra foi mergulhada no banho e o ácido induziu a formação de macro porosidades com uma superfície interna rugosa, sendo que a parte exterior dessas células se torna mais resistente ao ácido e melhora as suas propriedades. Para o presente trabalho, foi feito estudo sobre os efeitos que a anodização sulfúrico-tartárica causa em liga de alumínio e silício utilizada em pistões automotivos, especificamente pistões fabricados por indústria metalúrgica, situada na cidade de Guarapuava no estado do Paraná, que buscava compreender através da pesquisa se o método contribui de forma satisfatória na mitigação da corrosão destes pistões em sua aplicação, sendo este o principal aspecto a ser atingido para que o material possa competir comercialmente com os concorrentes oriundos majoritariamente da Europa. De forma geral, os resultados do presente estudo, indicaram que no geral as amostras da liga foram beneficiadas pelo tratamento de anodização. A mitigação da corrosão tem relação com a espessura da camada anódica formada, porém não somente a espessura da camada foi determinante para a resistência à corrosão, a amostra que teve melhor desempenho não foi a com maior espessura de camada formada. Ela sofreu forte influência de fatores como porosidade e adesão, intrínsecos à amostra e o meio em que se expõe. A corrosão da amostra também se relacionou com o tempo de exposição da liga ao banho de ácidos, seguindo uma tendência proporcional. Porém o tempo sozinho também não determinou a melhor performance. O conjunto de variáveis somado com a alteração das concentrações dos reagentes utilizados, sugeriu o banho com melhor resultado como sendo o que continha ácido tartárico em maior concentração em relação ao ácido sulfúrico. O potencial aplicado que demonstrou melhor resultado foi o maior potencial, de 20V, bem como cita a literatura.

Palavras-chave: corrosão; anodização sulfúrico-tartárica; pistão automotivo; corrente elétrica; impedância; voltametria.

ABSTRACT

The present study evaluated the application of sulfuric-tartaric anodizing treatment in Al- Si alloy from paraná industry in order to mitigate piston corrosion and make the product more competitive in the market. The alloy and its structural integrity and consequently the operation of the engine, can be greatly impaired by the fatigue cracks resulting from corrosion that has the possibility of spreading quickly in the part. The method of anodization applied, consisted of placing in a tank of insulating material a mixture of acids, together with a method connected to a rectifier, which produced an electric current. The sample was immersed in the bath and the acid induced the formation of macro porosities with a rough inner surface, and the outer part of these cells becomes more resistant to acid and improves their properties. For the present work, a study was made on the effects that sulfuric-tartaric anodizing causes in aluminum and silicon alloy used in automotive pistons, specifically pistons manufactured by the metallurgical industry, located in the city of Guarapuava in the state of Paraná, which sought to understand through research whether the method contributes satisfactorily in mitigating the corrosion of these pistons in its application, this is the main aspect to be achieved so that the material can compete commercially with competitors from Europe. In general, the results of the present study indicated that in general the alloy samples were benefited by the anodizing treatment. Corrosion mitigation is related to the thickness of the anodic layer formed, but not only the thickness of the layer was determinant for corrosion resistance, the sample that had the best performance was not the one with the highest layer thickness formed. It was strongly influenced by factors such as porosity and adhering, intrinsic to the sample and the environment in which it is exposed. The corrosion of the sample was also related to the time of exposure of the alloy to the acid bath, following a proportional trend. But the time alone also did not determine the best performance. The set of variables added with the change in the concentrations of the reagents used, suggested the bath with better result as being the one that contained tartaric acid in higher concentration in relation to sulfuric acid. The applied potential that showed the best result was the highest potential, of 20V, as well as citations in the literature.

Keywords: corrosion; sulfuric-tartaric anodizing; automotive piston; electric current; impedance; voltammetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Corte de um motor do tipo Otto.....	19
Figura 2 - Desenho de pistao de motorautomotivo.....	19
Quadro 1 - Resistência à corrosão das ligas de alumínio frente ao alumínio.....	22
Figura 3 - Gráfico de corrente por tempo de comparação de anodização em banhos de ácido sulfúrico com e sem a adição de ácido tartárico	29
Figura 4 - Progresso da espessura da camada de óxido formada com o tempo	31
Figura 5 - Circuito elétrico de Randles	34
Figura 6 - Diagrama de Nyquist para uma típica célula simplificada de Randles	35
Figura 7 - Curva de polarização anódica (ia), catódica (ic) e extrapolação das retas de Tafel para a determinação do valor da taxa de corrosão (iCORR)	37
Figura 8 - Esquema ilustrado de processo de anodização.....	39
Figura 9 - Esquema real de processo de anodização.....	40
Figura 10 - Medidor de camada Phascope Paint Fisher.....	43
Figura 11 - Corpo de prova revestido para limitar a área da face exposta em área.....	44
Figura 12 - Micrografias de diferentes regiões obtidas por MEV para o revestimento obtido para a amostra A6 a fim de comparar a espessura com o medidor de camada bem como visualização das irregularidades da superfície da liga Al-Si	68

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Compilado dos resultados de espessura medida para todas as amostras estudadas.....	48
Gráfico 2 - Resultados da espessura para cada tempo e potencial aplicados para o Banho 1	50
Gráfico 3 - Resultados da espessura para cada tempo e potencial aplicados para o Banho 2	51
Gráfico 4 - Resultados da espessura para cada tempo e potencial aplicados para o Banho 3	52
Gráfico 5 - Exemplo de diagrama de Tafel para demonstração do cálculo da E_{corr}	54
Gráfico 6 - Diagrama de Tafel para comparação dos melhores resultados de mitigação da corrosão.....	55
Gráfico 7 - Diagrama de Tafel para as amostras mais protetivas do Banho 1...	56
Gráfico 8 - Diagrama de Tafel para as amostras mais protetivas do Banho 2...	57
Gráfico 9 - Diagrama de Tafel para as amostras mais protetivas do Banho 3...	58
Gráfico 10 - Diagrama de Tafel para as amostras mais protetivas para cada um dos banhos estudados.....	59
Gráfico 11 - Comparação das correntes encontradas através dos ensaios de voltametria para as amostras do Banho 1	60
Gráfico 12 - Comparação das correntes encontradas através dos ensaios de voltametria para as amostras do Banho 2.....	61
Gráfico 13 - Comparação das correntes encontradas através dos ensaios de voltametria para as amostras do Banho 3.....	62
Gráfico 14 - Diagrama de Nyquist para as amostras submetidas ao Banho 1 ..	63
Gráfico 15 - Diagrama de Nyquist para as amostras submetidas ao Banho 2...	64
Gráfico 16 - Diagrama de Nyquist para as amostras submetidas ao Banho 3...	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processo comparativo de parâmetros para CAA e TSA em planta da Airbus	28
Tabela 2 - Composição das soluções em diferentes concentrações para o tratamento em proporções de H ₂ SO ₄ :C ₄ H ₆ O	41
Tabela 3 - Parâmetros definidos para exposição de cada amostra ao tratamento de anodização.....	42
Tabela 4 - Composição química da liga estudada, avaliada no método FRX ...	47
Tabela 5 - Espessura das camadas obtidas no Banho 1	50
Tabela 6 - Espessura das camadas obtidas no Banho 2.....	51
Tabela 7 - Espessura das camadas obtidas no Banho 3.....	52
Tabela 8 - Espessura da camada da A6 obtida no MEV.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAO	Óxido de Alumínio Anódico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAA	Anodização com Ácido Crômico
DC	Corrente Contínua
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
FRX	Fluorescência por Raio-X
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NBR	Norma Brasileira
PEO	Oxidação Eletrolítica De Plasma
Ph	Potencial hidrogeniônico
PR	Paraná
SAA	Anodização Ácido Sulfúrico
TSA	Anodização em Banho de Ácido Sulfúrico-Tartárico
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampére
Ag	Prata
Al	Alumínio
Si	Silício
Mg	Magnésio
Ti	Titânio
Ta	Tântalo
Nb	Nióbio
Zr	Zircônio
C	Carbono
Cl	Cloro
Cr	Crômio
Cu	Cobre
H	Hidrogênio
O	Oxigênio
S	Enxofre
V	Volts

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo geral	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	O pistão de motor automotivo	18
3.2	Ligas metálicas	20
3.3	A liga Al-Si	21
3.4	Corrosão e seus problemas	23
3.5	Processo de acabamento em ligas metálicas: anodização	24
3.6	Fatores que influenciam na anodização	26
3.6.1	Solução Anódica	26
3.6.2	Potencial Elétrico Aplicado	28
3.6.3	Temperatura	29
3.6.4	Tempo de Anodização	30
3.6.5	Tratamentos da Superfície	31
3.7	Avaliação da resistência à corrosão	32
3.7.1	Impedância	33
3.7.2	Voltametria.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Materiais	38
4.1.1	Fluorescência De Raio-X	38
4.1.2	Anodização	38
4.1.3	Concentração dos Reagentes	40
4.1.4	Potencial elétrico	41
4.1.5	Tempo	41
4.1.6	Determinação da Camada de Óxido	42
4.1.7	Resistência à Corrosão	44
5	RESULTADOS	46
5.1	Caracterização da liga Al-Si por Fluorescência de raios-X	46
5.2	Processo de anodização	47
5.3	Medidas de espessura das camadas com phascope paint	47
5.4	Curvas de polarização potenciodinâmica da liga al-si	53

5.6	Medida de espessura da camada com mev	67
6	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

O motor de combustão interna tem como origem o motor de turbina a gás, que apresenta interessantes vantagens ao motor de combustão externa (como o de uma máquina a vapor por exemplo) tais como ausência de movimentos alternativos e de atrito entre superfícies metálicas, o pistão e a camisa do cilindro (MENESES, 2011); mas tem como grande desvantagem o custo de fabricação extremamente elevado comparado aos motores a pistão utilizados atualmente nos automóveis (HEYWOOD, 2018).

Os fabricantes de motores objetivam durabilidade e confiabilidade extrema dos motores automotivos que se direcionam para projetos relacionados principalmente à funcionalidade dos anéis de pistão, das pressões de combustão, das condições térmicas, do tipo de cilindro e do seu respectivo acabamento superficial, do pistão, do óleo lubrificante, do combustível e demais sistemas (BATISTA GARCIA, 2003).

Gasolina, etanol, diesel, biodiesel e as respectivas misturas desses combustíveis apresentam ação corrosiva sobre alguns materiais. O etanol é o mais corrosivo; especificamente, algumas impurezas presentes no álcool (cloretos, acetatos, água etc.) provocam a corrosão metálica. Já a corrosão ocasionada pelo diesel mineral está especialmente relacionada com os compostos de enxofre e com o pH (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009).

A substituição gradual dos combustíveis minerais pelos biocombustíveis implica no uso de misturas gasolina/etanol, diesel/biodiesel e diesel/etanol. A avaliação dessas misturas sobre os metais indica que o aumento da concentração de álcool aumenta a corrosividade do combustível (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009).

Trata-se a superfície de uma peça mecânica, como um pistão de motor por exemplo, a fim de melhorar o desempenho da função que se propõe. É possível fazer com que se torne mais resistente a esforços, com maior dureza, com menor propensão ao surgimento de riscos, mais adequada para reter lubrificante, com maior resistência ao desgaste e outras inúmeras possibilidades.

Na indústria, metais não ferrosos de diferentes utilidades, como Al, Mg, Ti, Ta, Nb, Zr, Si e suas ligas, tem sido alvo de muito destaque devido à algumas

propriedades interessantes, como a alta resistência específica associada às suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas.

Protagonista de pesquisas durante o século passado, a busca da melhoria de propriedades específicas de ligas metálicas foi o objeto de pesquisas durante o século passado, ao mesmo tempo que a modificação de superfícies se tornava uma ferramenta promissora para simultaneamente, combinar várias propriedades de melhoria na performance do material (AKAFUAH *et al.*, 2016).

O desenvolvimento de novas ligas e tecnologias de engenharia de superfície se complementam buscando atender às necessidades de uma variedade de aplicações de engenharia. Esse desenvolvimento em paralelo permite que os especialistas atribuam igual nível de prioridade para as propriedades de resistência em massa, capacidade de fabricação e qualidade de superfície.

Além disto, é importante que as inovações incrementais nos campos de engenharia de superfície na indústria de fabricação de materiais possam ser somadas para criar uma combinação de desempenho das propriedades adequada ao projeto de componentes que trabalham em ambientes cada vez mais hostis (KRISHNA *et al.*, 2019).

Importante ressaltar que a corrosão sempre ocorre para a maioria dos metais, portanto apenas tenta-se através de inúmeros processos diminuí-la, controlá-la ou preveni-la. O processo corrosivo sempre ocorre devido à tendência natural que o metal processado tem de buscar a sua forma mais estável, diminuindo a sua energia. Esta combinação geralmente será um óxido ou um sal (RODRIGUEZ, 2003).

A anodização do alumínio é um dos métodos de preparação de um revestimento protetor sobre o mesmo e por isso a demanda por alumínio anodizado tem aumentado, principalmente pelo seu crescente emprego, desde produtos domésticos até em aplicações espaciais (THOMPSON *et al.*, 1999).

O revestimento anódico proporciona tanto uma proteção contra a corrosão, como pode ser também, a base para a melhoria de um outro processo como por exemplo a eletrodeposição (YOUNG, 1961). Com este intuito o presente trabalho objetiva, encontrar as condições mais adequadas à proteção de uma peça de pistão automotivo de liga Al-Si por meio de anodização, para que a mesma tenha resistência à corrosão superior ao material sem tratamento, como é comercializado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Contribuir com o desenvolvimento tecnológico da região dos Campos Gerais através de estudo para avaliação do método de anodização sulfúrico-tartárica para o aumento da resistência ao desgaste, com ênfase para o desgaste corrosivo, de liga Al-Si utilizada em pistões automotivos fabricados pela indústria metalúrgica situada na cidade de Guarapuava. Visando obter produto que possa competir com os concorrentes líderes no setor que se diferenciam atualmente pela qualidade dos seus produtos em relação à mitigação da corrosão, gerando maior competitividade e relevância no setor, inclusive internacional para o estado do Paraná.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar a influência do método e das condições de anodização (concentração dos reagentes, potencial elétrico, tempo de imersão) nas propriedades e na microestrutura da camada anódica produzida nas ligas de alumínio fundido Al-Si.
- Estudar os métodos de anodização e tipos de eletrólitos mais indicados para a liga Al-Si.
- Avaliar a resistência à corrosão da superfície obtida das amostras expostas aos diferentes parâmetros de anodização.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico são apresentados os conteúdos sobre características dos motores e pistões automotivos, descrição e características das ligas e especificidade da liga de alumínio-silício, como também sobre o processo de corrosão e do tratamento da liga através do processo de anodização.

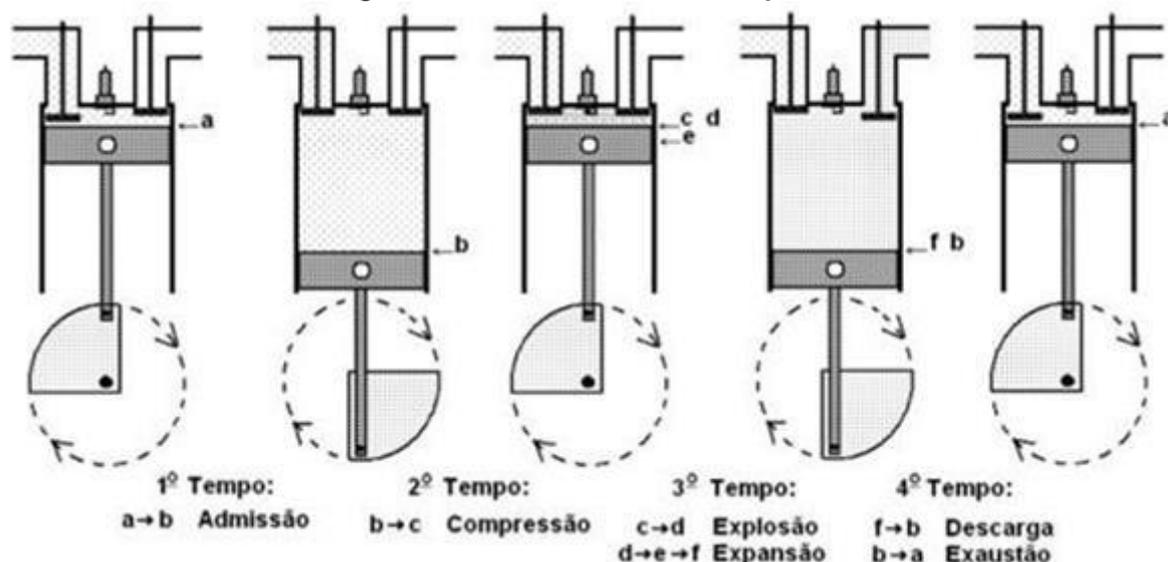
3.1 O pistão de motor automotivo

O pistão é um componente básico em motores de combustão alternativos. Normalmente feito de alumínio em motores pequenos, sua função é tanto vedar o cilindro do motor, quanto transmitir a pressão do gás gerado pela combustão para o pino da manivela por meio da biela (HEYWOOD, 2018). Desta forma, sua confiabilidade tem importante influência na vida útil, desempenho e economia do motor de combustão interna (ZHANG, 2011).

Para o funcionamento de motores é necessária a energia mecânica, que se produz a partir da energia química que os combustíveis contêm, e então o ciclo tem seu início pelo estágio de admissão. Com a abertura da válvula de admissão o conjunto do pistão parte do ponto morto superior e o movimento de descida enche a câmara de combustão interna com a mistura de combustível e ar, na subida de volta do conjunto, a mistura combustível-ar é comprimida, o que permitirá a explosão (BATISTA GARCIA, 2003).

Novamente no ponto morto superior, ocorre uma explosão decorrente da ignição que desloca o conjunto para baixo. Na posição do ponto morto inferior a válvula de escape se abre e simultaneamente o conjunto sobe, empurrando os gases da combustão em direção do sistema de exaustão, e assim sucessivamente (HEYWOOD, 2018). Na Figura 1 é possível observar um esquema desse movimento dos pistões no conjunto do motor.

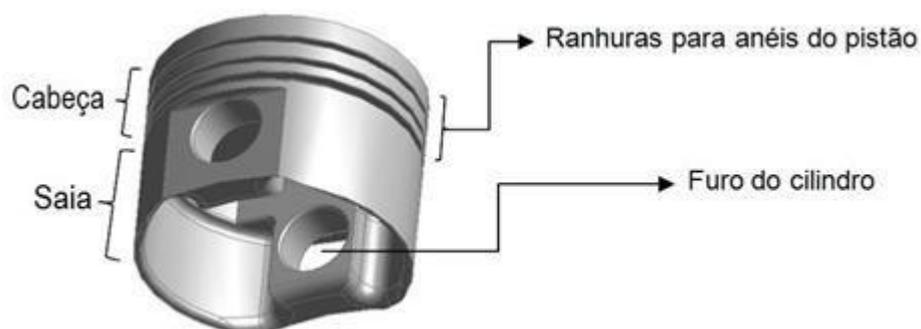
Figura 1 - Corte de um motor do tipo Otto



Fonte: Silveira (2012)

Alta confiabilidade e durabilidade são os objetivos dos fabricantes de motores que se direcionam para projetos que dependem principalmente do comportamento funcional dos anéis de pistão, das pressões de combustão, das condições térmicas, do tipo de cilindro e do seu respectivo acabamento superficial, do pistão, do óleo lubrificante, do combustível e dos demais sistemas do veículo. A Figura 2 se refere ao esquema de pistão de motor similar o que será objeto deste estudo.

Figura 2 - Desenho de pistão de motor automotivo



Fonte: Teixeira (2008)

Resistência ao desgaste e baixo coeficiente de fricção (entre o furo do cilindro e o anel do pistão) são as principais características necessárias para os materiais do motor (LENNY, 2011). Portanto, os motivos pelos quais realizam-se tratamentos superficiais em uma peça mecânica, como um pistão de motor, é para que ela possa cumprir melhor a função para a qual foi planejada (SO, 1995).

Na indústria de peças automotivas, os metais puros possuem propriedades insuficientes para atender aos requisitos de componentes mecânicos modernos, portanto, para fabricação deste tipo de peças, como os pistões por exemplo, atualmente os metais são principalmente substituídos por ligas que apresentam mistura homogênea de dois ou mais metais. Os variados tipos de ligas de alumínio são amplamente utilizados devido às suas propriedades promissoras, como exemplo para que se forme um componente mais leve, mas resistente e com menor custo (KERNI *et al.*, 2018).

3.2 Ligas metálicas

Muitos são os materiais que são reconhecidos normalmente como sendo metais, porém, em sua maioria eles são, de fato, ligas metálicas. Tecnicamente o conceito de metal está relacionado a propriedades facilmente reconhecíveis, tais como, o brilho metálico, opacidade, boa condutibilidade elétrica e térmica, ductilidade etc. A união de dois ou mais elementos químicos constitui uma liga, onde pelo menos um dos elementos é um metal e todas as fases existentes têm propriedades metálicas. São exemplos, o latão (liga de cobre e zinco), o aço carbono (liga de ferro e carbono), o bronze (liga de cobre e estanho) e muitas outras (PANNONI, 2011).

Industrialmente o emprego de diferentes metais não ferrosos e suas ligas, como Al, Mg, Ti, Ta, Nb, Zr, Si, vem sendo evidenciado devido às suas interessantes propriedades, como a alta resistência específica associada às suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. O desenvolvimento de ligas, buscando melhoria de propriedades específicas recebeu importante atenção das pesquisas científicas durante o século passado, ao mesmo tempo em que a modificação de superfícies se tornou uma das ferramentas promissoras para entregar simultaneamente, uma combinação de várias propriedades (AKAFUAH *et al.*, 2016).

Esse desenvolvimento simultâneo permite que se atribua igual prioridade para resistência, capacidade de fabricação, qualidade de superfície e suas propriedades, e que o desenvolvimento desses materiais seja otimizado. Fica claro agora que o desenvolvimento de novas ligas e tecnologias de engenharia de superfície pode se complementar para atender às necessidades de uma variedade de aplicações de engenharia.

3.3 A liga Al-Si

O ferro fundido foi historicamente o material mais comumente utilizado em motores automotivos, no entanto, as demandas que buscavam proporcionar maior economia de combustível e reduzir as emissões de gases de efeito estufa promoveram a necessidade da busca por materiais alternativos e melhorias no design dos componentes do motor. A substituição do ferro fundido em blocos de cilindros e pistões de motores automotivos por um material mais leve e mais eficiente termicamente é uma das opções mais utilizadas para obter essas melhorias (JAVIDANI; LAROUCHE, 2014).

Para o desenvolvimento de motores mais eficientes, pistões leves e de alto desempenho são essenciais. As ligas de Al-Si têm se destacado como o material perfeito para pistões por causa de sua alta relação resistência/peso, excelente resistência ao desgaste, excelente conformabilidade e baixo coeficiente de expansão térmica (HU *et al.*, 2013; JAVIDANI; LAROUCHE, 2014; WANG *et al.*, 2016).

Semelhante a outras aplicações de engenharia em alta temperatura, o pistão sempre sofre tensões / deformações térmicas e mecânicas cíclicas no processo de serviço (FLOWEDAY *et al.*, 2011).

De forma ampla, a análise de superfície de ligas de alumínio em meios agressivos tem atraído considerável atenção devido à sua importância nos processos de corrosão (MAITRA; ENGLISH, 1981). A taxa de ataque das ligas de Al depende principalmente das propriedades químicas e mecânicas, microestrutura, temperatura, período de ataque e condições de corrosão do material (AKIYAMA; FRANKEL, 1999).

Com relação aos elementos de liga, o potencial de corrosão é um parâmetro importante para determinar o caráter anódico ou catódico associado com a microestrutura das ligas de alumínio (KRIVIÁN, 1991). Segundo os autores (VARGEL, 1979; JONES, 1996; MAZZOLANI, 1994), o cromo e o manganês exercem um efeito enobecedor, enquanto o cobre, o ferro, o níquel, o chumbo e o cobalto exercem efeito contrário. Um efeito pouco acentuado é verificado para os elementos: silício, titânio, zinco, antimônio, cádmio e zircônio. Observa-se, no Quadro 1, que as ligas que contêm cobre são as menos resistentes à corrosão localizada dentre todas as ligas de alumínio.

Quadro 1 - Resistência à corrosão das ligas de alumínio frente ao alumínio

Série	Tratamento *típico	Elementos de liga	Ge ral	Resistencia à corrosão**		CST** *
				Pite	Esfoliação	
1xxx	Todos	Impurezas naturais	E	E	E	1
2xxx	T3, T4, T8	Cu	F	P	P/F	MS/R
3xxx	Todos	Mn, Mn+Mg	E	E	E	I
4xxx	Todos	Si	F	B	B	B
5xxx	Maioria	Mn, Mg, Cr	E	B	B	I/R
6xxx	Todos	Mg, Si	F	B	E	I
7xxx	T73	Zn, Mg, Mn, Cu	F	F	F/P /B	S/MS/ R

* T3, T4, T6: endurecido por envelhecimento; T8, T73: super envelhecimento.

** E = excelente, B = bom, F = razoável, P = pobre, I = imune,

**R = resistente, S = susceptível, MS = muito susceptível,

***CST = corrosão sob tensão.

Fonte: Jones (1996)

Segundo o sistema de designação de tratamentos da ABNT/NBR-6835 (1981), os produtos trabalhados e fundidos, endurecíveis por precipitação, são designados pelo número da liga seguido da letra T e de um ou mais dígitos: o primeiro indica a sequência de tratamento térmico, o segundo indica a modificação do tratamento básico, e o terceiro, quando existir, a condição de alívio de tensões. A série 4000 está presente nos pistões, ou seja, o “coração” da combustão interna.

Além da fabricação de pistões, a série 4xxx é utilizada para moldes permanente de fundição sob pressão, peças resistentes ao calor e na fabricação de arames para solda. São mais de 30 tipos de ligas diferentes, sendo as mais usuais comercialmente 4004, 4043 e 4032. Esta série são somente endurecíveis por processo de deformação mecânica, tais como trefilação, forjamento sob pressão entre outras. É uma série que contém alto teor de Silício, variando comercialmente de 4,5 a 6% até 11 a 13,5%, com resistência à tração de 24 kg/mm² na têmpera F (WEBMETAL, 2021).

Com relação aos tratamentos termomecânicos, as ligas de alumínio produzidas industrialmente são sempre submetidas a ciclos controlados de aquecimento e resfriamento. Tal tratamento possibilita um aumento considerável de

resistência mecânica, mas afeta de diversas formas a resistência à corrosão das ligas dependendo da quantidade, tamanho e composição das segundas fases ou das partículas intermetálicas.

3.4 Corrosão e seus problemas

A corrosão é uma reação química ou eletroquímica entre um metal e o meio em que se encontra, esta reação envolve a remoção do metal ou sua conversão em um óxido ou outro composto. Também pode ser definida como a passagem dos átomos do estado metálico para o iônico. Em alguns casos, o composto formará uma camada protetora que reduz e previne mais corrosão, mas em sua maioria não é isto que ocorre, e a corrosão não é inibida (PASCOE, 1978).

O ataque uniformemente distribuído por grandes regiões da superfície metálica é certamente a forma mais comum de corrosão. Ela se distribui, em geral, por grandes áreas da superfície metálica e a velocidade com que progride, por ser uniforme, pode ser estimada. Grande parte das ocorrências de corrosão envolvem reações eletroquímicas (PANNONI, 2007).

Nas ligas a base de alumínio, a composição também exerce uma considerável influência sobre a resistência à corrosão devido a dois fatores decisivos: (i) a própria composição da camada de óxidos; (ii) a presença de heterogeneidades nos grãos de alumínio que podem afetar a continuidade superficial da camada dos óxidos (KRIVIÁN, 1991).

As ligas de alumínio podem corroer de várias formas: geral, intergranular, esfoliante, filiforme, corrosão sob tensão, corrosão e fadiga (CURIONI *et al.*, 2009) mas nos metais passivos, a forma mais comum que pode ocorrer de corrosão, é a corrosão por pites que se dá pela quebra local da camada passiva do metal. No seguinte mecanismo, o oxigênio se descarrega preferencialmente sobre partículas ou incrustações que atuam como cátodos.

Esta forma de corrosão nas ligas de alumínio de alta resistência é uma questão importante, porque a integridade estrutural da liga pode ser bastante reduzida devido a trincas de fadiga que podem se propagar rapidamente (ROUTKEVITCH *et al.*, 1996; Xu; WANG, 2015). A corrosão por pites em alumínio e suas ligas vem sendo estudada por vários pesquisadores que chegaram a um

entendimento considerável sobre o fenômeno, mas, ainda, falta uma descrição profunda de suas etapas de nucleação e crescimento. Os estudos têm sido concentrados nos seguintes estágios: características do filme passivo, estágios iniciais de ruptura do filme passivo, formação de pites metaestáveis (pites que crescem em escala micrométrica e depois repassivam) e crescimento de pites ativos (SZLARSKA-SMIALOWSKA, 1999).

3.5 Processo de acabamento em ligas metálicas: anodização

Várias técnicas de acabamento de superfície estão disponíveis para melhorar a resistência à corrosão, como conversão química, eletrodeposição, deposição física de vapor, deposição química de vapor, spray térmico e anodização (GRAY; LUAN, 2002). O processo, é caracterizado pela formação de uma camada fina de óxido através de um processo químico que contribui para o aumento da dureza da superfície onde se deposita, melhorando a resistência da peça contra corrosão e abrasão.

É aplicado geralmente a pistões de motores automotivos para melhorar a durabilidade do mesmo, comprovado pela observação de ganhos significativos em termos de desempenho em relação ao desgaste. O pistão anodizado por completo faz com que o processo de usinagem do pistão possa ser reduzido, resultando em menores custos (LEITE; DE PAULA, 2012).

As ligas de alumínio podem ser anodizadas também antes de serem submetidas ao processo de pintura para que ocorra maior aderência da tinta e, desta forma, redução de custos do processo e melhoramento do desempenho dos pistões (Stevenson, 1994). Anodização sulfúrico-tartárica (TSA) é uma alternativa apropriada para proteção à corrosão que, por ser ambientalmente compatível, já está sendo mais usada industrialmente, se comparada à anodização crômica por exemplo, que contém compostos contendo íons cromato, compostos tóxicos para o meio- ambiente e para a saúde (COSTERANO GUADAGNIN, 2017).

Além disto, ficou provado que a anodização TSA pode produzir camadas de óxido com proteção contra corrosão comparável àquelas formadas em banhos de ácido crômico (GARCÍA-RUBIO; DE LARA *et al.*, 2009) e fornecer propriedades de

resistência à corrosão compatíveis com os requisitos da indústria aeroespacial (FENG *et al.*, 2010; GARCÍA-RUBIO *et al.*, 2010).

Para obter uma camada anodizada mais uniforme, pode-se limpar a liga através de um pré-tratamento denominado decapagem que tem por objetivo obter uma superfície totalmente limpa, livre de impurezas e óxidos. As superfícies de materiais que serão revestidos geralmente contêm produtos de corrosão que foram originados durante processos prévios de conformação a quente, ou processos de tratamento térmico, e têm que ser removidos completamente para que a anodização seja eficiente.

A remoção dos produtos de corrosão pode ser efetuada por meios mecânicos, tais como usinagem, desbastamento, polimento, ou por meios químicos (RAMANATHAN, 1988). No último caso, a amostra é imersa em soluções ácidas que podem conter ácido clorídrico ou muriático, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluorídrico, ácido nítrico ou outros. Os produtos de corrosão são removidos quimicamente ou eletroliticamente, sendo o método químico também chamado de decapagem.

A decapagem é uma forma agressiva de limpeza química, é um tratamento de superfície de metal considerada uma forma agressiva de limpeza química, sendo muito utilizada para remover impurezas, como manchas, contaminantes inorgânicos, ferrugem ou incrustações de metais ferrosos, cobre, metais preciosos e ligas de alumínio (EAGLESON, 1994).

A remoção do óxido é conseguida seja por dissolução do produto de corrosão, seja por desprendimento físico da superfície metálica, quando o substrato sob o óxido é consumido. A eficiência da solução de decapagem pode ser melhorada aumentando-se a temperatura ou a concentração dos ácidos na solução. Produtos de corrosão resistentes, aderentes e espessos podem ser removidos por decapagem em banhos de sais fundidos (AMERICAN ELECTROPLATERS AND SURFACE FINISHERS SOCIETY, 2002).

As superfícies metálicas podem conter impurezas que podem afetar o uso do produto ou processamento adicional, como revestimento com metal ou pintura. Várias soluções químicas são geralmente usadas para limpar essas impurezas. Ácidos fortes, como ácido clorídrico e ácido sulfúrico, são comuns, mas aplicações diferentes usam vários outros ácidos, como o crômico e o oxálico por exemplo.

Também soluções alcalinas podem ser usadas para limpar superfícies metálicas. As soluções ainda podem conter aditivos, como agentes umectantes e inibidores de corrosão. Às vezes, a decapagem é chamada de limpeza ácida, se a descalcificação não for necessária (INTERNATIONAL, 2003).

3.6 Fatores que influenciam na anodização

Anodização é o processo de criação de nano poros na superfície do alumínio (Al) para formar um óxido de alumínio anódico (AAO), utilizando o método de fabricação eletroquímica (ROUTKEVITCH *et al.*, 1996; THOMPSON *et al.*, 1999). Os parâmetros de anodização controlam o arranjo de formação de nano poros. Os poros formados são paralelos entre si e perpendiculares à superfície da amostra (DIGGLE *et al.*, 1969; MASUDA; FUKUDA, 1995).

As estruturas hexagonais em AAO são dependentes do tipo e concentração do eletrólito, temperatura, voltagem aplicada e duração da anodização (KIKUCHI *et al.*, 2013; NIELSCH *et al.*, 2002; ONO *et al.*, 2005).

A anodização sendo uma das técnicas mais investigadas para revestir ligas metálicas para proteção contra corrosão e desgaste, depende de alguns fatores e propriedades específicos, como composição da solução anódica, a variação de potencial elétrico aplicado, se há aumento de temperatura e qual a duração do tratamento que afetam a morfologia e composição da camada de óxido anódico e seu comportamento em ambientes agressivos, por exemplo (DA FORNO; BESTETTI, 2010).

3.6.1 Solução Anódica

A anodização com ácido crômico (CAA) tem sido usada há décadas na indústria do alumínio em geral e na área aeroespacial em particular, graças não apenas às boas propriedades anticorrosivas das camadas anódicas obtidas, mas também por ser um processo muito robusto (GONZÁLEZ-ROVIRA *et al.*, 2020).

No entanto, o cromo tem a desvantagem de ser tóxico e poluente, principalmente o Cr (VI). Como resultado, desde a última década do século 20, diversas pesquisas são realizadas objetivando a busca por alternativas mais

ecológicas do que os processos baseados no uso de cromo (BETHENCOURT *et al.*, 1998; MONTEMOR, 2014).

As principais alternativas ao CAA que foram desenvolvidas são baseadas em soluções de outros ácidos ou misturas deles. Assim, a indústria aeroespacial implementou a anodização com ácido sulfúrico-tartárico (TSA) (GARCÍA-RUBIO e OCÓN *et al.*, 2009).

Outros processos estudados são a anodização de ácido sulfúrico em película fina (SAA), desenvolvida pela Lockheed Martin Aeronautics e a oxidação eletrolítica de plasma (PEO), também conhecido como oxidação de microarc (DING *et al.*, 2018). Este último é semelhante à anodização, mas emprega tensões muito mais altas, de modo que as faíscas elétricas são produzidas e o plasma resultante fornece recursos especiais para a estrutura do óxido gerado (FATIMAH *et al.*, 2019; GONZÁLEZ-ROVIRA *et al.*, 2020).

Outros processos de anodização de crescente interesse industrial, incluem banhos de anodização onde o ácido sulfúrico é misturado com outros ácidos como o oxálico, fosfórico, bórico, sulfossalicílico, sulfoftálico ou tartárico (COSTERANO GUADAGNIN, 2017).

De acordo com a literatura técnica, a adição de ácidos orgânicos ao SAA inibe a dissolução da camada anódica pelo eletrólito, e melhora a vida da fadiga de amostras anodizadas quando o processo é realizado em soluções de ácido sulfúrico na presença de outros ácidos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 1996).

A anodização TSA reduz o impacto ambiental e os riscos à saúde, porém mostra algumas desvantagens quando comparado à CAA (THOMPSON *et al.*, 1999). Custo mais alto, redução da robustez do processo

(mais propenso ao desenvolvimento de fungos e mais sensível aos contaminantes), e menor resistência à corrosão são alguns dos pontos de atenção (GARCÍA-RUBIO; OCÓN *et al.*, 2009). Por esta razão, a anodização TSA ainda tem potenciais de melhoria e tanto a indústria quanto cientistas têm investido uma quantidade importante de recursos para desenvolver melhores processos e até mesmo novas alternativas (GONZÁLEZ-ROVIRA *et al.*, 2020).

Em estudo comparativo dos parâmetros de processo dos diferentes métodos de anodização CAA e TSA citados acima, (COSTERANO GUADAGNIN, 2017) concluiu que o método TSA tem importante papel na redução do tempo de anodização e na voltagem aplicada no processo, reduzindo tanto tempo quanto

consumo de energia. Representando esse resultado a Tabela 1 mostra um comparativo dos parâmetros para CAA e TSA utilizados em uma importante indústria aeroespacial, Airbus.

Tabela 1 - Processo comparativo de parâmetros para CAA e TSA em planta da Airbus

Parâmetros	CAA	TSA
Espessura do filme	3-5 μ m	3-5 μ m
Temperatura	40°C	37 - 43°C
Tempo de processo	45 min	20 – 25 min
Voltagem	40 V ou 21 V	13 – 15 V

Fonte: Museux e Theilmann (2009)

O TSA já está sendo usado como substituto do CAA em aplicações onde a resistência à corrosão é necessária. Segundo Museux e Theilmann (2009) a vida da fadiga das peças anodizadas TSA é semelhante à exibida pelas peças tratadas com CAA, porém, menor quando comparada às peças de alumínio não anodizadas.

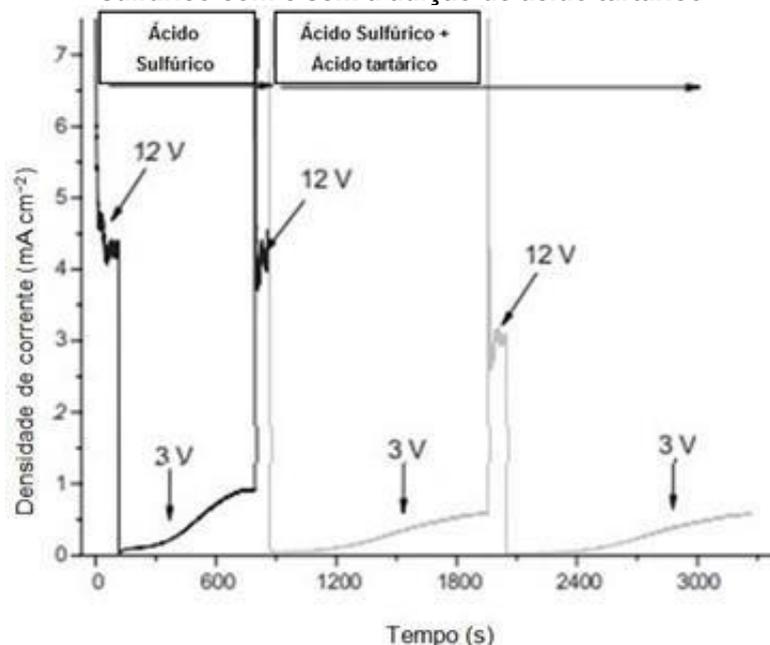
3.6.2 Potencial Elétrico Aplicado

A fim de investigar mais a fundo o possível efeito da adição do ácido tartárico durante o crescimento do filme poroso no material de forma prática, e como o processo se comporta em diferentes potenciais elétricos aplicados, Curioni *et al.*, (2009) testaram a liga AA 2024 T3 na presença e ausência de ácido tartárico em eletrólito de ácido sulfúrico 0,46 M.

Para isto, a amostra de liga foi anodizada sequencialmente em diferentes potenciais elétricos, especificamente 12V, 3V e 12 V na solução contendo somente ácido sulfúrico 0,46M e, subsequentemente, em 3V, 12V e 3 V em ácido sulfúrico 0,46 M com a adição de ácido tartárico na concentração 150 g/L.

A Figura 3 mostra o comportamento da densidade de corrente ao longo do tempo, observa-se que quando o potencial elétrico foi aumentado, um pico de corrente foi observado e, após um transiente relativamente curto, exibindo várias oscilações, uma corrente média foi alcançada. De acordo com as descobertas anteriores, a corrente constante na presença de ácido tartárico foi reduzida em 20% em comparação com a corrente medida na amostra em banho apenas de ácido sulfúrico.

Figura 3 -Gráfico de corrente por tempo de comparação de anodização em banhos de ácido sulfúrico com e sem a adição de ácido tartárico



Fonte: Curioni *et al.* (2009)

Por outro lado, quando o potencial foi reduzido do valor inicial de 12 V ao valor de 3 V, a corrente diminuiu e permaneceu baixa por um período prolongado, em seguida houve um aumento gradual até que a estabilidade foi atingida. A duração deste transiente de recuperação quase dobrou na presença de ácido tartárico e a corrente constante em baixo potencial foi reduzida em 30% (CURIONI *et al.*, 2009).

3.6.3 Temperatura

Outro fator que influencia a anodização é a temperatura, que é uma propriedade que pode determinar se haverá ou não dessorção do filme protetor sobre a peça estudada. Também, se a oxidação será rápida o suficiente para que se forme um filme de óxido com o intuito de protegê-la, esses fatores são muito importantes para se entender o desgaste da peça.

No caso de altas temperaturas (acima de 25/30°C) ocorre a dessorção de filmes protetores, porém acelera-se a formação de óxidos, protegendo a superfície de contato; para temperaturas mais baixas, onde os óxidos não são formados tão rapidamente e os filmes não sofrem dessorção, então, à certas temperaturas, ocorre a dessorção dos filmes e o óxido não é formado rápido o suficiente, então a

superfície se encontra desprotegida e um desgaste poderá ocorrer por processo adesivo (BATISTA GARCIA, 2003).

Em seu estudo sobre o processo de anodização do alumínio Meneghesso (2007), concluiu que a temperatura do banho durante o processo de anodização deve ser mantida dentro de estreitos limites, já que variações de temperatura podem resultar em características de camada anódica indesejáveis. As temperaturas mais baixas do eletrólito proporcionam maior dureza, camadas mais compactas, mas requerem voltagens mais altas para se obter a mesma densidade de corrente.

Alta temperatura eletrolítica (25/30°C) é possível somente se aditivos adequados estiverem presentes, capazes de reduzir o ataque químico do ácido sulfúrico na camada anódica; essas altas temperaturas do eletrólito reduzem a resistividade da solução, requerendo, assim, menor voltagem para se conseguir a densidade de corrente desejada.

As camadas formadas em temperaturas mais altas de anodização são mais moles, com melhor brilho após a anodização, mais fáceis de colorir, todavia a camada tem suas propriedades físico-químicas comprometidas, como, por exemplo, a resistência à abrasão, e resistência às intempéries (MENEGHESSO, 2007).

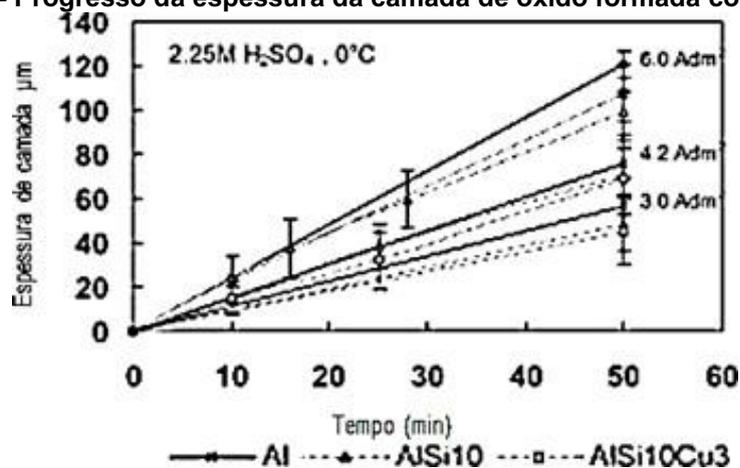
3.6.4 Tempo de Anodização

É de extrema importância identificar o tempo necessário para que a anodização ocorra de forma eficiente, pois caso esse tempo seja menor ou maior que o ideal para uma condição de resistência à corrosão, ou longo demais que despenda grande custo de energia e pessoas, pode se tornar inviável aplicá-lo.

Fratila-Apachitei *et al.* (2002) realizaram um estudo com o objetivo de comparar a anodização de três substratos diferentes (Al, AlSi10 e AlSi10Cu3), sob condições semelhantes (H₂SO₄ em concentração 2,25M, em temperatura de 0°C, durante 50 min) e com variação de densidade de corrente em 3,0, 4,2 e 6,0 A dm⁻².

Os autores examinaram o crescimento da camada de óxidos ao longo da superfície dos materiais. Apresenta-se na Figura 4, o gráfico da progressão da espessura de camada de óxidos com o tempo, obtido no experimento.

Figura 4 - Progresso da espessura da camada de óxido formada com o tempo



Fonte: Fratila-Apachitei *et al.* (2002)

O progresso da espessura da camada de óxido formada com o tempo mostra que a dependência é aproximadamente linear para todas as composições e densidades de corrente, apesar da tensão secundária transiente observada. Normalmente, revestimentos anódicos duros em alumínio devem ter uma espessura acima de 25 µm, e alguns padrões especificam o valor nominal de 50 µm (WERNICK *et al.*, 1987).

Os resultados indicam que para se atingir uma espessura de 50 µm é preciso um tempo médio de 25 min, 35 min ou mais de 50 min em 6,0, 4,2 ou 3,0 A dm⁻², respectivamente (FRATILA-APACHITEI *et al.*, 2002).

3.6.5 Tratamentos da Superfície

As amostras, antes de serem submetidas ao processo de anodização, podem passar por pré-tratamentos que podem influenciar a aderência da camada de óxidos. As etapas de pré-tratamento que consistem em ataque alcalino e ácido que são normalmente utilizadas para ligas de Al afetam a microestrutura e a composição da camada superficial, a fim de melhorar a resistência da peça à corrosão e proporcionar uma superfície mais homogênea para a aplicação do processo de anodização, posteriormente (SHI *et al.*, 2006).

Industrialmente, o uso de filmes porosos de óxido anódico é restrito aos filmes que são selados. Este processo de selagem dos filmes porosos após a anodização envolve a imersão dos filmes em água quente, geralmente água purificada, ou em soluções aquosas de determinados sais acima de 90°C.

O processo envolve o fechamento da camada porosa a fim de formar um filme compacto não poroso, cuja espessura é muitas vezes maior do que a formada na barreira de eletrólitos. Na hidratação parcial de alumina, acredita-se que o processo químico que ocorre é a formação de boemita cuja reação pode ser descrita pela equação 1.



Durante a selagem em certos sais, por exemplo, acetato de níquel e dicromato de potássio, se produz a precipitação ou incorporação desses sais no filme selado (DIGGLE *et al.*, 1969). Para evitar de se obter os sais de cromo, a selagem pode ser feita por imersão em água fervente deionizada (ZEMANOVÁ *et al.*, 1996).

Porém, mesmo melhorando a resistência à corrosão, o procedimento de selagem reduz fortemente a adesão da pintura, pois os poros da camada anodizada são obstruídos pela precipitação da boemita. Portanto, a selagem hidrotérmica com água fervente não pode ser usada quando um revestimento orgânico deve proteger o substrato anodizado (COSTERANO GUADAGNIN, 2017).

No caso do pistão automotivo e do objetivo do presente trabalho em expor o método de forma simplificada, para que a indústria obtenha um processo eficaz, com baixo custo e maior rapidez, estudou-se a condição inicial da amostra sem nenhum pré-tratamento ou pós-tratamento como a selagem.

3.7 Avaliação da resistência à corrosão

Visto que os processos de corrosão nos pistões automotivos se fundamentam pelo mecanismo eletroquímico, ou seja, envolvem transferência de carga ou de elétrons através uma interface ou eletrólito (GENTIL, 2007), um método viável para avaliar a resistência à corrosão entre o metal em contato com o combustível são as técnicas eletroquímicas.

Estas técnicas são relativamente rápidas, reproduzíveis, confiáveis e podem fornecer informações acerca do mecanismo de corrosão envolvido. As medidas eletroquímicas são feitas entre o contato do pistão com o seu eletrólito, no caso do

presente trabalho, o combustível que entra em contato com os pistões nos motores, o Etanol hidratado.

3.7.1 Impedância

A espectroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) é uma técnica bastante importante para o estudo dos processos corrosivos em materiais metálicos, e tem sido aplicada ao estudo da corrosão do Al e de suas ligas. Entretanto os estudos são geralmente realizados com eletrodos macroscópicos, o que não permite diferenciar a reatividade associada aos defeitos microestruturais daquela exibida pela matriz, pelo menos nos estágios iniciais da corrosão.

Além do mais, em se tratando do Al, por ser um metal passivo, os diagramas representam uma combinação da resposta tanto das regiões submetidas à corrosão localizada como da região passiva ao redor (ANNERGREN; ZOU; THIERRY, 1999) o que, muitas vezes, torna difícil separar as contribuições específicas de cada processo através da análise dos diagramas.

A EIS é uma técnica utilizada de forma que um potencial de corrente alternada é aplicado em diferentes valores de frequência. Uma das vantagens deste método é atribuída à utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo. É útil na caracterização do comportamento de corrosão deste eletrodo incluindo a determinação da resistência de polarização, taxa de corrosão e mecanismo eletroquímico (FONTANA, 2007; PEREZ, 2004).

Segundo (Bonora *et al.*, 1996), esta técnica permite a identificação dos processos que acontecem na interface metal/eletrólito como adsorção, resistência à transferência de carga, difusão etc. A partir dos diagramas de impedância é possível quantificar os parâmetros envolvidos o que normalmente é feito através da modelagem dos circuitos elétricos equivalentes, que é a combinação de elementos elétricos equivalentes como, capacitâncias (C), resistências (R), resistências difusionais (R_{dif}) ou resistências de Warburg (W), elementos de fase constante etc. Estes circuitos elétricos devem possuir a mesma impedância do sistema medido.

A habilidade de um elemento de circuito de resistir à passagem de uma corrente elétrica é chamada de resistência elétrica (R). Em um circuito de corrente

contínua (DC), a lei de Ohm define resistência em termos de uma relação entre a voltagem ou potencial elétrico (E) e corrente (I), dada pela equação 2.

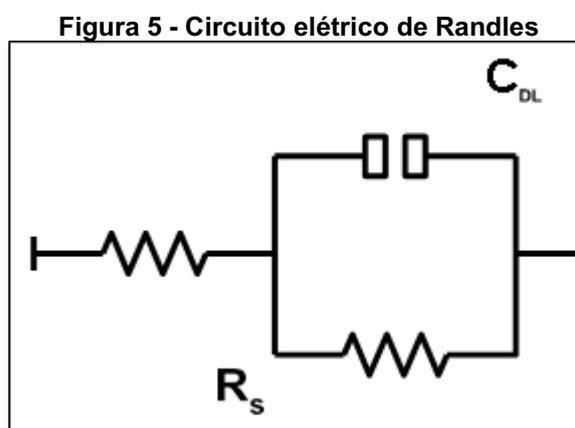
$$R = E/I \quad (2)$$

Os valores de potencial são medidos em volts (V), a corrente em amperes (A) e a resistência em ohms (Ω). Enquanto esta é uma relação bem conhecida, seu uso é limitado a um único elemento de circuito – o resistor ideal. Entretanto, há outros elementos de circuito que exibem um comportamento muito mais complexo que o resistor ideal e não se pode utilizar o conceito de resistência.

Neste caso, utiliza-se a impedância, que é um parâmetro do circuito mais geral. Assim como a resistência, a impedância é uma medida da capacidade de um circuito de resistir ao fluxo da corrente elétrica. E ao contrário da resistência, a impedância não é limitada pelas propriedades simplificadoras listadas acima (GAMRY, 2010).

Um processo corrosivo envolve simultaneamente diversos processos físicos, seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos. Contudo, de um processo para outro, os elementos de circuito podem variar e, conseqüentemente, alterar a forma com que os mesmos são interconectados (LIMA, 2006). Um dos modelos de circuito equivalente mais comum é a célula simplificada de Randles (Figura 5) e a partir deste modelo se pode obter outros modelos de circuitos equivalentes mais complexos.

A célula de Randles apresenta uma resistência da solução (R_s), uma capacitância de dupla camada (C_{DL}) e uma transferência de carga ou resistência de polarização (R_p). A capacitância de dupla camada está em paralelo com a resistência de transferência de carga (GAMRY, 2010).



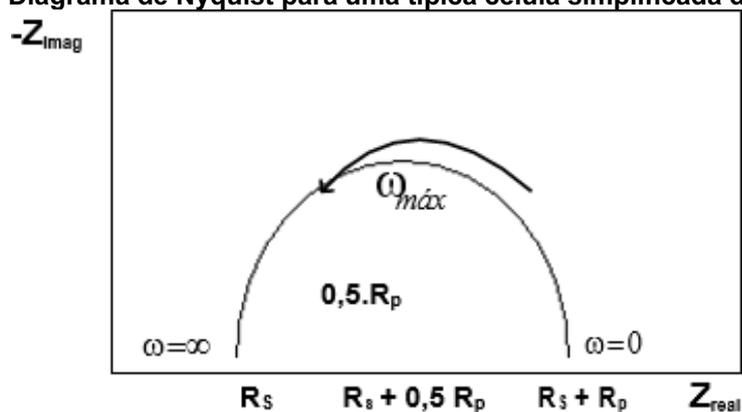
Fonte: Gamry (2010)

Os resultados experimentais de impedância podem ser representados pelos gráficos de Bode e Nyquist, neste trabalho será mostrado um dos métodos mais utilizados, o gráfico de Nyquist, uma vez que ele foi o utilizado na interpretação dos resultados experimentais.

Segundo (Princeton Applied Research, 2010) o gráfico de Nyquist, também chamado de cole-cole ou gráfico de plano complexo, possui seus valores experimentais do componente imaginário ($-Z_j$) plotado contra o componente real (Z_r), como mostrado na Figura 6.

A análise deste diagrama revela que a frequência tem seu máximo quando $\omega = \infty$ no final do semicírculo à esquerda, a impedância é criada pela resistência do eletrólito ($R\Omega$) ou resistência da solução (R_S), no intercepto com o eixo real (Z_{real}). E na outra extremidade do semicírculo se tem o valor mínimo da frequência angular ($\omega = 0$) e neste ponto a impedância é criada pela resistência de polarização (R_P) ou resistência de transferência de carga (R_{tc}), que representa as características da interface metal/solução. Quanto maior o valor de R_P , menor é a corrosão do metal. Quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a resistência de um filme na interface e melhor o efeito protetor da película.

Figura 6 - Diagrama de Nyquist para uma típica célula simplificada de Randles



Fonte: Wolyneec (2003)

O gráfico de Nyquist possui várias vantagens. Primeiramente, o formato do gráfico facilita a visualização dos efeitos da resistência ôhmica ou resistência do eletrólito. A forma da curva (geralmente um semicírculo) não varia quando a resistência ôhmica muda, conseqüentemente, é possível comparar os resultados de

dois experimentos separados que se diferenciam apenas na posição do eletrodo de referência.

3.7.2 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial (SKOOG *et al.*, 2009).

Assim, nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. As celas eletroquímicas utilizadas em voltametria podem ser compostas por dois, três ou mesmo quatro eletrodos: focaremos aqui nos sistemas de dois e três eletrodos, mais comuns com propósito analítico.

Nos sistemas de dois eletrodos tem-se o eletrodo de trabalho de superfície relativamente pequena e um eletrodo de referência de área relativamente grande. Em tais sistemas o potencial é aplicado no eletrodo de trabalho frente a um eletrodo de referência, de modo que apenas o eletrodo de trabalho se polarize.

Na voltametria o parâmetro ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i), ou seja, $i = f(E)$. O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução, pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e conseqüentemente, na cela eletroquímica.

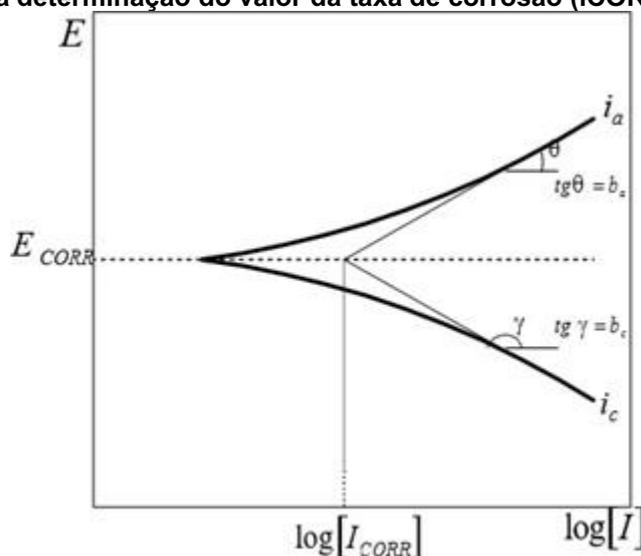
Existe a necessidade de o analito ser capaz de sofrer a reação redox na janela de potencial estudada. Um eletrodo atrai predominantemente espécies carregadas positivamente ou negativamente, que podem ou não reagir na sua superfície. Espécies neutras também interagem com o eletrodo via adsorção.

Logo, a reação eletródica é composta por uma série de etapas; para se descrever qualquer processo eletródico deve ser considerado primeiro o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo, a reação que ocorre no

eletrodo. A corrente (ou velocidade de reação eletrodica) é governada por processos como: (i) transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície); (ii) transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo); (iii) reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons, que podem por sua vez, ser homogêneos (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização).

A relação entre corrente e potencial em uma interface eletrodo/eletrólito pode ser determinada por controle do potencial e medição da corrente ou através do controle da corrente e medição do potencial. Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, geralmente essas curvas são mostradas como E versus $\log i$, com o gráfico neste formato é possível determinar os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel, a densidade de corrente de corrosão i_{CORR} obtida da extrapolação da reta de Tafel até o E_{CORR} , conforme indicado na Figura 7 (WOLYNEC, 2003).

Figura 7 -Curva de polarização anódica (i_a), catódica (i_c) e extrapolação das retas de Tafel para a determinação do valor da taxa de corrosão (i_{CORR})



Fonte: Woly nec (2003)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os reagentes utilizados, bem como a metodologia para preparação das amostras, dos banhos, as técnicas de caracterização, a metodologia do processo de anodização e a técnica da avaliação da camada formada.

Para avaliar a qualidade da superfície obtida das amostras obtidas pelos diferentes parâmetros de anodização, os seguintes ensaios de caracterização foram realizados: microscopia óptica e eletrônica de varredura para avaliação da estrutura morfológica do filme, análise da camada anódica por meio da PHASCOPE PAINT Helmut Fischer 605-873, e foi também aplicado teste para avaliação da resistência à corrosão, por meio de estudo eletroquímico como descrito nas próximas seções.

4.1 Materiais

Os corpos de prova de liga de Al-Si foram cedidos por uma empresa do segmento automotivo, localizada no município de Guarapuava-PR, foram obtidos cortando os pistões com as seguintes dimensões aproximadas 20x20x3mm.

4.1.1 Fluorescência De Raio-X

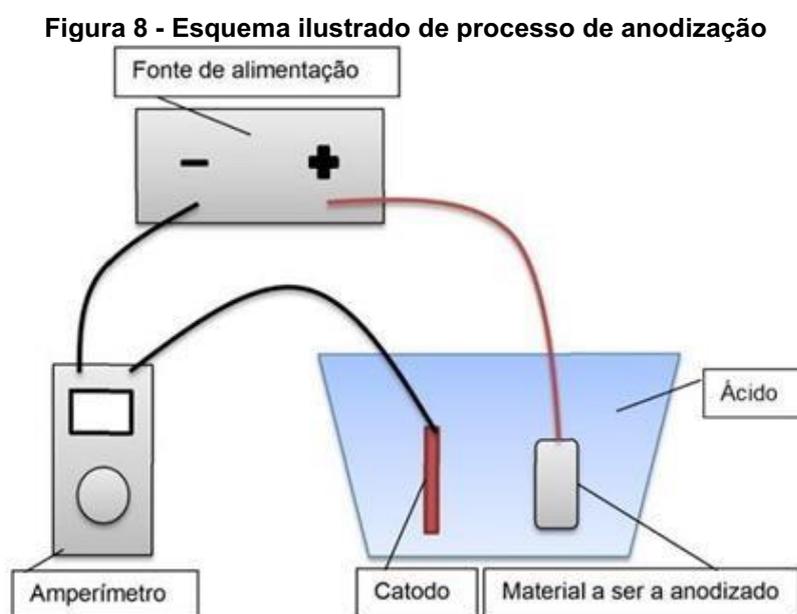
A composição da liga estudada no presente trabalho foi analisada pelo método Fluorescência de Raio X (FRX) no laboratório da Universidade Estadual de Ponta Grossa. A análise por FRX pode ter fins qualitativos ou quantitativos, no presente trabalho se obteve análise quantitativa demonstrada na seção 5.1. O método se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X (MELO JÚNIOR, 2007).

4.1.2 Anodização

A metodologia empregada para a produção da camada anodizada sobre a liga Al-Si baseou-se na técnica descrita por Ramirez (2019) e iniciou-se com a preparação da superfície metálica para a remoção de resíduos orgânicos ou sujeiras da superfície, para isso, as amostras foram submetidas em banho com acetona por 10 minutos.

Para o estudo foram utilizados ácido tartárico, ácido sulfúrico e acetona como reagentes nos tratamentos descritos nesta seção. Para os ensaios de anodização foi utilizado um béquer de vidro onde foram submersos o cátodo (folha de alumínio) junto da amostra da liga de alumínio.

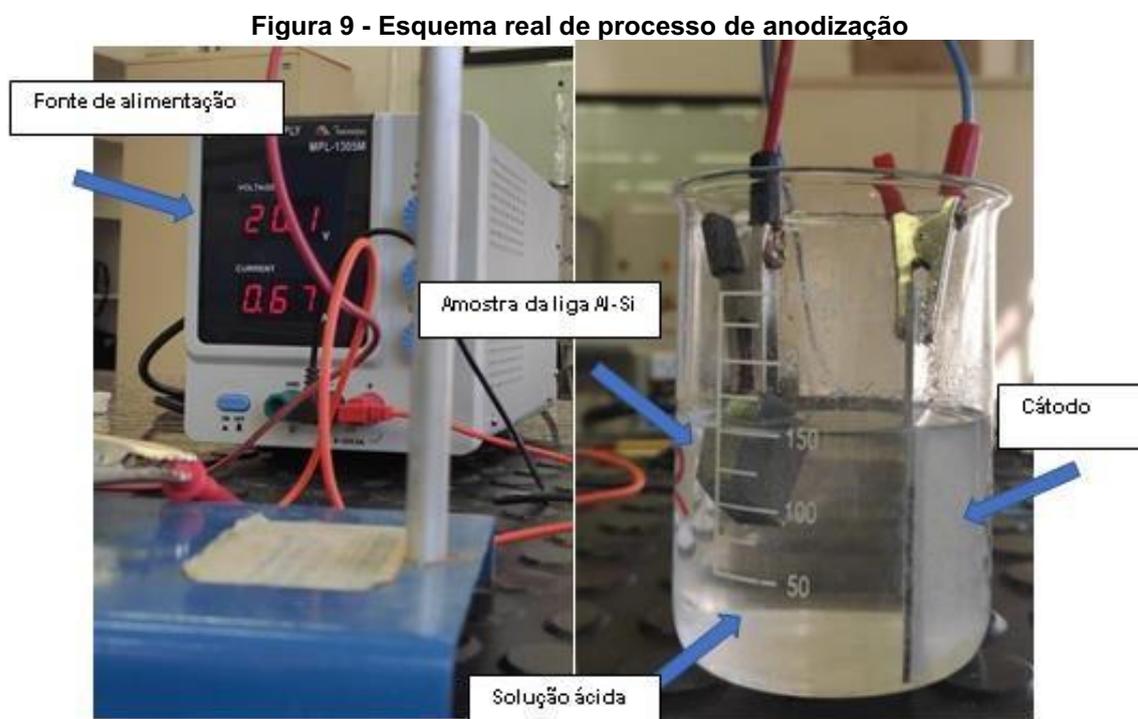
Como mencionado anteriormente, todos os ensaios experimentais foram realizados em um béquer de vidro. O cátodo (folha de alumínio) e a amostra de 4 cm² de área transversal da liga Al-Si foram submersos em solução dos ácidos tartárico e sulfúrico, em seguida aplicada e medida a corrente/potencial elétrico com o auxílio de uma fonte de energia e um amperímetro respectivamente. A Figura 8 ilustra o esquema do processo e os equipamentos utilizados para a anodização desenvolvida neste trabalho.



Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se que os eletrodos ficam imersos em uma solução aquosa, denominada solução eletrolítica, que permite a passagem da corrente elétrica devido a presença de íons em sua composição química. Quando a fonte é ligada, os íons da solução se movimentam em direção aos eletrodos com polarização oposta às

suas, e se combinam com as espécies químicas liberadas por aqueles eletrodos, se estes forem quimicamente reativos. A Figura 9 representa o esquema real do processo de anodização estabelecido no presente trabalho:



Fonte: Autoria própria (2022)

A quantidade de solução dos ácidos utilizada foi de, aproximadamente, 100 ml para cada um dos sistemas. Após a imersão à temperatura ambiente, as amostras foram retiradas das soluções e enxaguadas com água destilada em abundância. Logo após secagem em fluxo de ar, a espessura dos produtos de anodização sobre a superfície metálica, foi medida através do medidor de camada PHASCOPE PAINT Helmut Fischer 605-873.

Com o intuito de encontrar as melhores condições de processo na formação de camada anodizada e proteção contra a corrosão da superfície da liga Al-Si, parâmetros como potencial elétrico, concentração de reagentes e tempo de reação foram estudadas por etapas, conforme indicadas nos itens 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3.

4.1.3 Concentração dos Reagentes

A concentração dos reagentes é um dos fatores mais relevantes estudados, a partir deste parâmetro têm-se conhecimento sobre qual e se um dos reagentes

apresenta maior relevância no desempenho do processo de anodização para proteção da peça à corrosão. Para esta avaliação foram aplicadas variações da solução dos ácidos Sulfúrico (H_2SO_4) e Tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) nas proporções 1:2 sendo 40 g.L^{-1} de H_2SO_4 : 80 g.L^{-1} de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, proporção 1:1 sendo 60 g.L^{-1} de H_2SO_4 : 60 g.L^{-1} de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ e proporção 2:1 sendo 80 g.L^{-1} de H_2SO_4 : 40 g.L^{-1} de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, como descrito na Tabela 2:

Tabela 2 -Composição das soluções em diferentes concentrações para o tratamento em proporções de H_2SO_4 : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

Reagente	Banho 1(g/L) (1:2)	Banho 2 (g/L) (1:1)	Banho 3 (g/L) (2:1)
H_2SO_4	40	60	80
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	80	60	40

Fonte: Autoria própria (2022)

Baseando-se em parâmetros de anodização determinados previamente no estudo da autora Costerano (2017), mantendo-se fixas as variáveis de potencial e tempo de imersão da amostra foi possível estabelecer parâmetros para se alcançar nas diferentes concentrações o melhor resultado de camada formada.

4.1.4 Potencial Elétrico

Com o desígnio de verificar a influência da corrente elétrica e do potencial elétrico na camada de óxido formada na amostra e seu respectivo potencial de mitigação da corrosão, se estabeleceu uma concentração inicial dos reagentes (40 g.L^{-1} de H_2SO_4 : 80 g.L^{-1} de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 60 g.L^{-1} de H_2SO_4 : 60 g.L^{-1} de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ e 80 g.L^{-1} de H_2SO_4 : 40 g.L^{-1} de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), onde o tempo e o potencial aplicado variaram.

Os potenciais aplicados foram de 10V e 20V, e as correntes observadas para controle do processo, vale ressaltar que, durante todo o processo, a densidade da corrente elétrica não ultrapassou o limite de 2 A.dm^{-2} , pois um valor superior a este poderia provocar um desenvolvimento suplementar de calor no banho e conseqüentemente superaquecimento na superfície do alumínio com a desagregação da camada anódica.

4.1.5 Tempo

Com os valores de potencial elétrico e de concentração da solução contendo a mistura dos ácidos sulfúrico e tartárico, seguiu-se com a avaliação do tempo de permanência da peça no banho. Da mesma forma como feito anteriormente verificou-se posteriormente como o tempo de imersão influencia na formação da camada de óxido na superfície da amostra, bem como no desempenho na mitigação da corrosão. A Tabela 3 exibe, resumidamente, como os três parâmetros: concentração de solução, potencial elétrico e tempo foram relacionados.

Cada amostra recebeu a denominação com a letra A seguida de números de 1 a 18 (A1, A2, A3 e assim sucessivamente).

Tabela 3 - Parâmetros definidos para exposição de cada amostra ao tratamento de anodização

Tempo/Potencial	Solução		
10 min	Banho 1	Banho 2	Banho 3
10V	A7	A8	A9
20V	A10	A11	A12
20 min	Banho 1	Banho 2	Banho 3
10V	A13	A14	A15
20V	A16	A17	A18
30 min	Banho 1	Banho 2	Banho 3
10V	A1	A2	A3
20V	A4	A5	A6

Fonte: Autoria própria (2022)

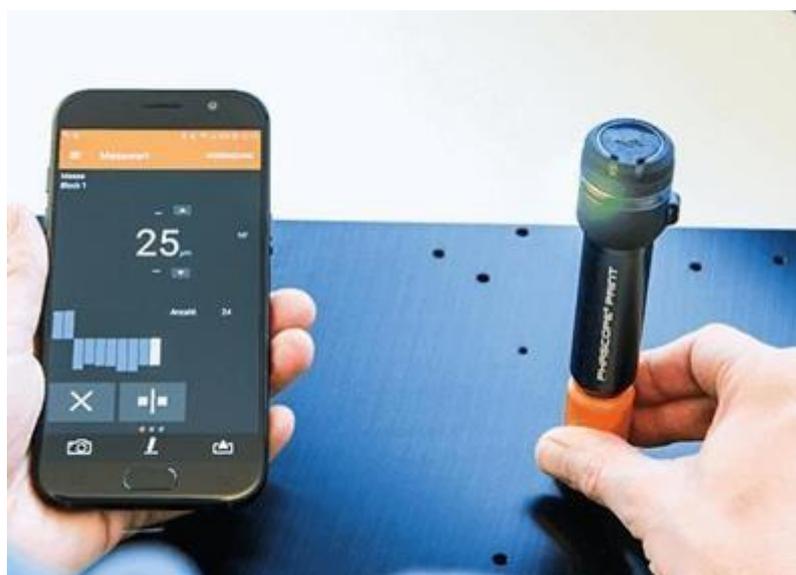
4.1.6 Determinação da Camada de Óxido

Como relatado, todos os três parâmetros foram avaliados tendo como base a camada de óxido formada na superfície da amostra após cada variação no processo de anodização. A técnica utilizada para realizar as medidas de espessura da camada protetiva do filme foi realizada com o auxílio da PHASCOPE PAINT Helmut Fischer 605-873, medidor de camada da marca Fisher.

O medidor de camadas mensura uma faixa de espessuras de 0 μm a 2500 μm , reconhece automaticamente o material do substrato de equivalentes às normas DIN EN ISO 2360, ASTM D7091, DIN EN ISO2178 e DIN EN ISO 21968. É um equipamento de simples manuseio, muito mais acessível em termos de custo do que

o microscópio eletrônico de varredura. Este pode fazer a medição de tintas e vernizes sobre metais ferrosos e não ferrosos e análise de superfícies anodizadas, medições aplicadas nas diferentes indústrias. Exemplos de aplicações são na indústria automobilística e oficinas de pintura de carroçarias além de ser um equipamento eficiente para controle de método de proteção contra corrosão, como no presente trabalho.

Figura 10 -Medidor de camada Phascope Paint Fisher



Fonte: Measurement and Control Solutions Corp. (2022)

A amostra A6 teve um resultado de desvio padrão baixo (9%) nas medições com o medido e por isto escolhida para ser submetida também ao ensaio por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliação da ordenação dos poros na superfície da peça de liga Al-Si e comparação ao resultado da espessura em relação ao obtido na técnica com a caneta medidora de camada da Fisher citada anteriormente e entender se a medição com o equipamento é eficiente neste tipo de avaliação, ou não.

A amostra foi submetida a um lixamento mecânico com lixas d'água de granulação de 220 até 1200 mesh em uma das faces, para que ficasse exposta a camada anodizada na imagem transversal com o intuito de que a espessura da camada anodizada fosse avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Neste caso a espessura foi medida com o auxílio de programa de acesso livre que classifica e dimensiona objetos, o ImageJ, e o resultado pôde ser comparado àquele obtido com o medidor de camada da Fisher.

4.1.7 Resistência à Corrosão

Os corpos de prova após anodizados foram expostos aos ensaios no potenciômetro e submetidas ao banho em etanol hidratado, que é o etanol comum vendido em postos de abastecimento para veículos automotivos e consumido em motores desenvolvidos para esta finalidade. Todas as dezoito amostras submetidas aos processos de anodização (Tabela 3) foram avaliadas quanto as suas respectivas resistências a corrosão. No entanto, antes de submeter as amostras aos ensaios corrosivos, elas foram cobertas com tinta spray comercial de uso geral da Marca PaintColor (mistura de resinas, pigmentos, solventes e gás propelente).

Apenas uma das faces da peça cobriu-se com tinta apenas as bordas e as demais 5 faces da peça foram completamente cobertas pelo spray (Figura 11), formando uma espécie de moldura na face. Isto, para que esta fosse a única área exposta ao contato com o sistema e solução de etanol na célula de potenciômetro. A área exposta foi determinada através da análise e processamento digital de imagens no programa ImageJ.

Figura 11 - Corpo de prova revestido para limitar a área da face exposta em área



Fonte: Autoria própria (2022)

A resistência à corrosão das amostras anodizadas foram quantificadas através da técnica de voltametria de varredura linear e de impedância eletroquímica com extrapolação das retas de Tafel e do diagrama de Nyquist. As curvas de polarização foram obtidas através de ensaios eletroquímicos realizados em Etanol hidratado comercial empregando um potenciostato/galvanostato CompacSta da Ivium Technologies. Todo procedimento foi antecedido de um período de 30 minutos de estabilização até obtenção do potencial elétrico de equilíbrio da amostra com o eletrólito.

Para o tratamento de dados foi utilizado o Software Livre IviumSoft, que tal qual o pontenciostato estão instalados no laboratório de análises do Departamento de Química da UEPG. O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl de junção única da Metrohm Autolab Instruments e como contra eletrodo, uma rede de platina, conforme sugestões e descrições contidas na Norma ASTM G3/89.

As curvas de polarização foram realizadas aplicando uma varredura de 10 mV/s partindo de um potencial inicial de aproximadamente 200 mV mais negativo em relação ao potencial de circuito aberto até aproximadamente 200 mV mais positivo.

A voltametria cíclica é amplamente utilizada como critério de diagnóstico qualitativo dos processos que acontecem na interface eletrodo/solução, podendo identificar processos de oxidação, redução, adsorção/dessorção, determinar o número de etapas envolvidas e se o processo envolvido é reversível ou irreversível (TICIANELLI; GONZALEZ, 1988).

Neste trabalho, a técnica de voltametria foi aplicada para caracterizar o comportamento eletroquímico da liga, durante a varredura em sentido crescente de potencial, o voltamograma exibe uma região catódica onde ocorrem as reações de oxiredução, e uma região anódica que começa com o crescimento de um filme e continua com sua estabilização. Após a aparente passivação observa-se a transpassivação, a qual geralmente está associada com a ruptura do filme.

Usando uma fonte externa de potencial (potenciostato) é possível impor ao metal um potencial diferente do de corrosão. Uma curva de polarização é então uma curva que relaciona o potencial imposto com a corrente medida no potenciostato, e representa o efeito global de todas as reações que ocorrem em simultâneo à superfície do eletrodo.

Quando o potencial aplicado é igual ao potencial de equilíbrio (E_{corr}) o potenciostato não registra nenhuma corrente pois, elas se anulam ($i_a = i_c$). Se o potencial aplicado for diferente do potencial de corrosão, o potenciostato registra a diferença entre as correntes anódicas e catódicas. A partir destas curvas é possível tirar inúmeras informações como a taxa de corrosão, declives de Tafel, resistências de polarização e outros (CARREIRA, 2016).

Após os ensaios de corrosão também foi feita a medição da área exposta um estudo morfológico dos perfis através da análise e processamento digital de imagens com o auxílio do programa ImageJ.

5 RESULTADOS

Os resultados do presente estudo são apresentados em forma de tabelas e gráficos, sendo que os fatores analisados são as espessuras das camadas de anodização, e taxa de resistência à corrosão eletroquímica das amostras de pistões de ligas alumínio-silício.

5.1 Caracterização da liga de Al-Si por fluorescência de raios-X

A composição da liga estudada no presente trabalho foi analisada pelo método FRX e apresenta os seguintes elementos na sua composição destacada no Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química da liga estudada, avaliada no método FRX

No	Component	Result	Unit	Det. Limit	El. Line	Intensity	W/o normal
1	C	3.65	mass%	0.22211	C-KA	0.3035	4.1551
2	O	5.68	mass%	0.49493	O-KA	0.1724	6.471
3	F	0.864	mass%	0.24519	F-KA	0.0139	0.9838
4	Na	0.0754	mass%	0.03748	Na-KA	0.0386	0.0859
5	Mg	0.580	mass%	0.04625	Mg-KA	0.7928	0.66
6	Al	70.7	mass%	0.06384	Al-KA	226.3698	80.4932
7	Si	16.4	mass%	0.04822	Si-KA	17.0734	18.691
8	Si	0.0194	mass%	0.00300	Si-KA	0.0403	0.022
9	Cl	0.0494	mass%	0.01380	Cl-KA	0.0254	0.0562
10	K	0.0748	mass%	0.01243	K-KA	0.0706	0.0851
11	Mn	0.0865	mass%	0.01371	Mn-KA	0.2497	0.0985
12	Fe	0.419	mass%	0.01075	Fe-KA	1.9856	0.4773
13	Ni	0.621	mass%	0.00742	Ni-KA	6.0246	0.7066
14	Cu	0.678	mass%	0.00699	Cu-KA	8.5518	0.7719
15	Zn	0.0532	mass%	0.00499	Zn-KA	0.907	0.0606
16	Sr	0.0462	mass%	0.00298	Sr-KA	2.8642	0.0526

Fonte: Análise de FRX - Autoria própria (2022)

Em observação ao Tabela 4, verifica-se que a liga é composta, majoritariamente, de alumínio (70,7%) e dentre os demais metais com maior predominância, encontra-se o silício com 16,4 de porcentagem em teor de massa sendo o principal responsável pelas alterações das propriedades mecânicas da liga se comparada ao alumínio puro. A série 4000 de ligas de alumínio é uma série que contém alto teor de Silício, variando comercialmente de 4,5 a 6% até 11 a 13,5%,

conforme comentado anteriormente na seção 3.2.1, então a amostra da liga do presente trabalho apresenta teor maior do que o apresentado nas ligas comerciais mais comuns.

A porcentagem de 16% de silício em massa na amostra configura um teor maior do que o encontrado nas ligas comuns da série 4XXX e um efeito desse alto teor de silício na liga é a elevação da ductibilidade da amostra, essa maior dureza das partículas de silício confere as ligas Al-Si hipereutéticas maior resistência ao desgaste.

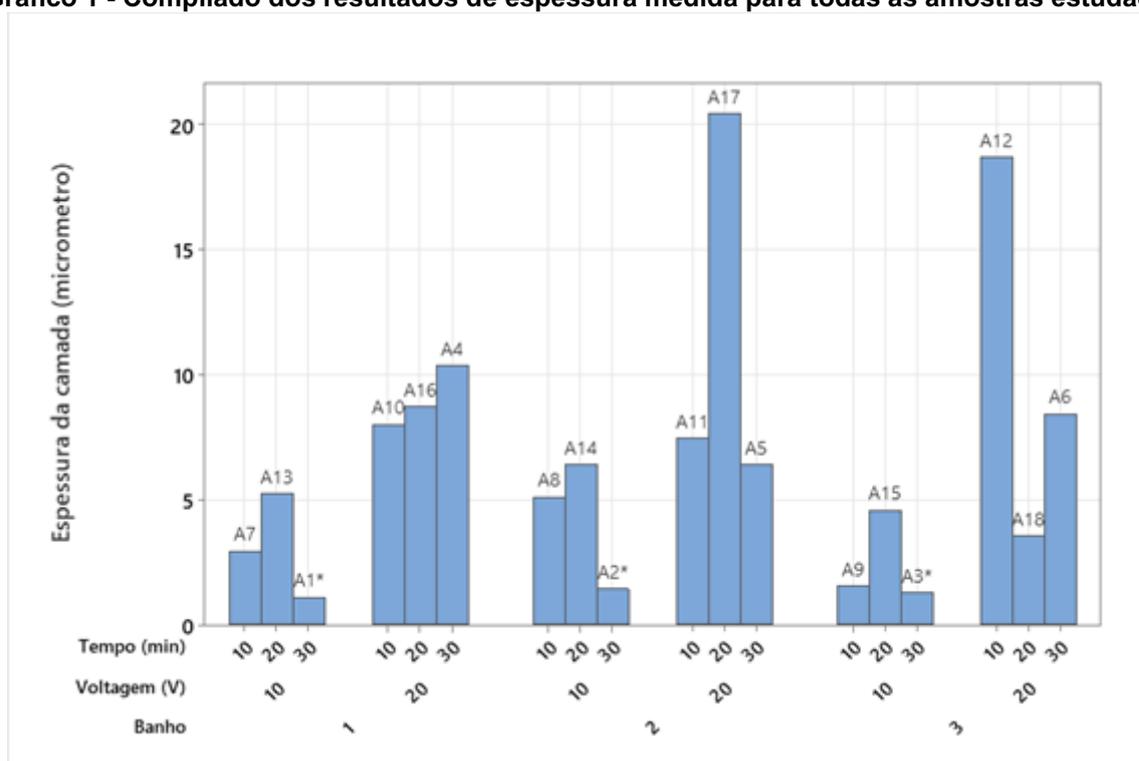
5.2 Processo de anodização

Observou-se um leve aumento de temperatura durante o processo de anodização, então é importante salientar que a reação que ocorre entre a solução e o sistema é uma reação exotérmica e a fim de evitar o sobreaquecimento normalmente associa-se às cubas um sistema de arrefecimento do banho que pode ser por circulação de ar, agitação mecânica do banho ou por refrigeração do banho através da passagem de água fria numa tubulação em serpentina. Para este estudo, não se utilizou refrigeração por não ser observado aumento significativo de temperatura.

5.3 Medidas de espessura das camadas com phascope paint

Para a avaliação da espessura da camada com o medidor PHASCOPE PAINT, foram realizadas pelo menos 5 medidas repetidas para cada uma das amostras e as médias dessas medidas foram obtidas. Os dados foram tratados e analisados pelo software gráfico MiniTab e, para melhor visualização dos resultados, gráficos foram gerados referentes as espessuras obtidas nos diferentes banhos que diferenciam concentração dos ácidos sulfúrico e tartárico (banhos 1, 2 e 3) influenciada pela aplicação de diferentes potenciais aplicados (10 e 20V) em diferentes tempos de imersão (10, 20 e 30 min).

Gráfico 1 - Compilado dos resultados de espessura medida para todas as amostras estudadas



Fonte: Autoria própria (2022)

Segundo Meneghesso (2007), as Leis de Faraday estabelecem que a massa de metal depositada no catodo ou dissolvida no anodo é proporcional a quantidade de eletricidade que passa através do eletrólito, a qual também é proporcional ao seu equivalente químico. Isso se aplicaria somente a eletrodeposição, mas Faraday também considerou outras reações eletroquímicas, cuja substância seria quimicamente alterada, isto é, alumínio transformado em óxido de alumínio.

O resultado para as espessuras quando se avalia a progressão de tempo é esperado que seja de uma proporcionalidade direta, quanto mais tempo se expõe a amostra ao banho tratamento, maior a camada formada na superfície, relação afirmada por FRATILA-APACHITEI *et al.*, (2002) que dizem que o progresso da espessura da camada de óxido formada com o tempo mostra uma dependência aproximadamente linear para todas as composições e densidades de corrente.

Contudo considerando os resultados expostos acima no Gráfico 1 se pode observar que as amostras expostas aos maiores tempos de imersão não são necessariamente as que possuem maior espessura de camada de óxido formada na anodização.

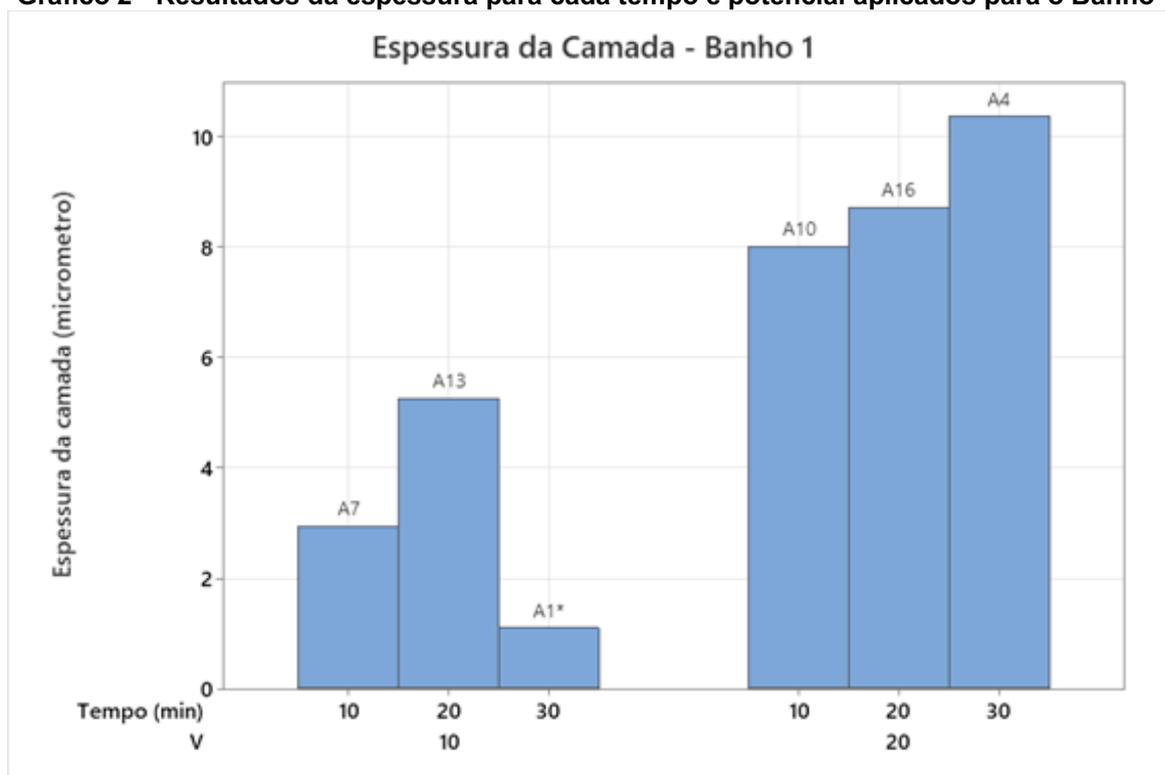
O autor Meneghesso (2007) menciona que se a densidade da corrente for mantida constante durante a anodização, a espessura da camada anódica produzida é diretamente proporcional ao tempo, dentro dos parâmetros normais da temperatura de anodização. No caso do presente trabalho com a voltagem constante, a densidade de corrente diminui progressivamente pois com o desenvolvimento da camada a corrente tem limitada a passagem de corrente pela amostra, assim o tempo de anodização aumenta e a espessura da camada se desenvolve.

O autor ainda afirma que a espessura aumenta com o tempo de anodização, contudo, esta espessura é limitada pelo fato de que, enquanto a camada está sendo formada eletroliticamente, ocorre, simultaneamente, uma dissolução química parcial da mesma. O aumento na espessura da camada resultará num aumento da área exposta à solução e, conseqüentemente, uma maior razão de dissolução dessa camada.

Nesse ponto, se pode constatar um possível motivo pelo qual as espessuras das camadas onde as amostras ficaram mais tempo imersas na anodização (30 min) apresentaram menor tamanho em relação às demais nos menores tempos (10 e 20 min), a razão de formação (eletroquímica) e a razão de dissolução (química) da camada são iguais. Quando isso ocorre nenhum aumento da camada será conseguido.

Detalhadamente os resultados de espessura formada obtidos para cada um dos banhos de ácidos, nas diferentes condições de potencial elétrico (10 e 20V) e tempo de imersão (10, 20 e 30 min) que as amostras foram expostas, como segue no Gráfico 2:

Gráfico 2 - Resultados da espessura para cada tempo e potencial aplicados para o Banho 1



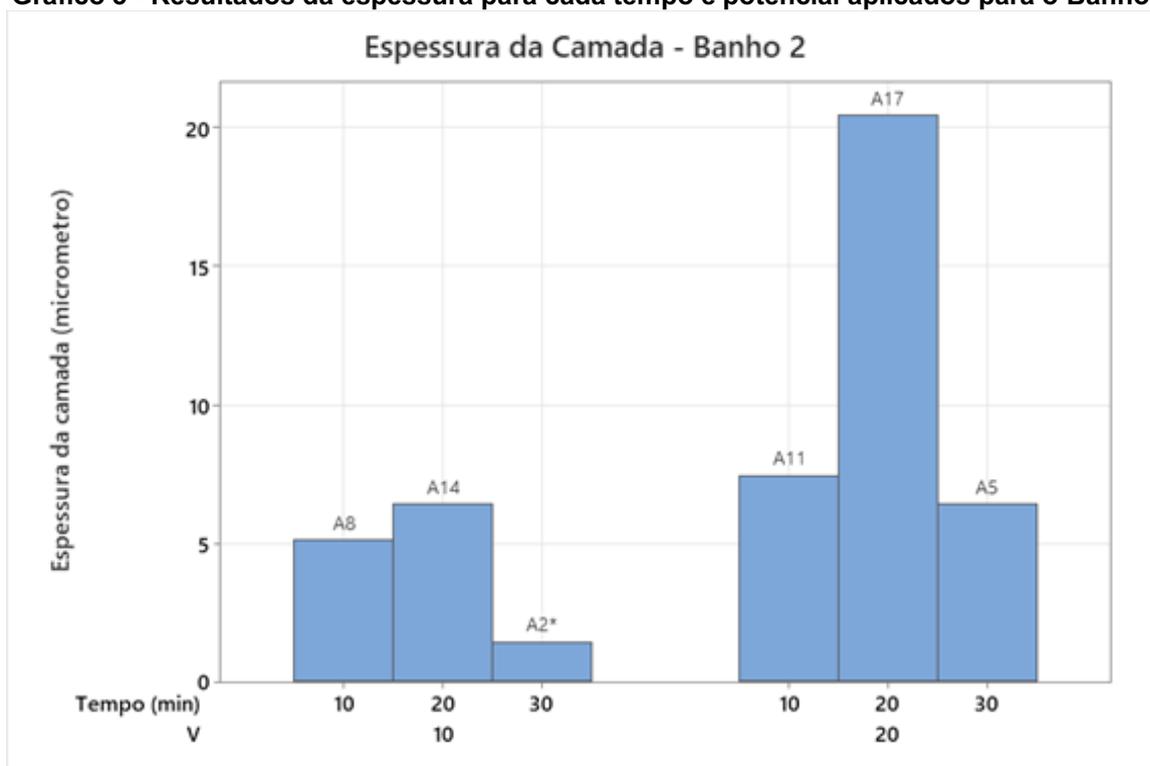
Fonte: Autoria pr3pria (2022)

Tabela 5 - Espessura das camadas obtidas no Banho 1

Amostra	Potencial (V)	Tempo (min)	Espessura da camada (μm)
A1	10	30	1,10 +/- 1,7
A4	20	30	10,36 +/- 1,7
A7	10	10	2,94 +/- 2,5
A10	20	10	8,01 +/- 3,1
A13	10	20	5,25 +/- 0,8
A16	20	20	8,72 +/- 0,7

Fonte: Autoria pr3pria (2022)

Gráfico 3 - Resultados da espessura para cada tempo e potencial aplicados para o Banho 2



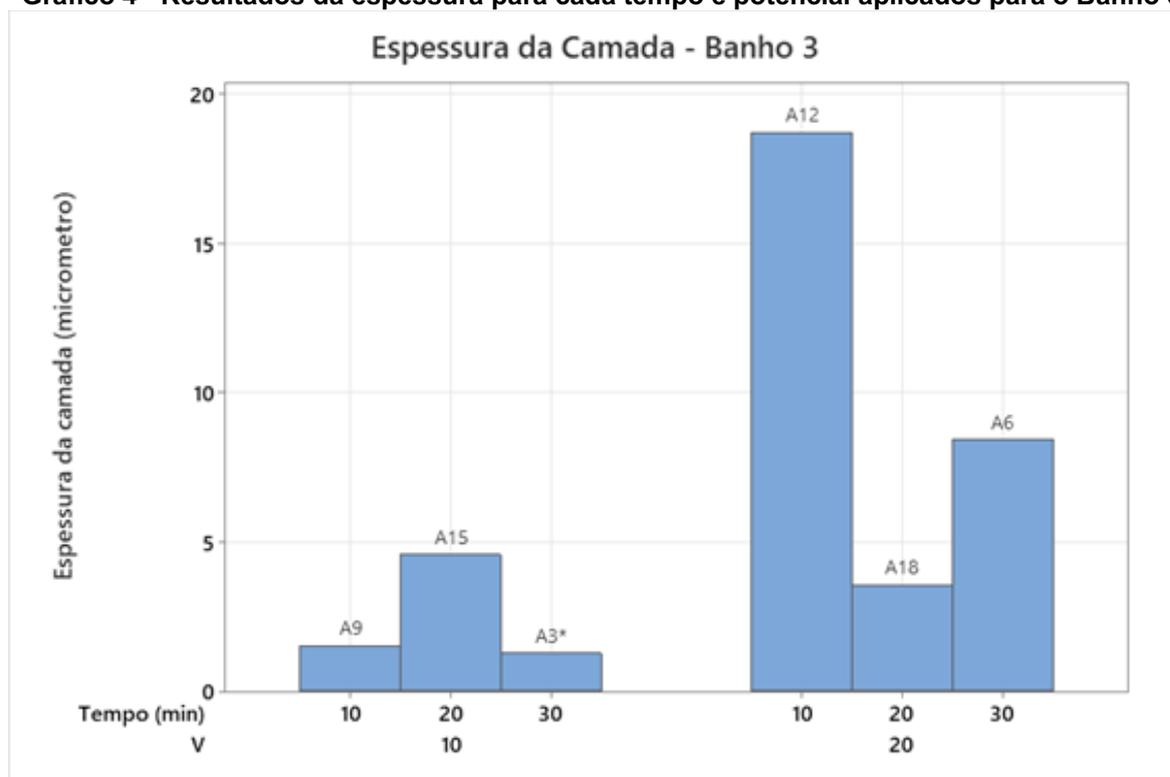
Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 6 - Espessura das camadas obtidas no Banho 2

Amostra	Potencial (V)	Tempo (min)	Espessura da camada (µm)
A2	10	30	1,43 +/- 0,85
A5	20	30	6,40 +/- 0,81
A8	10	10	5,10 +/- 0,80
A11	20	10	7,44 +/- 0,79
A14	10	20	6,41 +/- 0,84
A17	20	20	20,44 +/- 2,01

Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 4 - Resultados da espessura para cada tempo e potencial aplicados para o Banho 3



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 7 - Espessura das camadas obtidas no Banho 3

Amostra	Potencial (V)	Tempo (min)	Espessura da camada (μm)
A3	10	30	1,28 +/- 0,3
A6	20	30	8,42 +/- 0,8
A9	10	10	1,53 +/- 0,66
A12	20	10	18,70 +/- 1,77
A15	10	20	4,57 +/- 0,63
A18	20	20	3,55 +/- 0,34

Fonte: Autoria própria (2022)

Se for observado na sequência apenas as espessuras variando conforme os diferentes potenciais aplicados, se obtém no Banho 1 resultado de espessura maior para a o potencial aplicado de 20V para todos os tempos de imersão, A10>A7, A16>A13 e A4>A1. Esse resultado é confirmado pela teoria de Zhu, X. F., *et al.*, (2009) o campo elétrico é proporcional à tensão elétrica aplicada.

Dessa forma, quanto maior a tensão (potencial) mais rápido forma-se a camada anodizada devido à maior mobilidade dos íons. Então em relação ao

aumento de potencial aplicado para uma mesma condição de banho e tempo, se tem uma maior espessura da camada formada na superfície.

O mesmo resultado se repete para o Banho 2 com as amostras cujo potencial de 20V foi aplicado na anodização tendo resultados de espessura da camada formada maiores em relação às amostras no mesmo banho e imersas pelo mesmo tempo com potencial aplicado de 10V. Neste caso as espessuras de camada da superfície apresentam a sequência $A_{11} > A_8$, $A_{17} > A_{14}$ e $A_5 > A_2$.

Para o Banho 3 foi observado um resultado que não segue esta lógica, onde a amostra A18 exposta ao potencial de 20V tem resultado de camada da superfície observado menor do que a amostra A15 submetida a 10V de potencial aplicado, e ambos por 20 minutos imersas no banho.

Porém os resultados obtidos podem ser ditos estatisticamente até iguais nesse caso A15: $4,57 \pm 0,63 \mu\text{m}$ e A18: $3,55 \pm 0,34 \mu\text{m}$ então talvez nas condições de anodização dessa amostra (Banho 3, por 20 min de imersão) o potencial aplicado não seja decisivo na espessura da camada formada na superfície.

5.4 Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Al-Si

As curvas de potenciodinâmica permitem comparar a estabilidade das ligas de alumínio em solução de etanol hidratado. Os potenciais mais negativos indicam uma maior tendência do material à corrosão, no entanto, os valores das densidades de corrente limite são os que determinam as velocidades de corrosão.

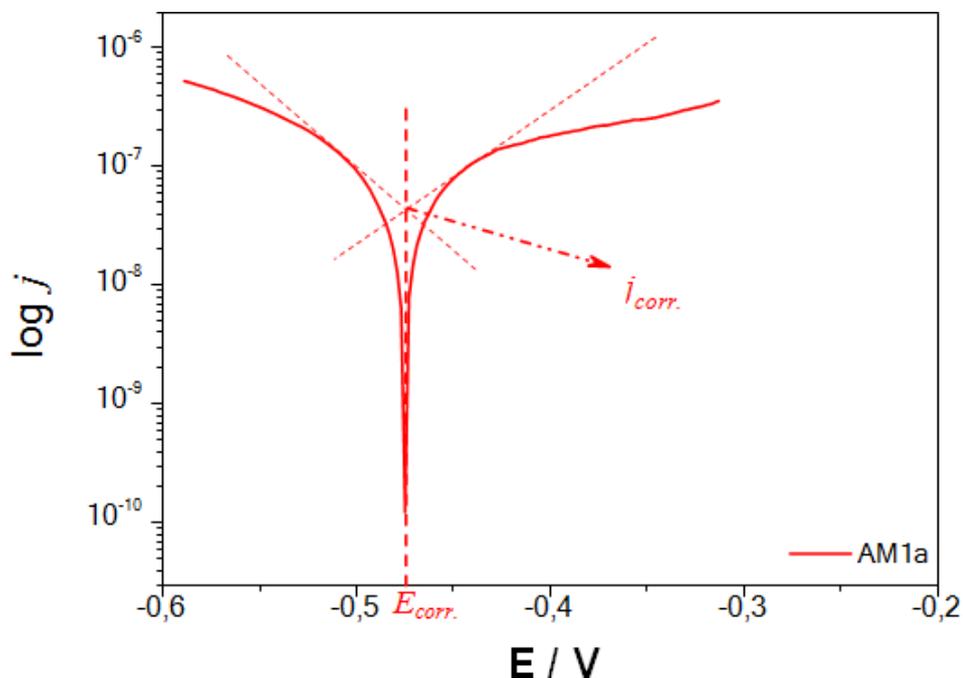
Então potenciais mais negativos, indicam uma condição menos nobre para estas ligas e quando menores valores de densidade de corrente na região são registrados nas ligas, indicam maior proteção do filme formado nessa condição.

As curvas de Tafel obtidas para os diferentes ensaios indicam que o filme de óxido atuou na superfície do metal ao nível das reações anódicas e catódicas. Considerando as cinéticas de todas as reações redox que ocorrem na superfície do eletrodo, o único ponto onde a lei da conservação das cargas é satisfeita é no potencial de corrosão ou no potencial misto.

Determinação gráfica de E_{corr} corresponde ao ponto onde o somatório de todas as reações catódicas e anódicas se encontram, este método foi utilizado para

determinação do E_{corr} para todas as amostras válidas como mostrado abaixo no Gráfico 5.

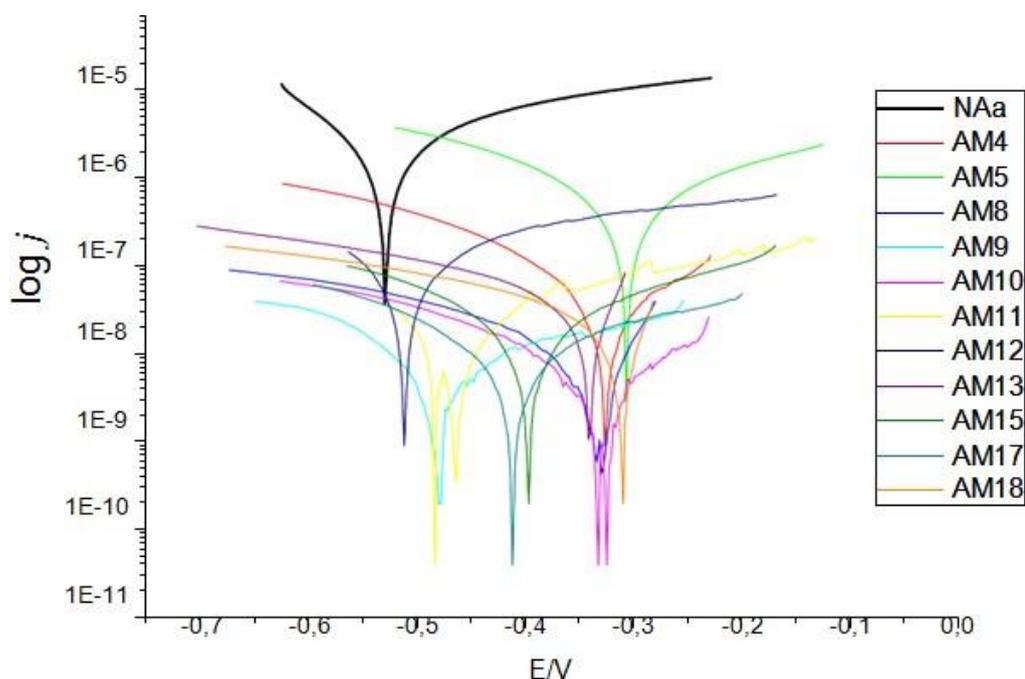
Gráfico 5 - Exemplo de diagrama de Tafel para demonstração do cálculo da E_{corr}



Fonte: Autoria própria (2022)

O diagrama de Tafel foi utilizado para primeiramente avaliar as amostras que apresentaram resultado de mitigação da corrosão acima do observado para a amostra sem a camada anodizada, os melhores resultados foram então comparados entre si no gráfico 6.

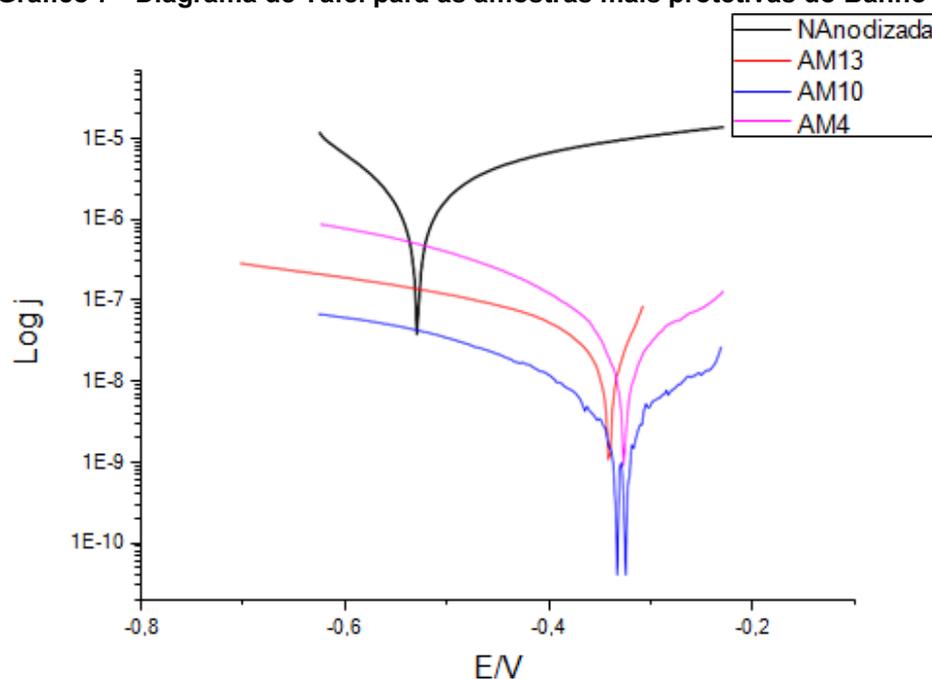
Gráfico 6 - Diagrama de Tafel para comparação dos melhores resultados de mitigação da corrosão



Fonte: Autoria própria (2022)

Primeiramente, pode-se constatar que as formas das curvas do diagrama são semelhantes, mostrando que os processos que ocorrem na liga, em cada posição são iguais, porém um deslocamento do potencial de corrosão é observado. Um maior potencial de mitigação da corrosão é observado quando se observa o deslocamento de E/V mais para a direita no eixo X, o E_{corr} mais positivo, e a densidade de corrente menor, ou seja, $\log j$ mais próximo do zero no eixo Y do diagrama.

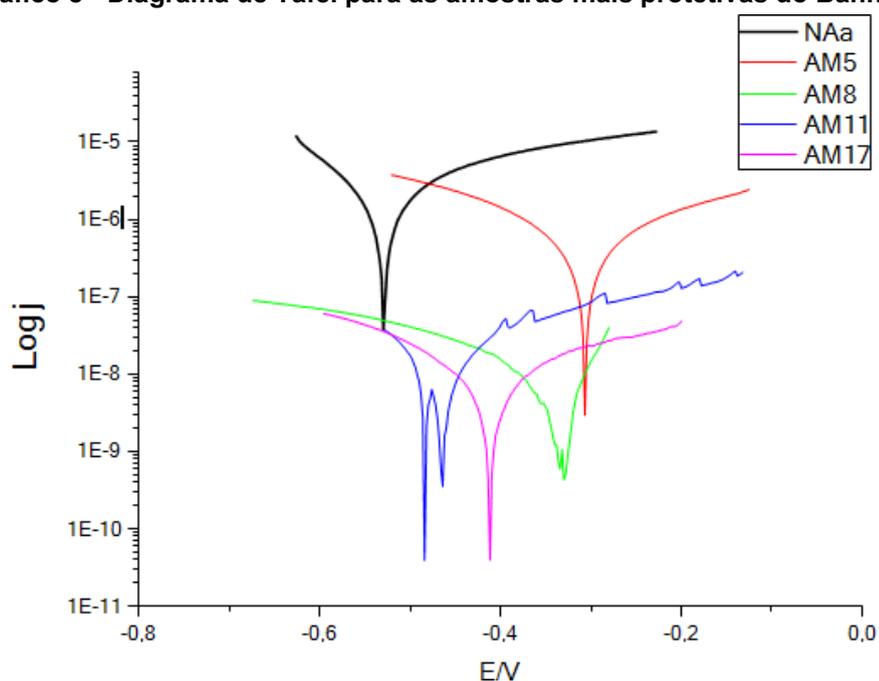
Para melhor elencar os resultados a partir do observado na primeira seleção, foram divididas as curvas de Tafel de cada amostra em um diagrama para cada um dos banhos estudado, desta forma se apresentam abaixo apenas as amostras de cada banho que tiveram resultados superiores de mitigação da corrosão do que a amostra não anodizada, gráfico 7.

Gráfico 7 - Diagrama de Tafel para as amostras mais protetivas do Banho 1

Fonte: Autoria própria (2022)

Neste caso, no banho 1 as amostras que apresentaram resultados de mitigação da corrosão superior ao observado pela amostra não anodizada foram as amostras A4 (10,36 μm de espessura), A13 (5,25 μm de espessura) e A10 (8,01 μm de espessura). A amostra A10 representada pela curva azul, teve o maior deslocamento de E/V positivamente e de $\text{Log } j$ negativamente, esse resultado demonstra um maior potencial de mitigação da corrosão em comparação às amostras nas demais condições avaliadas para este banho mesmo não sendo a amostra que apresenta a maior espessura desta comparação.

Em geral, um aumento do potencial de corrosão ocorre quando sobre a superfície do metal se forma um filme passivo denso que protege o mesmo do prosseguimento do processo corrosivo. Por outro lado, quando sobre a superfície do metal se forma uma camada de hidróxido porosa que somente consegue diminuir as taxas de reação, mas não protege o material de corrosão adicional, um decréscimo no valor de E_{corr} passa a ser observado.

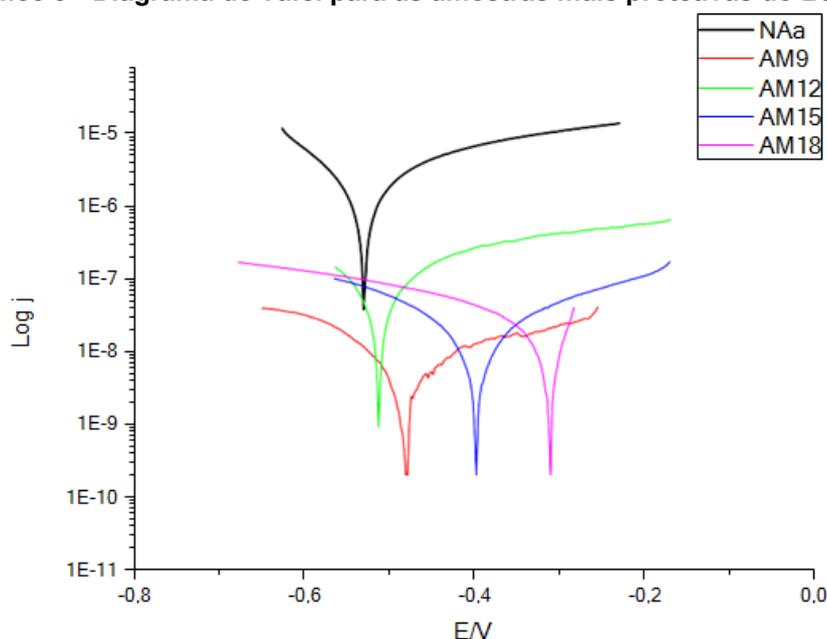
Gráfico 8 - Diagrama de Tafel para as amostras mais protetivas do Banho 2

Fonte: Autoria própria (2022)

Do banho 2, as amostras com os resultados de mitigação da corrosão melhores do que o da amostra não anodizada foram as amostras A5 (6,40 μm de espessura), A8 (5,10 μm de espessura), A11 (7,44 μm de espessura) e A17 (20,44 μm de espessura). A amostra A17 representada pela curva em rosa, teve um equilíbrio entre os maiores deslocamentos de E/V positivamente e maior redução de Log j.

Esse resultado demonstra um maior potencial de mitigação da corrosão em comparação às amostras nas demais condições avaliadas pois a influência da corrente na mitigação da corrosão é mandatória em relação à influência de E/V, neste caso a amostra A17 foi a que apresentou maior camada de anodização formada em relação às demais para o mesmo banho (2).

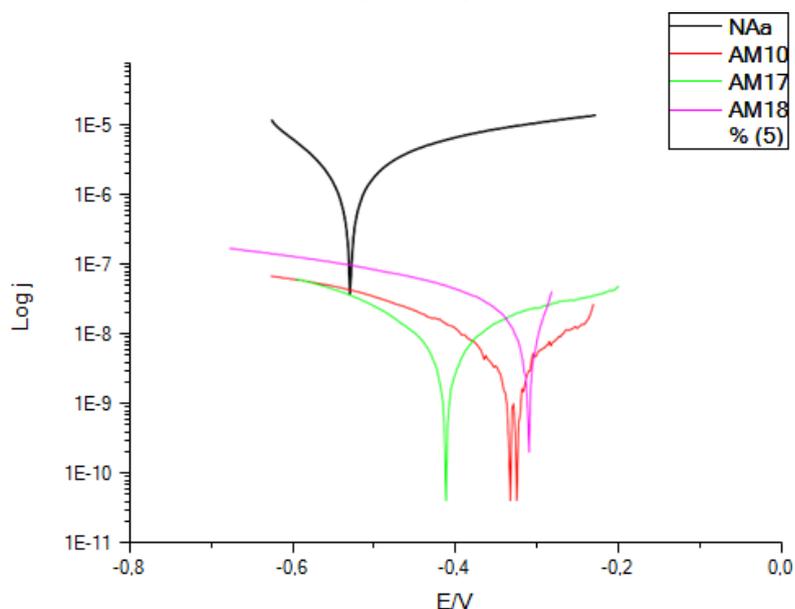
Gráfico 9 - Diagrama de Tafel para as amostras mais protetivas do Banho 3



As amostras com os resultados de mitigação da corrosão melhores do que o da amostra não anodizada no Banho 3 foram as amostras A9 (1,53 μm de espessura), A12 (18,70 μm de espessura), A15 (4,57 μm de espessura) e A18 (3,55 μm de espessura). Do banho 3 a amostra A18 representada pela curva em rosa, teve o maior deslocamento de E/V positivamente e de Log de j negativamente, esse resultado demonstra um maior potencial de mitigação da corrosão em comparação às amostras nas demais condições avaliadas, mesmo não sendo a maior camada anodizada formada.

Na sequência comparou-se as três amostras mais protetivas para cada um dos banhos, entre si como mostra o Gráfico 10.

Gráfico 10 - Diagrama de Tafel para as amostras mais protetivas para cada um dos banhos estudados



As três amostras apresentaram bons resultados e bastante similares, são condições de processo que propiciaram às amostras um superior grau de proteção contra a corrosão. A relação das condições de cada uma das amostras com os melhores resultados de mitigação da corrosão demonstra uma certa dependência da proteção contra corrosão com espessura de óxido formada sobre a amostra da liga Al-Si na anodização.

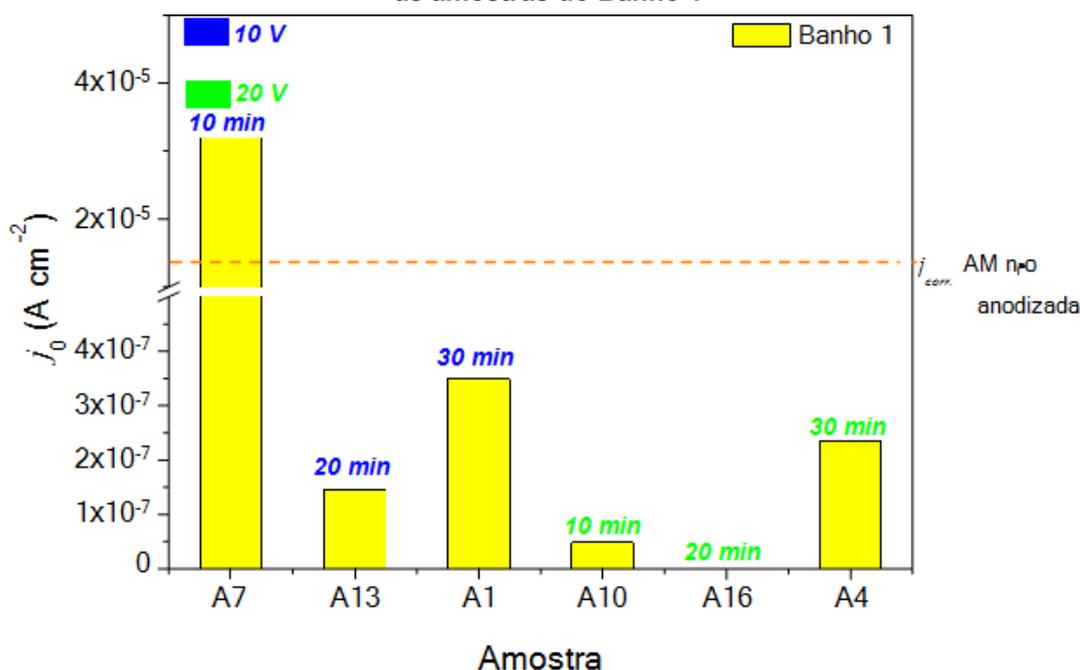
Porém esta não é a única condição relevante, visto que outras amostras citadas anteriormente que tiveram maiores espessuras de camada anodizada medidas como as amostras A12 e a A4 não apresentaram resultados tão satisfatórios na mitigação da corrosão quanto A10, A17 e A18. Entre as amostras A10, A17 e A18, neste ensaio as condições da amostra A10 se apresentam como as mais protetivas contra a corrosão da liga Al-Si.

Uma possível explicação para os casos onde os resultados de mitigação da corrosão para as amostras com aplicação de potencial de 20V na anodização e espessuras da camada anódica maiores não são os melhores se comparando às outras de espessuras menores, comentam os autores CHEN, Z. *et al.* (2015) que em aplicações de maior tensão, apesar de o processo induzir a filmes com maior espessura, podem causar um aumento da porosidade da camada externa porosa, além da formação de microfissuras, na superfície do filme, contribuindo para a diminuição da resistência à corrosão.

Fazendo agora a análise a partir da voltametria obtendo os E_{corr} correspondentes ao ponto onde o somatório de todas as reações catódicas e anódicas se encontram e as respectivas densidades de corrente para cada uma das amostras se pode desenhar os gráficos comparando as densidades para cada uma das amostras. A linha tracejada no gráfico representa o resultado para a amostra não anodizada, para todo resultado que estiver acima desta linha, a mitigação da corrosão foi pior do que para a amostra não anodizada.

Todos os resultados abaixo da linha apresentam algum grau de proteção das amostras, porém quanto menor a passagem de corrente medida maior a capacidade de mitigação de corrosão daquela amostra, observa-se os resultados abaixo no Gráfico 11.

Gráfico 11 - Comparação das correntes encontradas através dos ensaios de voltametria para as amostras do Banho 1

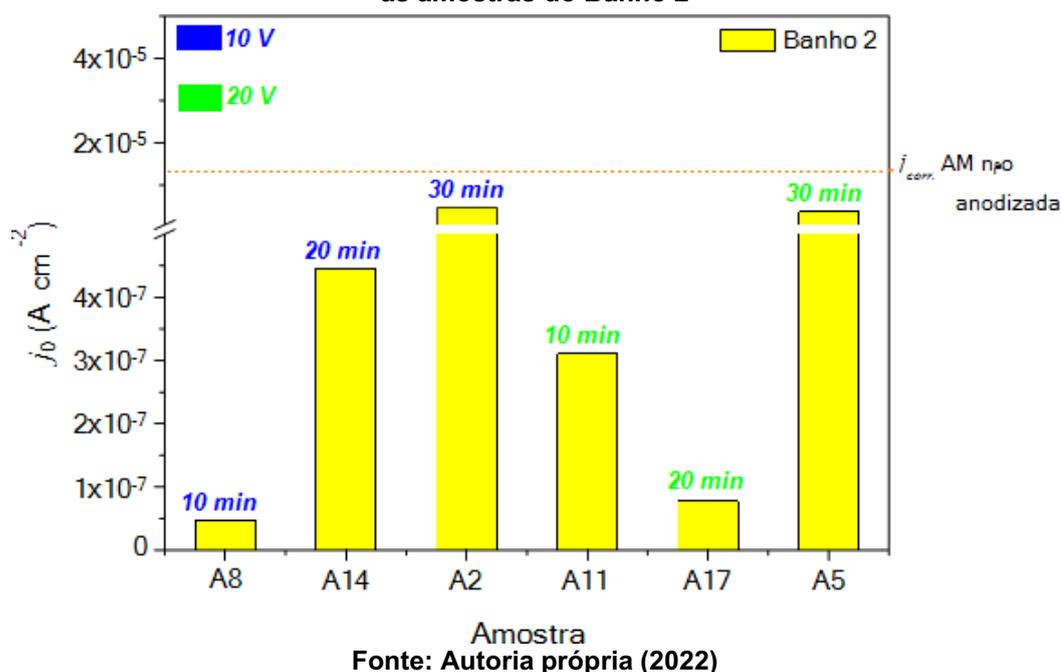


Fonte: Autoria própria (2022)

A linha tracejada na cor laranja representa a corrente observada na passagem pela amostra não anodizada, serve como condição mínima de proteção das amostras para o efeito corrosivo. Pelo gráfico 11 pode-se observar que a A7 apresenta passagem de corrente acima da medida na amostra não anodizada, o que significa que para esta amostra a corrosão foi mais expressiva inclusive do que para a amostra sem nenhuma camada anódica, para os resultados com algum grau de proteção, a A1 foi a que apresentou menor resistência contra a corrosão.

Vê-se também que a amostra que apresenta menor passagem de corrente medida é a A16, e na sequência a A10, que são consequentemente as amostras mais resistentes à corrosão nesta condição. A amostra A16 não será levada em consideração por erros na obtenção das medidas nos ensaios de voltametria, e seus dados apresentarem demasiada incerteza.

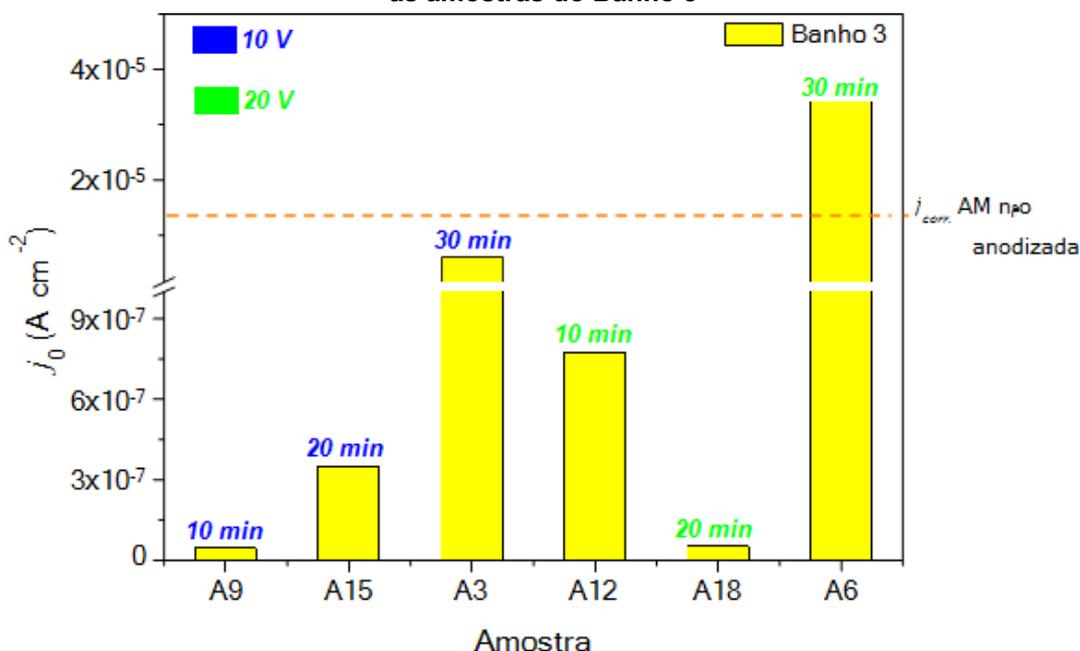
Gráfico 12 - Comparação das correntes encontradas através dos ensaios de voltametria para as amostras do Banho 2



A linha tracejada na cor laranja representa a corrente observada na passagem pela amostra não anodizada, serve como condição mínima de proteção das amostras para o efeito corrosivo. Pelo gráfico 12 pode-se observar que todas as amostras no Banho 2 apresentaram algum grau de proteção contra a corrosão, vê-se também que a amostra que apresenta menor passagem de corrente medida é a amostra A8, e na sequência a amostra A17, que são consequentemente as amostras mais resistentes à corrosão nesta condição.

As amostras A2 e A5 são as que permitem maior passagem de corrente, e para estas condições são as que apresentam menor grau de proteção contra a corrosão.

Gráfico 13 - Comparação das correntes encontradas através dos ensaios de voltametria para as amostras do Banho 3



Fonte: Autoria própria (2022)

A linha tracejada na cor laranja representa a corrente observada na passagem pela amostra não anodizada, serve como condição mínima de proteção das amostras para o efeito corrosivo. Pelo gráfico 13 pode-se observar que a amostra A6 no Banho 3 apresentou resultado de passagem de corrente acima da máxima para a amostra não anodizada o que a configura como menos protetiva que a amostra que não foi submetida a nenhum tratamento.

Pode se observar também que as amostras que apresentam menor passagem de corrente medida são as amostras A9, e na sequência a amostra A18, que são consequentemente as amostras mais resistentes à corrosão nesta condição. As amostras A6 e A3 são as que permitem maior passagem de corrente, e para estas condições são as que apresentam menor grau de proteção contra a corrosão.

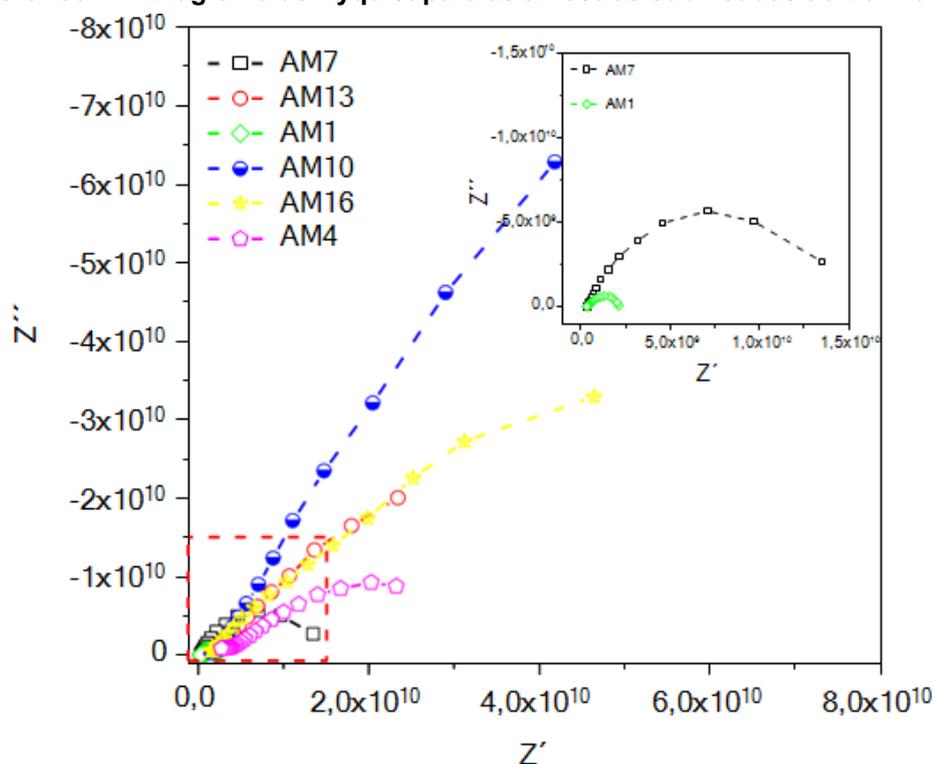
5.5 Medições de impedâncias eletroquímicas

Os espectros de impedância eletroquímica foram realizados para confirmar os resultados obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica linear. Os resultados foram obtidos após realizar um estudo das medições experimentais comparando-as entre as diferentes condições a que a liga Al-Si foi exposta. As

amostras anodizadas foram submetidas às medições de impedância eletroquímica, a partir dos dados obtidos pôde-se obter o diagrama de Nyquist.

Considerando que para cada sistema de eletrodo as condições hidrodinâmicas do eletrólito são iguais, a magnitude do semicírculo na curva do gráfico para o diagrama de Nyquist formado deve estar vinculada com a impedância devido ao transporte de oxigênio através do filme. A relação para esta análise é de que quanto maior o primeiro semicírculo, mais isolante a amostra e conseqüentemente, mais resistente à corrosão, já o segundo semicírculo, quando há, demonstra a taxa de corrente que consegue passar da primeira resistência, imposta pela solução.

Gráfico 14 - Diagrama de Nyquist para as amostras submetidas ao Banho 1



Fonte: Autoria própria (2022)

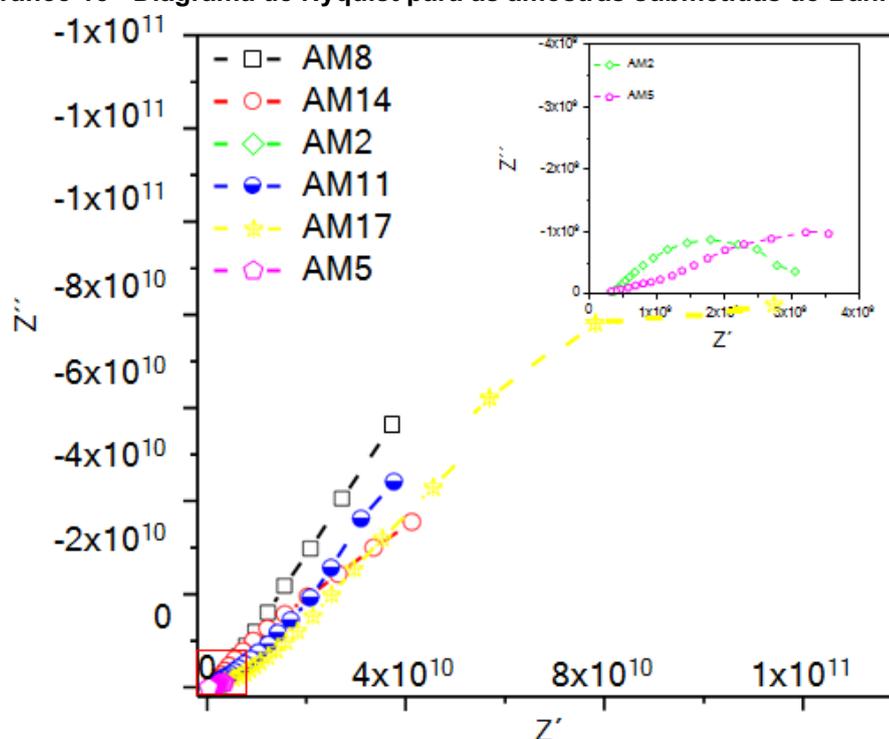
Extrapolando os dados mostrados no diagrama acima e dado o exposto, pode-se observar que a amostra A10 é a que apresenta maior resistência a perda de carga ou seja a diferença entre os dois pontos que cruzam o eixo Z' (impedância real). Maiores áreas abaixo do semicírculo representam maiores potenciais de mitigação da corrosão, em segundo lugar nesse sentido, ficou a amostra A16.

Ambas as amostras foram expostas ao Banho 1 com 20V de potencial elétrico aplicado e imersas por 10 e 20 min respectivamente. As amostras A10 e A16

são a segunda e terceira camadas mais espessas obtidas, elas têm comum o banho e também o fato do potencial aplicado ter sido o mais alto (20V), porém a amostra A10 que foi imersa por 10 min ainda teve um resultado superior na proteção da corrosão mesmo tendo a espessura um pouco menor.

As amostras A1 e A7 tiveram o pior desempenho na proteção da corrosão, apresentando as menores áreas abaixo do semicírculo (em destaque no canto superior direito no Gráfico 14). As amostras com pior resultado da corrosão neste caso são também as com menor espessura de camada formada e foram expostas ao potencial de 10V no Banho 1 por 30 e 10 min, respectivamente.

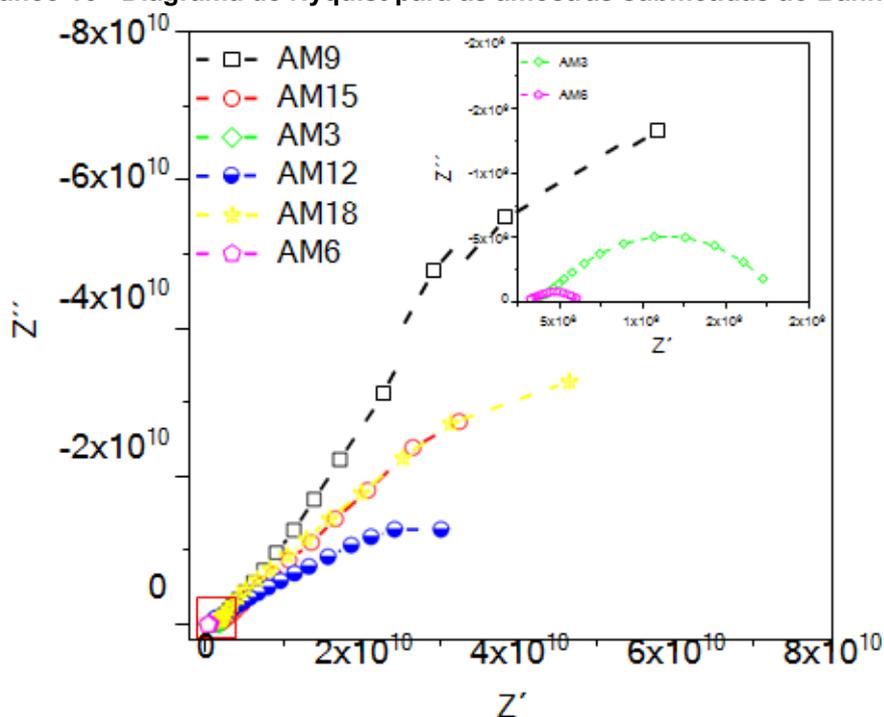
Gráfico 15 - Diagrama de Nyquist para as amostras submetidas ao Banho 2



Fonte: Autoria própria (2022)

Extrapolando os dados mostrados no diagrama acima e dado o exposto, pode-se observar que a amostra A8 é a que apresenta maior resistência a perda de carga ou seja a diferença entre os dois pontos que cruzam o eixo Z' (impedância real). Maiores áreas abaixo do semicírculo representam maiores potenciais de mitigação da corrosão, e as amostras A5 e A2 as que apresentam a menor área abaixo da curva e conseqüentemente menor grau de proteção contra a corrosão.

Gráfico 16 - Diagrama de Nyquist para as amostras submetidas ao Banho 3



Fonte: Autoria própria (2022)

Extrapolando os dados mostrados no diagrama acima e dado o exposto, pode-se observar que a amostra A9 é a que apresenta maior resistência a perda de carga ou seja a diferença entre os dois pontos que cruzam o eixo Z' (impedância real). Maiores áreas abaixo do semicírculo representam maiores potenciais de mitigação da corrosão, e as amostras A6 e A3 as que apresentam a menor área abaixo da curva e conseqüentemente menor grau de proteção contra a corrosão.

Como resultados dos ensaios de impedância eletroquímica o grupo de amostras com melhor desempenho na mitigação da corrosão foram as amostras A8 (5,10 μm de espessura), A9 (1,53 μm de espessura) e A10 (8,01 μm de espessura), que não são as amostras com maior espessura medida entre todas.

Entre as amostras que tiveram os piores desempenhos na proteção contra a corrosão, A6 (8,42 μm de espessura) e A7 (2,94 μm de espessura), a A6 apresenta espessura similar com as da amostra A10, porém condição de mitigação da corrosão bastantes diferentes. Fatores como porosidade da camada e capacidade de adesão da amostra, podem influenciar tanto ou mais significativamente a capacidade proteção da liga Al-Si do que a espessura da camada por si só.

Em determinado estudo CURIONI *et al.* (2009) utilizaram EIS para estudar a influência do ácido tartárico na taxa de dissolução de camadas de anodização

geradas em ácido sulfúrico. Para isto amostras de Al puro (99,99% wt) foram anodizadas galvanostaticamente em ácido sulfúrico de modo a produzir uma camada não porosa, e posteriormente submetidas a ensaios de impedância (65 kHz a 10 Hz) em soluções de ácido sulfúrico com e sem a adição de ácido tartárico.

Os autores observaram que as amostras apresentaram comportamentos iniciais similares, independente da solução onde foram imersas, exibindo uma única constante de tempo no diagrama de ângulo de fase. Porém, com o aumento do tempo de imersão, o módulo de impedância e o ângulo de fase caíram de modo mais significativo na solução apenas com ácido sulfúrico. A partir dos valores de capacitância determinados pelo ajuste dos diagramas de EIS com circuito equivalente foi estimada a espessura da camada de óxido para diferentes tempos de ensaio.

Os resultados mostraram uma diminuição significativa da taxa de dissolução da camada na presença de ácido tartárico, o que foi comprovado com imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Na presença apenas de ácido sulfúrico, a partir 40 minutos de ensaio, a espessura do óxido ficou constante em 2,2 nm, o que, de acordo com os autores, corresponde à condição em que a taxa de crescimento da camada torna-se igual à sua taxa de dissolução.

Como os resultados de caracterização microestrutural mostraram que a adição de ácido tartárico no banho de anodização não modificava as propriedades elétricas da camada anodizada nem a morfologia do filme anódico poroso, os autores concluíram que o efeito benéfico do ácido tartárico na resistência à corrosão da camada anodizada se deve à sua presença residual no interior dos poros após anodização. Isto provocaria a estabilização do pH impedindo a alcalinização ou acidificação que ocorrem durante os processos de corrosão.

A morfologia porosa da superfície causada pela anodização é uma característica muito desejável pois permite a adesão de recobrimentos orgânicos aplicados posteriormente (MANSFELD *et al.*, 1988), porém também representa uma limitação do material permitindo a entrada de contaminantes que podem diminuir a durabilidade da peça anodizada, principalmente em meios de alta agressividade.

Um passo posterior ao tratamento de anodização que pode ser aplicado no processo de proteção da liga em estudo no presente trabalho, é o processo de selagem para preencher as cavidades dos poros e prevenir a deterioração ou corrosão do material com maior espessura de camada anodizada (LOPEZ *et al.*,

2006), gerando assim mudanças tanto na morfologia como no comportamento eletroquímico das camadas.

5.6 Medida de espessura da camada com MEV

A amostra A6 foi submetida também à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliação da ordenação dos poros na superfície da peça de liga e para comparar o resultado da espessura obtido utilizando-se a caneta medidora de camada da Fisher citada anteriormente.

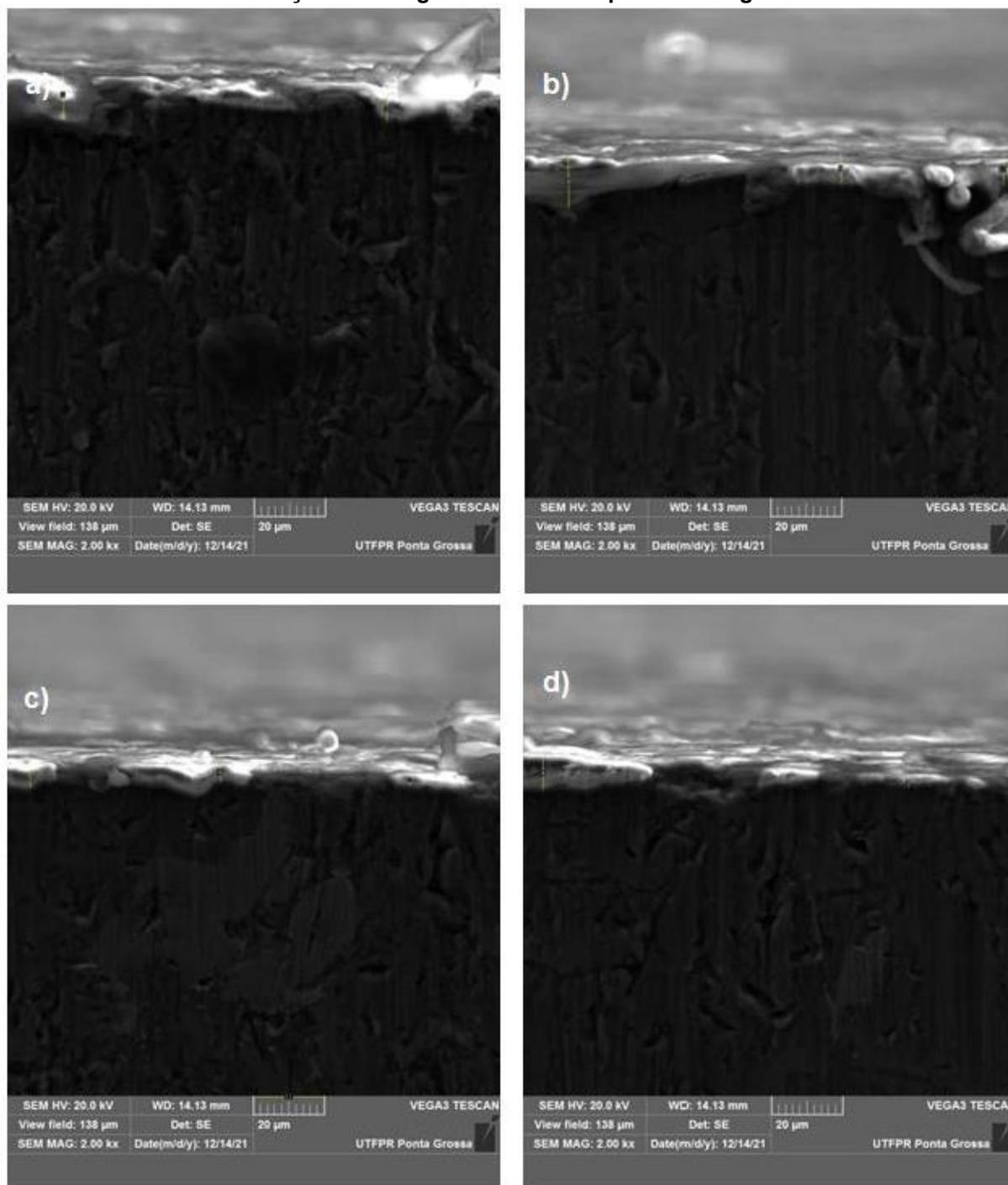
É interessante observar a irregularidade da camada formada devido também a irregular superfície da amostra, que não foi submetida a nenhum tipo de tratamento físico a fim de preservar a característica do material tal qual a indústria utiliza na manufatura dos seus pistões. Foram realizadas 10 leituras distribuídas em várias partes da amostra, uma vez que, a camada formada depois do banho de anodização possui irregularidades dependendo do ponto de deposição dos óxidos.

Tabela 8 - Espessura da camada da A6 obtida no MEV

Espessura (μm)
12,87
7,27
3,42
9,31
5,09
5,49
3,7
15,48
8,91
8,35

Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 12 - Micrografias de diferentes regiões obtidas por MEV para o revestimento obtido para a amostra A6 a fim de comparar a espessura com o medidor de camada bem como visualização das irregularidades da superfície da liga Al-Si



Fonte: Autoria própria (2022)

É sabido que as fissuras e estruturas irregulares dos depósitos de óxido de alumínio aumentam consideravelmente as suas áreas superficiais em comparação à uma peça lixada e polida, com estrutura lisa. As imagens obtidas no MEV para a amostra A6 cujo depósito obtido na imersão de 30 min no banho de proporção 2:1

de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ e aplicado o potencial de 20V, indicam uma distribuição heterogênea da camada anodizada na superfície da amostra.

A partir das imagens é possível obter várias medidas de espessura de camada e para ter uma amostragem similar a obtida com o medidor de camada, foram realizadas 10 medidas (Tabela 8) para a amostra A6 e a média dessas medidas obtida foi de 7,98 micrômetros de espessura com desvio padrão de aproximadamente 4 micrômetros enquanto obteve-se espessura de 8,42 micrômetros com desvio padrão de 0,8 micrômetros para medidor de camada. Apesar de para a amostra A6 o desvio padrão observado não ter sido tão grande, para as outras medidas desvios maiores foram observados e isto pode ser explicado pela característica irregular da peça, sua porosidade e trincas que contribuem para uma distribuição não uniforme da camada de óxidos.

Este resultado de alto desvio padrão confirmado pela análise no MEV, bem como os resultados de espessura de camada baixos para as amostras submetidas a banhos de 30 min comprovam que a própria condição do banho pode influenciar na formação e homogeneidade da distribuição do filme.

Dito isto pode-se também definir a medida de espessura com o medidor de camadas Phascope Paint como um possível método de avaliação de espessura para controle quantitativo em um processo industrial, sendo mais prático, e relativamente assertivo desde que aplicado com a metodologia correta e ajuste dos dados.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho estudou o processo de corrosão simulando o meio e condição aos quais os pistões são expostos e correlacionou a seleção de variáveis (tempo, potencial elétrico aplicado e concentração dos ácidos) com o intuito de contribuir ao entendimento do processo da corrosão localizada que ocorre em ligas de alumínio.

Concluiu-se que para avaliar o processo de anodização mais eficiente deve-se levar em conta outros fatores além de espessura da camada formada e potencial de mitigação da corrosão, tais como o tempo e a concentração dos reagentes, bem como o potencial aplicado podem determinar o melhor processo a ser aplicado na indústria, levando em conta custo de aquisição, manutenção e operação.

A amostra A10 imersa no banho 1 que é composto de 40 g.L⁻¹ de H₂SO₄:80 g.L⁻¹ de C₄H₆O₆ por 10 min com 20V, ao final de todas as avaliações, foi a amostra que apresentou uma das maiores capacidades protetivas contra a corrosão, ela desponta como melhor performance nos ensaios de voltametria analisados pelo diagrama de Tafel e impedância pelo diagrama de Nyquist.

Concluiu-se também que a resistência à corrosão localizada pode vir a depender da heterogeneidade microestrutural e da estabilidade do filme superficial no meio agressivo e a eficácia que os diferentes banhos apresentam a cada amostra submetida ao tratamento difere com as variações de tempo de exposição, potencial aplicado e concentração dos reagentes contidos na solução.

Por fim, fica evidenciado nesse trabalho também que o medidor de camada Phascope Paint se mostrou um método de avaliação de espessura de camadas anódicas relativamente assertivo e mais acessível que o MEV. Comprovou-se com o estudo a teoria que já é de conhecimento no meio científico de que a anodização sulfúrico-tartárica pode garantir um resultado mais satisfatório para a ordenação dos poros das ligas Al-Si e conseqüente proteção contra a corrosão.

O desenvolvimento de metodologia que determine a melhor solução química e os melhores parâmetros para se obter camada anodizada homogênea em ligas de alumínio com alta porcentagem de Silício deve ser mais aprofundado para que cumpra com excelência o papel de determinar o processo de mitigação de danos ao pistão de uso automotivo.

O estudo pode ser aprofundado também para que o mesmo possa ser utilizado na indústria com maior assertividade e para que outros produtos de característica semelhante se beneficiem dos estudos e principalmente empresas como a parceira do presente trabalho possam utilizar dos processos de melhoria para competir com qualidade e tecnologia dentro do setor de atuação.

REFERÊNCIAS

- AKAFUAH, N. *et al.* Evolution of the automotive body coating process. **Coatings**, v. 6, n. 2, p. 24, 2016.
- AKIYAMA, E.; FRANKEL, G. S. The influence of dichromate ions on aluminum is solution kinetics in artificial crevice electrode cells. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 11, p. 4095–4100, 1999.
- AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, São Carlos, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.
- AMERICAN ELECTROPLATERS AND SURFACE FINISHERS SOCIETY. **Proceedings AESF SUR/FIN**. Chicago, 2002.
- ANNERGREN, I.; THIERRY, D.; ZOU, F. Localized electrochemical impedance for studying pitting corrosion on stainless steels. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, n. 4, p. 1208-1215, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO - ABAL. **Alumínio processos de produção**.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT – NBR 6835**: Alumínio e suas ligas. Rio de Janeiro: ABNT, 1981.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2007), **NBR 7480**: Aço destinado a armaduras para estruturas de concreto armado - especificação. Rio de Janeiro, Brasil.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto – procedimento. Rio de Janeiro, Brasil, 2014.
- ASTMD7091-22, **Standard practice for nondestructive measurement of dry film thickness of nonmagnetic coatings applied to ferrous metals and nonmagnetic, nonconductive coatings applied to non-ferrous metals**, astm internacional, West Conshohocken, PA, 2022, DOI: 10.1520/D7091-22, www.astm.org.
- ASTM G3/89, **Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing**, 2010, doi: 10.1520/G0003-89R10.
- BETHENCOURT, M. *et al.* Lanthanide compounds as environmentally- friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: A review. **Corrosion Science**, v. 40, n. 11, p. 1803–1819, 1998.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, UFC, 2000.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7-8, p. 1073- 1082, 1996.

CARREIRA, A., **Estudo da influência de diferentes parâmetros na formação do filme protetor no aço-carbono API 5L X-65**. 2016. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química Tecnológica, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016.

CHEN, Z.; ZHOU, K.; LI, Z. Steam-induced changes in surface characteristics and corrosion resistance of spark-anodized titanium. **Thin Solid Films**, v. 584, p. 161-164, 2015.

COSTERANO, G. H. **Corrosion resistance study of AA2524 anodized in sulphuric-tartaric acid and sealed with hybrid coatings**. 2017.

CURIONI, M. *et al.* Role of Tartaric Acid on the Anodizing and Corrosion Behavior of AA 2024 T3 Aluminum Alloy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 4, p. C147, 2009.

FORNO, A.; BESTETTI, M. Effect of the electrolytic solution composition on the performance of micro-arc anodic oxidation films formed on AM60B magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 6, p. 1783–1788, 15,2010.

DALAI L., **Práticas de sabedoria**. Rio de Janeiro: Nova Era, 2006.

DIGGLE, J. W.; DOWNIE, T. C.; GOULDING, C. W. Anodic oxide films on aluminum. **Chemical Reviews**, v. 69, n. 3, p. 365–405, 1969.

DIN EN ISO 2360, **Non-conductive coatings on non-magnetic electrically conductive base metals. Measurement of coating thickness. Amplitude-sensitive eddy-current method**, ISBN: 978 0 580 92245 9. 2017. www.en-standard.eu

DIN EN ISO 2178, **Non-magnetic coatings on magnetic substrates. Measurement of coating thickness. Magnetic method**, ISBN: 978 0 580 82783 9. 2016. www.en-standard.eu

DIN EN ISO 21968, **Non-magnetic metallic coatings on metallic and non-metallic basis materials - Measurement of coating thickness - Phase-sensitive eddy-current method**, ISBN: 978 0 580 97788 6. 2020. www.en-standard.eu

DING, Z. V. *et al.* Morphology perspective on chromic acid anodizing replacement by thin film sulfuric acid anodizing. **Surface and Coatings Technology**, v. 350, p. 31–39, 2018.

EAGLESON, M. **Concise encyclopedia chemistry**. 2. ed.1994.

FATIMAH, S. *et al.* Control of surface plasma discharge considering the crystalline size of Al substrate. **Applied Surface Science**, v. 477, p. 60–70, 2019.

FENG, Z. *et al.* Sol-gel coatings for corrosion protection of 1050 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 10, p. 3518–3527, 2010.

FLOWEDAY, G. *et al.* Thermo-mechanical fatigue damage and failure of modern high performance diesel pistons. **Engineering Failure Analysis**, v. 18, n. 7, p.1664–1674, 2011.

FONTANA, A. **Utilização de polianilina como revestimento protetor contra a corrosão das ligas de alumínio 2014F, 2024T3 e 7075O**. 2007. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Universidade Estadual de São Paulo. São Carlos.

FRATILA, A. L. E.; DUSZCZYK, J.; KATGERMAN, L. Voltage transients and morphology of Al-Si(Cu) anodic oxide layers formed in H₂SO₄ at low temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 157, n. 1, p. 80– 94, 2002.

GAMRY INSTRUMENTS. **Electrochemical impedance spectroscopy primer**, 2010

GARCIA, M. B. **Características do desgaste de anéis de pistão com diferentes tecnologias de tratamentos superficiais**. USP, São Paulo, 2003.

GARCÍA, R. M. *et al.* Degradation of the corrosion resistance of anodic oxide films through immersion in the anodising electrolyte. **Corrosion Science**, v. 52, n. 7, p. 2219–2227, 2010.

GARCÍA, R. M.; LARA, M. P. *et al.* Effect of posttreatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 21, p. 4789–4800, 2009.

GARCÍA, R. M.; OCÓN, P. *et al.* Influence of molybdate species on the tartaric acid/sulphuric acid anodic films grown on AA2024 T3 aerospace alloy. **Corrosion Science**, v. 51, n. 9, p. 2034–2042, 2009.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 360 p.

GUESSER, W. L. **Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos**. São Paulo: Blucher, 2009. 336 p.

GONZÁLEZ-ROVIRA, L. *et al.* Assessment of the corrosion resistance of self-ordered anodic aluminum oxide (AAO) obtained in tartaric-sulfuric acid (TSA). **Surface and Coatings Technology**, v. 399, p. 126131, 2020.

GRAY, J. E.; LUAN, B. Protective coatings on magnesium and its alloys - A critical review. **Journal of Alloys and Compounds**. V 336, n.1-2, p.88-113, 2002.

HEYWOOD, J. B. **Internal Combustion Engine Fundamentals**. 2. ed. New York: Mcgraw-hill Education, 2018.

HU, H. E.; WANG, X. Y.; DENG, L. High temperature deformation behavior and optimal hot processing parameters of Al–Si eutectic alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 576, p. 45–51, 2013.

INTERNATIONAL, ASM. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. Stephen D. Cramer; Bernard S. Covino, Jr, 2003.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Industrial and environmental applications of nuclear analytical techniques**. Vienna: IAEA, 1999.

ISMAIL, A. S.; ABBAS, M. A. The Corrosion Performance of Al-Si and Al-Cu Casting Alloys in H₂SO₄ and Na₂CO₃ Media. **Silicon**, v. 9, n. 2, p. 193–199, 2017.

JAVIDANI, M.; LAROUCHE, D. Application of cast Al-Si alloys in internal combustion engine components. **International Materials Reviews**.v. 59, n. 3,p. 132-158, 2014.

JONES, D.A. **Principles and prevention of corrosion**. 2nd. Ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1996. 572p.

KERNI, L.; RAINA, A.; HAQ, M. UI. Performance evaluation of aluminium alloys for piston and cylinder applications. **Materials Today Proceedings**. v. 5, n. 9, p.18170–18175, 2018.

KIKUCHI, T.; YAMAMOTO, T.; SUZUKI, R. O. Growth behavior of anodic porous alumina formed in malic acid solution. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 907–913, 2013.

KRISHNA, L. R. *et al.* Strategies for corrosion protection of non-ferrous metals and alloys through surface engineering. **Materials Today Proceeding**.v. p. 145–154, 2019.

KRIVIÁN, L. Meaning and measurement of corrosion potential. **British Corrosion Journal**, v.26, n.3, p.191-194, 1991.

LEITE, C. J. A.; PAULA, G. A. Validation of an anodized automotive engine piston with a full anodized layer. **SAE Technical Paper**, 2012.

LENNY, J. **Replacing the Cast Iron Liners for Aluminum Engine Cylinder Blocks: A Comparative Assessment of Potential Candidates**.2011.

LEISEGANG, *et al.* The Aluminum-Ion Battery: A Sustainable and Seminal Concept. **Frontiers in Chemistry**. v.7, 2019.

LIMA, E. V., **Construção e calibração de uma célula de impinging jet para a investigação do comportamento eletroquímico do aço e de revestimento Ni-W-B em meio de NaCl (3%) saturado com CO₂**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém.

LÓPEZ, V.; BARTOLOMÉ, J.M.; ESCUDERO, E.; *et al.* Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n 3, p. B75-B82, 2006.

MAITRA, S.; ENGLISH, G. C. Mechanism of localized corrosion of 7075 alloy plate. **Metallurgical Transactions A**, v. 12, n. 3, p. 535–541, 1981.

MANSFELD F.; KENDIG, M. W. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135, p. 828-833, 1988.

MASUDA, H.; FUKUDA, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. **Science**, v. 268, n. 5216, p. 1466–1468, 1995.

MEASUREMENT AND CONTROL SOLUTIONS CORP. **MCS**: Technology that optimizes the world, 2022. Coating Analysis / Measurements. Disponível em: < <https://www.mcscorp.com/product/phascope-paint/>>. Acesso em: 20, de mar. de 2022.

MENESES, E. L. **O uso de turbinas a gás para geração de energia elétrica em plataformas**. Rio de Janeiro, 2011.

MAZZOLANI, F. M. **Aluminium alloy structures**. 2nd.Ed. London: E&FN SPON, Chapman & Hall, 1994. 720p.

MELO, A. S. J. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron**. Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

MENEGHESSO, A. A. **Noções Básicas sobre Processo de Anodização do Alumínio e suas Ligas - Parte 2**. 2007.

MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**.v. 258, p.17-37, 2014

MORONA, M. T. **Ensaio eletroquímicos e influência da nitretação à plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável ISO 5832- 2007**. 94 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MUSEUX, F.; THEILMANN, R. **Introducing more eco-efficient chemical treatments for aircraft structure**. 2009.

NIELSCH, K. *et al.* Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule. **Nano Letters**, v. 2, n. 7, p. 677–680, 2002.

ONO, S.; SAITO, M.; ASOH, H. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.51, n.5., p. 827–833, 2005.

PANNONI, F. P **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio 5a edição 2011 coletânea do uso do aço**. São Paulo, 2011.

PASCOE, K. J. Corrosion. An Introduction to the Properties of Engineering Materials. **Dordrecht: Springer Netherlands**, p. 315–33, 1978.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Basics of electrochemical impedance Spectroscopy**, 2010.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus Editora Ltda., 1988.

RAMIREZ, O. M. P. **Estudo da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 clad anodizada em ácido tartárico sulfúrico e pós-tratada em banho contendo íons Ce**. 2019. Escola Politécnica USP, São Paulo, 2019.

REGONE, N. N.; FREIRE, C. M. A.; BALLESTER, M. Anodização processada por corrente contínua e pulsada de uma liga al-si 6,75% tratada termicamente. **65th ABM International Congress, 18th IFHTSE Congress and 1st TMS/ABM International Materials Congress 2010**, v.5, p.3687–3693, 2010.

RODRIGUEZ, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. Tese (Doutorado). Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia. Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 121f.

ROUTKEVITCH, D. *et al.* Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 33, p. 14037–14047, 1996.

SHI, Z.; SONG, G.; ATRENS, A. The corrosion performance of anodised magnesium alloys. **Corrosion Science**, v. 48, n. 11, p. 3531–3546, 2006.

SILVEIRA, F. L.. **Máquinas térmicas do tipo Oto e Diesel**. 2012.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, p. 31-36; p. 317-342, 2009.

SO, H. The mechanism of oxidational wear. **Wear**, v. 184, n. 2, p. 161–167, 1995.

SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminium. **Corrosion Science**, v.41, n.9 , p.1743-1767, 1999.

TEIXEIRA, G. M. **Fadiga multiaxial não proporcional no ANSYS Workbench**, 2008.

THOMPSON, G. E. *et al.* Anodizing of aluminium alloys. **Aircraft Engineering and Aerospace Technology**, v. 71, n. 3, p. 228–238, 1999.

VARGEL, C. **Le comportement de l'aluminium et de ses alliages**. 1^a Ed. Paris: Dunod Technique, 1979. 267p

XU, S. H.; WANG, Y. Estimating the effects of corrosion pits on the fatigue life of steel plate based on the 3D profile. **International Journal of Fatigue**, v.72, p. 27–41, 2015.

WANG, Z. *et al.* Aging Behavior of Nano-SiC/2014Al Composite Fabricated by Powder Metallurgy and Hot Extrusion Techniques. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 32, n. 10, p. 1008–1012, 2016.

WEBMETAL. **Ligas de Alumínio: série 4000**. Conteúdo técnico. São José dos Campos, 2021.

WERNICK, S.; PINNER, R.; SHEASBY, P. G. **The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys**. 5 ed. Metals Park, Ohio : ASM International, 1987.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 3 ed. São Paulo: Edusp, 2003.

YOUNG, L. **Anodic oxide films**. New York: Academic Press Inc., 1961.

ZEMANOVÁ, M *et al.* **Corrosion Resistance and Quality of Sealed Porous Alumina Coatings***. Chem. Papers. v50., 1996.

ZHANG, Z. **Piston temperature measurement using voltage recorder and numerical simulation of the temperature field**. 2011. SAE International.

ZHU, X. F., *et al.* Electronic currents and the formation of nanopores in porous anodic alumina. **Nanotechnology** v.20, n.47, 2009.