

Avaliação do efeito do teor de cloreto na corrosão de uma liga Al-Si-Cu hipereutética em meios alcoólicos por espectroscopia de impedância eletroquímica e ruído eletroquímico.

S. M. Traldi ⁽¹⁾, W. F. Oliveira ⁽¹⁾, V.J. Brusamarello ⁽²⁾, J. L. Rossi ⁽¹⁾ e I. Costa ⁽¹⁾

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo – SP – Brasil

(2) Universidade de Caxias do Sul

icosta@net.ipen.br

RESUMO

As ligas hipereutéticas Al-Si-Cu tem o baixo peso associado com baixo coeficiente de expansão térmica e ótima resistência ao desgaste à altas temperaturas. Estas ligas têm sido aplicadas na indústria automotiva, em camisas de cilindro, embora o comportamento de corrosão destas ligas em meios combustíveis (meios alcoólicos), ainda não seja conhecido. Neste trabalho, impedância eletroquímica (EIS) e ruído eletroquímico (EN) foram utilizados para avaliar o comportamento em meios alcoólicos, principalmente o efeito do teor de cloreto em etanol. Os ensaios foram realizados em etanol puro e etanol com crescentes teores (entre 1 mM e 10 mM) de cloreto. Os resultados mostraram tanto para EIS como EN que esta liga possui baixas taxas de corrosão em etanol puro e etanol com baixo teor de cloreto (2,5 mM), e que aumentos no teor de cloreto no meio para concentrações de 5 mM ou maiores, resultaram na quebra da passividade e no desenvolvimento de corrosão localizada.

Palavras-chave: Ligas hipereutéticas de Al-Si-Cu, meio alcoólico, corrosão.

ABSTRACT

Al-Si-Cu hypereutectic alloys have low weight associated with low coefficient of thermal expansion and excellent wear resistance at high temperatures. These alloys have been applied in the automotive industry, for cylinder liners. The corrosion performance of these alloys in fuel environments (alcoholic media) however is not yet known. In this study, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise (EN) have been used to evaluate the effect of chloride content in ethanol on the corrosion behaviour of an Al-Si-Cu alloy in alcoholic environment. The tests were carried out in pure ethanol and ethanol with increasing contents (between 1 mM and 10 mM) of chloride. The results with both techniques showed that these alloys have very low corrosion rates in pure ethanol and ethanol with low chloride content (2.5 mM). Chloride contents of 5 mM and larger resulted in passivity breakdown and development of localized corrosion.

Key-Words: Al-Si-Cu hypereutectic alloys, alcoholic media and corrosion.

1. Introdução

Nas últimas décadas, os constantes avanços na tentativa de melhoria de produtos e serviços gerou o desenvolvimento tecnológico de novos materiais principalmente em função do aprimoramento dos produtos e das tecnologias empregadas na área de produção de setores como, automotivo, aeroespacial e elétrico (1-4). Com isso, houve também um aumento na área de pesquisa de novos materiais visando obtenção de materiais mais adequados a determinadas funções, resultando então em melhores produtos finais.

A rivalidade entre empresas automobilísticas, foi um fator responsável pelo crescimento no desenvolvimento de novos processos e materiais, que deveriam, principalmente, ser utilizados em algumas das novas aplicações criadas. Aplicações estas geradas pelo avanço tecnológico.

Neste setor, as grandes características procuradas foram baixo peso associado a baixo coeficiente de expansão térmica em conjunto com excelentes propriedades mecânicas, principalmente resistência ao desgaste e a altas temperaturas. Neste intuito, estudaram-se diversos novos materiais, entre os quais as ligas de alumínio de alta performance obtiveram grande interesse, principalmente as ligas Al-Li e Al-Si.

Entre as ligas Al-Si estudadas, a composição hipereutética despertou grande interesse por possuir ótimas características quanto a resistência ao desgaste, devido às altas frações volumétricas da fase de silício primário (1,2,5-7). Mas apenas com o avanço tecnológico conseguido pela conformação por “spray”, foi possível uma otimização destas (8). A conformação por “spray” é um processo que consiste na produção de ligas hipereutéticas de Al-Si com uma fina e homogênea distribuição do silício primário. Tornando-se então possível a confecção de peças industriais, como as camisas de cilindro. As ligas hipereutéticas de Al-Si permitiram a obtenção de diversas vantagens, tais como: redução de peso, diminuição na emissão de gases e economia de combustível (9).

Em conjunto com o avanço tecnológico obtido nas últimas décadas ocorreu também um aumento na preocupação ambiental. Uma das grandes preocupações está na poluição causada por gases emitidos por veículos movidos a combustíveis derivados do petróleo devido ao número crescente da frota de veículos automotivos nas grandes metrópoles.

As pesquisas sobre formas de energia alternativas cresceram rapidamente, em relação tanto às antigas soluções de meios alcoólicos, como o metanol e o álcool combustível, quanto a outros combustíveis como gás natural, hidrogênio e energia elétrica. No entanto, não conseguiram ocasionar melhorias significativas no quadro atual.

No Brasil, a utilização de álcool combustível, na década de 70 e em meados da década de 80, promoveu uma concentração de esforços para tentar resolver problemas causados pela corrosão do álcool combustível em componentes automotivos (6,10-13). Tem havido grande interesse também nos EUA em pesquisas neste campo, principalmente em relação ao metanol. Devido a estes esforços, uma grande parte dos problemas de corrosão foi solucionada, muito embora haja ainda um grande campo de pesquisa, principalmente no que diz respeito aos mecanismos de corrosão e aos efeitos de impurezas presentes nos combustíveis, e também da investigação do comportamento de corrosão dos novos materiais desenvolvidos na última década.

O álcool combustível ainda é utilizado no Brasil, embora em menores proporções, sendo também adicionado à gasolina em proporções que variam entre 20 e 24 %. Este fato gerou uma preocupação a respeito do comportamento dos novos materiais, liga Al-Si, em motores movidos a estes combustíveis, principalmente em relação à corrosão.

O objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento de corrosão de uma liga hipereutética de Al-Si-Cu, utilizada em camisas de cilindro de motores de automóveis, em meio alcoólico. Foi também investigado o efeito de concentrações crescentes de cloreto adicionadas ao álcool (etanol) puro, no comportamento de corrosão da liga Al-Si hipereutética, por ser este um dos contaminantes presentes no álcool combustível.

2. Procedimento Experimental

2.1. Materiais

O material estudado foi uma liga hipereutética de Al-Si-Cu-Mg, produzida pelo Processo Osprey e utilizada em camisas de pistão. Sua composição é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da liga hipereutética de Al-Si-Cu-Mg.

Composição (% peso)							
	Al	Si	Cu	Mg	Ni	Fe	Outros
Liga de Al-Si-Cu-Mg	71,90	23,16	2,70	1,00	0,96	0,19	0,09

2.2. Métodos

Os métodos utilizados na investigação do comportamento de corrosão foram o ruído eletroquímico e a espectroscopia de impedância eletroquímica. Para a realização dos ensaios de impedância eletroquímica foram usados um analisador de resposta de frequência da Solartron em conjunto com um potenciostato da EG&G PAR que foram controlados por um software apropriado.

Os ensaios de ruído eletroquímico foram realizados com o AutoZRA ACM Instruments. A frequência de amostragem utilizada foi de 10 Hz. Foi utilizado um arranjo com o eletrodo de referência similar aos dois eletrodos de trabalho, cuja área foi de 0,4 cm². Os ensaios de ruído foram feitos desde a imersão dos eletrodos nos meios de ensaio até 40 horas de imersão. Deste modo, foram realizados 90 ensaios consecutivos, com 16.384 medidas cada. A resistência de ruído foi calculada através da relação dos desvios padrões deste bloco de dados (16).

A amplitude do potencial aplicada no ensaio de impedância eletroquímica foi de 20 mV e o faixa de frequência estudada foi de 7×10^4 Hz a 10^{-2} Hz. O eletrodo de referência utilizado no ensaio de impedância eletroquímica foi o de Ag/AgCl/KCl_{sat}. Todos os ensaios de impedância foram realizados após o final do ensaio de ruído eletroquímico.

2.3 Meios

Os meios de ensaio utilizados neste trabalho foram o etanol PA e etanol com adições de 2,5; 5; 7,5 e 10 mM de cloreto de lítio. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e o meio de ensaio não foi desaerado.

3. Resultados

Nas figuras 1 a 4 são mostrados os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica realizados com a liga Al-Si-Cu-Mg em etanol sem adição e com adição de 2,5 mM de cloreto (1 e 3) e em ensaios com adições de 5; 7,5 e 10 mM de cloreto (2 e 4), após os ensaios de ruído eletroquímico, durante os quais foram observados processos de corrosão por pite.

Nos diagramas de Bode apresentados nas figuras 1 a 4, é indicada uma elevada resistência da liga em meio alcoólico puro e uma diminuição na resistência da liga com o aumento da concentração de cloreto na solução, principalmente devido a uma diminuição na sua resistência à corrosão por pites. Observa-se também nas figuras 2 e 4, uma alteração brusca nos valores de resistência entre o meio com concentração de cloreto de 5 mM e os meios com teores maiores de cloreto.

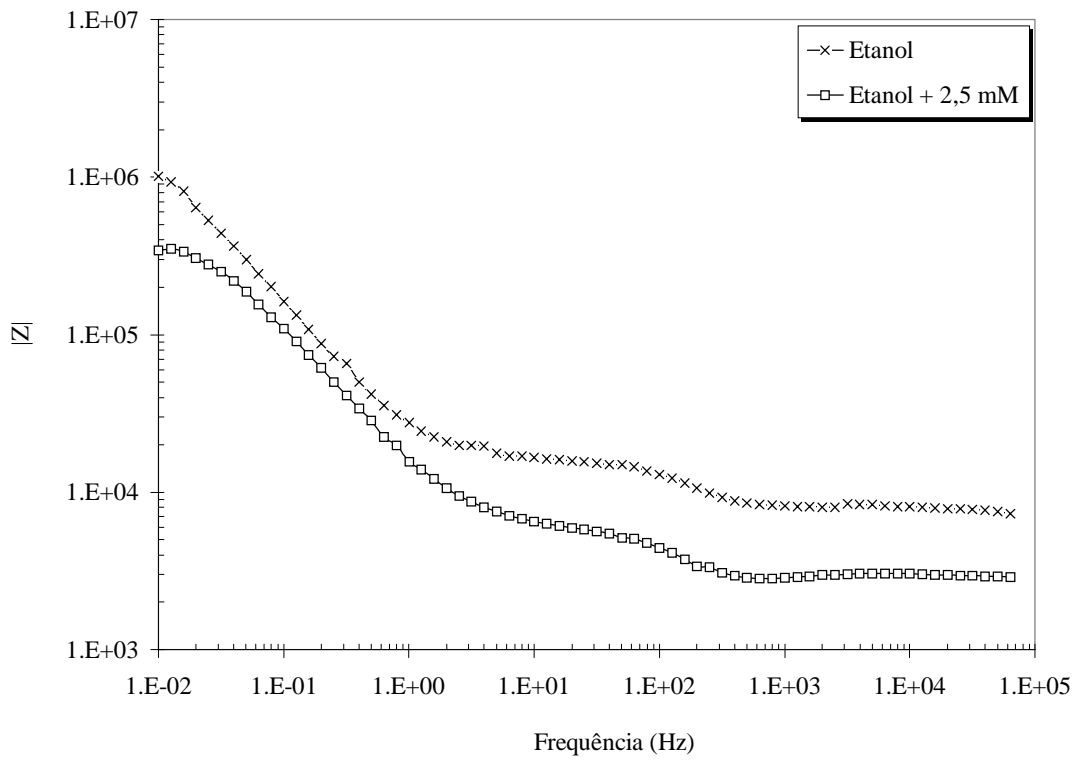


Figura 1. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs $\log f$) da liga Al-Si-Cu-Mg em etanol sem adição e com adição de 2,5 mM de cloreto de lítio.

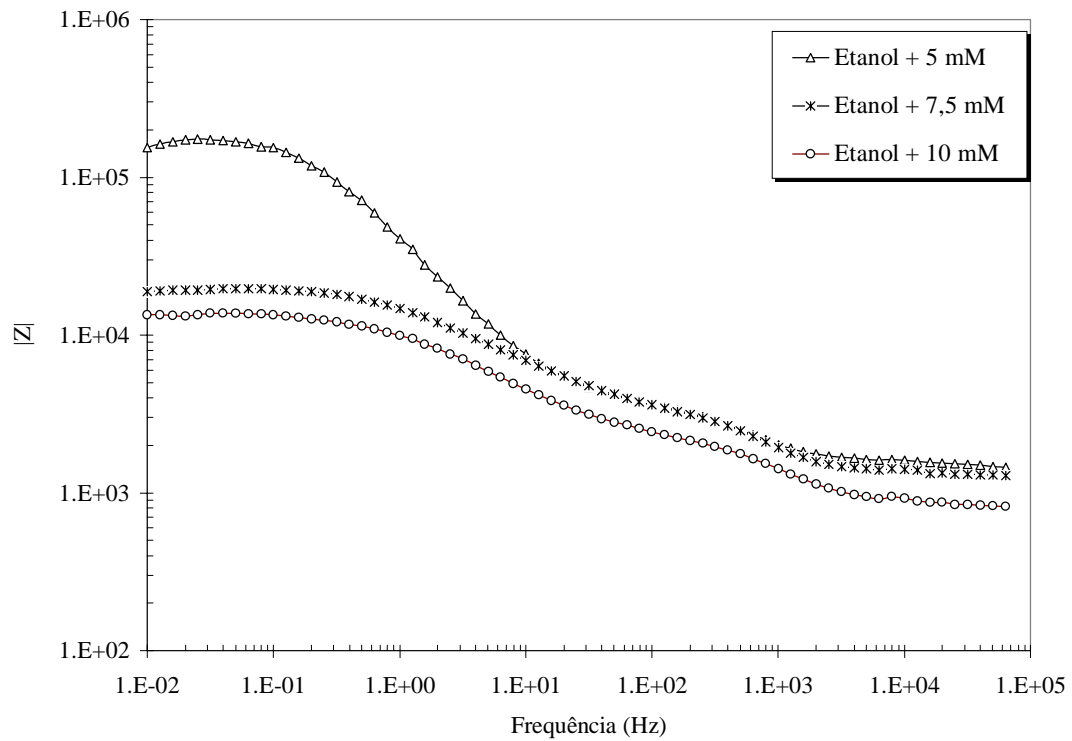


Figura 2. Diagrama de Bode ($|Z|$ vs $\log f$) da liga Al-Si-Cu-Mg em etanol com adição de 5; 7,5 e 10 mM de cloreto de lítio.

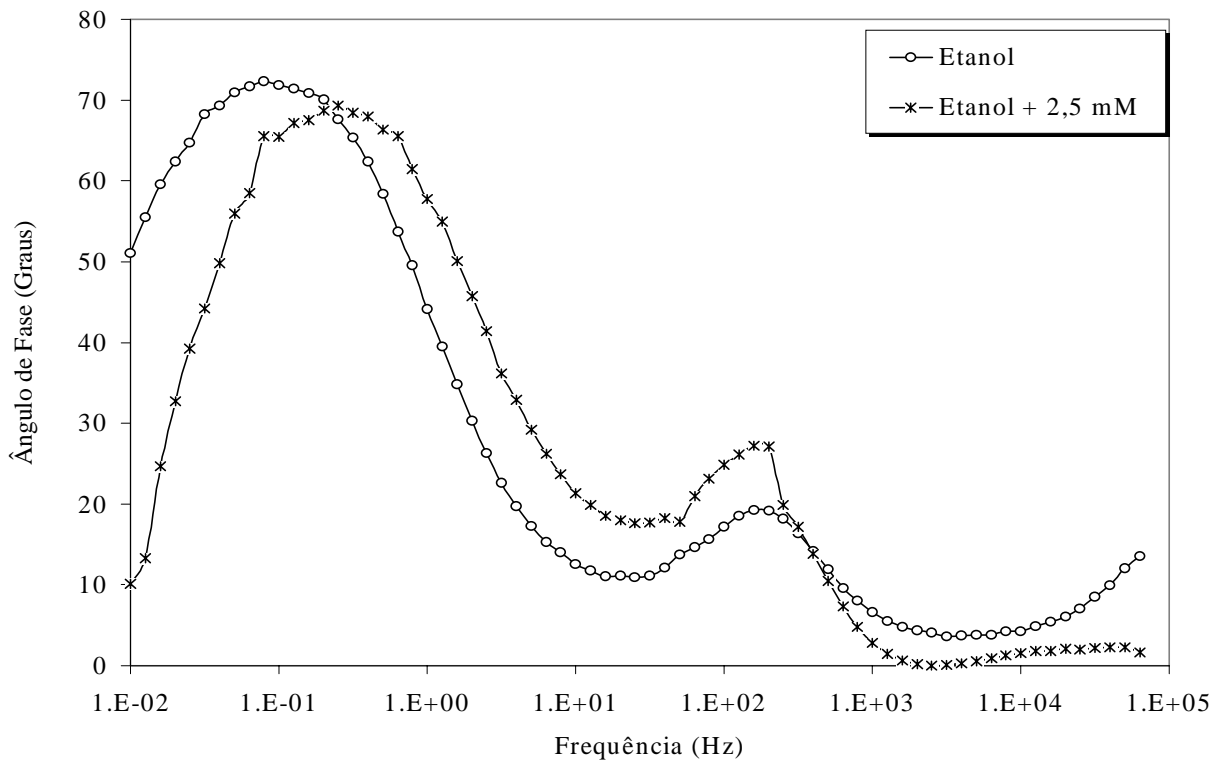


Figura 3. Diagrama de Bode (ângulo de fase vs log f) da liga Al-Si-Cu-Mg em etanol sem adição e com adição de 2,5 mM de cloreto de lítio.

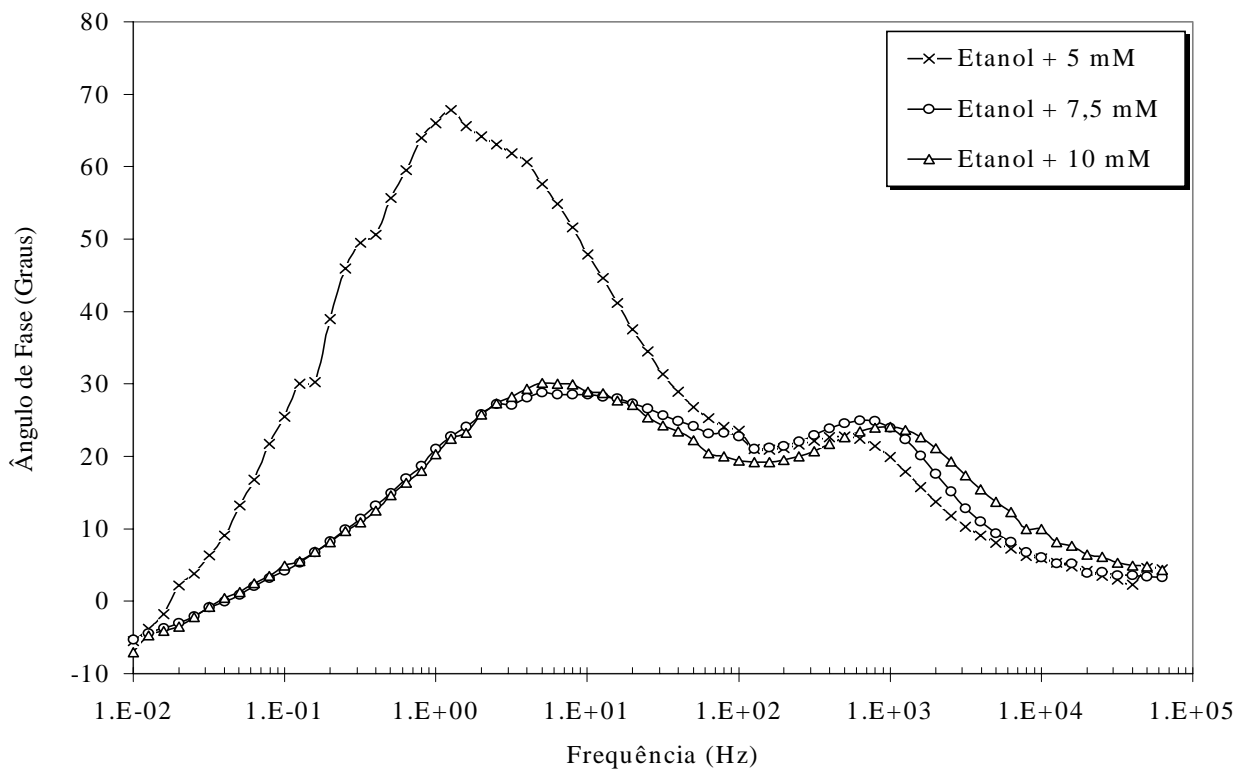


Figura 4. Diagrama de Bode (ângulo de fase vs log f) para a liga Al-Si-Cu-Mg em etanol com adição de 5; 7,5 e 10 mM de cloreto de lítio.

Os dados de impedância eletroquímica foram ajustados e o circuito equivalente que melhor se ajustou aos dados é mostrado na figura 5. Nesta figura R_s representa a resistência ôhmica dos meios (etanol PA e com adições de cloreto de lítio) entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. R_{ox} e C_{ox} foram relacionados com a resistência e capacitância do óxido sobre a superfície da liga, o qual provavelmente apresentava porosidade/irregularidades, particularmente em meios contendo cloreto, permitindo assim o acesso do meio corrosivo até a superfície metálica. R_{ct} e C_{dl} são a resistência à transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica, respectivamente, na base dos poros/defeitos do óxido.

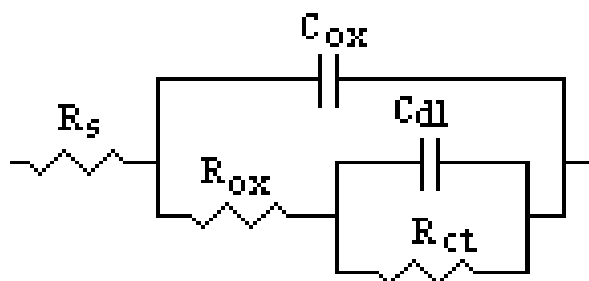


Figura 5. Circuito equivalente relacionado aos dados apresentados nas figuras 1 a 4 em meios de etanol puro PA e com adições de 2,5; 5; 7,5 e 10 mM de cloreto.

Em relação ao circuito equivalente apresentado na figura acima, os valores obtidos são apresentados na tabela 2. Como pode ser observado nessa tabela, a adição de íons cloreto provocou uma redução tanto na resistência do meio como na resistência do óxido. Os íons cloreto devem ter provocado o ataque localizado nas regiões de descontinuidade da película de óxido superficial, provavelmente em regiões de interface entre as partículas de silício primário e a matriz, ou entre as fases de Al_2Cu e a matriz. O ataque pelo cloreto nestas regiões causaria o desenvolvimento de pites, e o acesso direto do meio corrosivo ao material metálico(14, 15). Quanto maior o teor de íons cloreto na solução, maior a concentração destes defeitos, e portanto a resistência do óxido.

Pode-se observar também na tabela 2 que os valores de capacitância do óxido não sofreram alterações consideráveis, indicando assim que características do óxido como espessura, compacidade e defeitos internos não foram significativamente afetadas pelos cloretos presentes. Os cloretos normalmente agem nas regiões de descontinuidade do óxido superficial e a estrutura bastante heterogênea da liga, com grande quantidade de partículas de silício primário na superfície, proporciona estas regiões. O aumento no teor de cloreto no meio levou a um crescente achatamento do semicírculo relacionado com a interface metal-meio. Provavelmente isto ocorreu devido à maior irregularidade da superfície resultante do aumento

na densidade de pites em meios com teores maiores de cloreto.

Tabela 2. Valores obtidos para os elementos do circuito equivalente da figura 5, onde as unidades de resistência e capacitância são $\Omega.cm^2$ e $F.cm^{-2}$, respectivamente.

Meio	R_s	C_{ox}	R_{ox}	C_{dl}	R_{ct}
Etanol PA	3064	$3,23e^{-7}$	3445	$1,92e^{-5}$	$8,16e^5$
Etanol + 2,5 mM	1140	$1,21e^{-6}$	1470	$2,51e^{-5}$	$1,54e^5$
Etanol + 5 mM	616	$4,66e^{-7}$	900	$2,69e^{-5}$	$6,98e^4$
Etanol + 7,5 mM	525	$3,53e^{-7}$	741	$2,85e^{-5}$	$6,85e^3$
Etanol + 10 mM	330	$3,57e^{-7}$	469	$4,56e^{-5}$	$4,93e^3$

Os resultados obtidos pelo método de ruído eletroquímico são apresentados nas figuras 7 e 8. Pode-se observar nestas figuras que houve uma diminuição nos valores de resistência de ruído com o aumento da concentração dos íons cloreto na solução, indicando que houve uma redução da resistência à corrosão. Fato também observado nos ensaios de impedância eletroquímica. Observa-se também que os valores de resistência de ruído oscilam com o tempo, o que indica a variação dos processos dinâmicos que ocorrem nas interfaces, e, em alguns casos pode ser explicado pela ruptura local da camada de óxido.

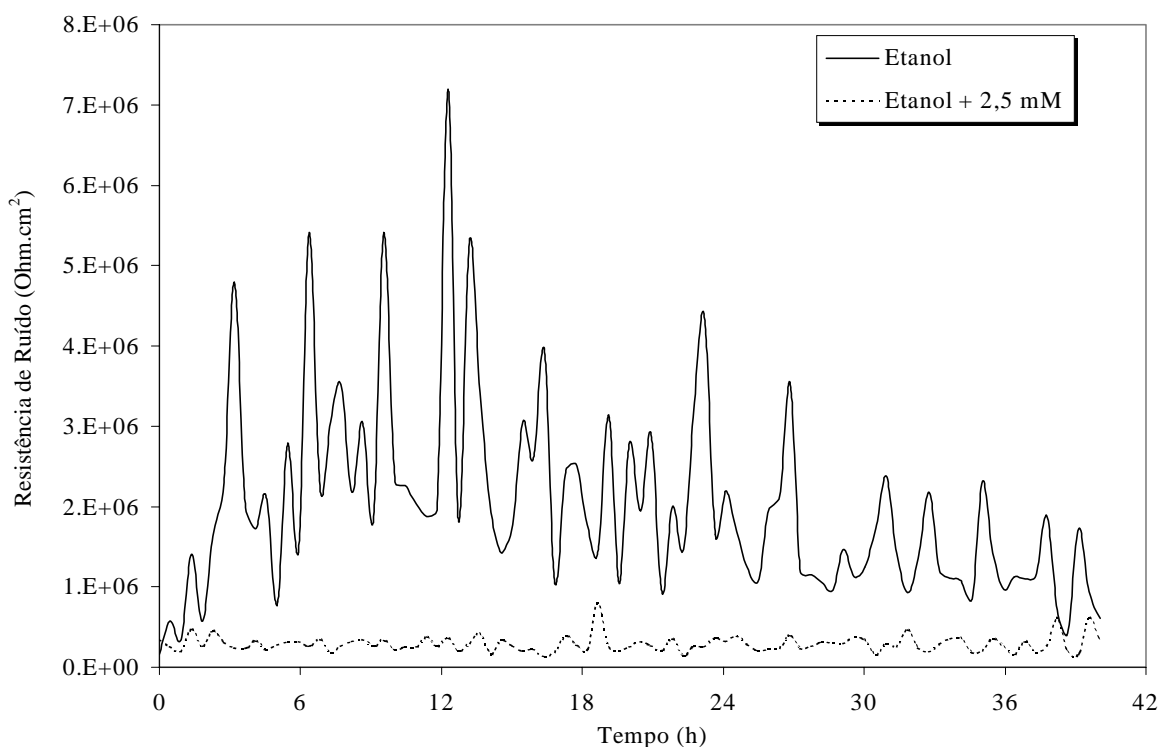


Figura 7. Curvas de resistência de ruído em função do tempo da liga Al-Si-Cu-Mg em meios de etanol puro e etanol com adição de 2,5 mM de cloreto.

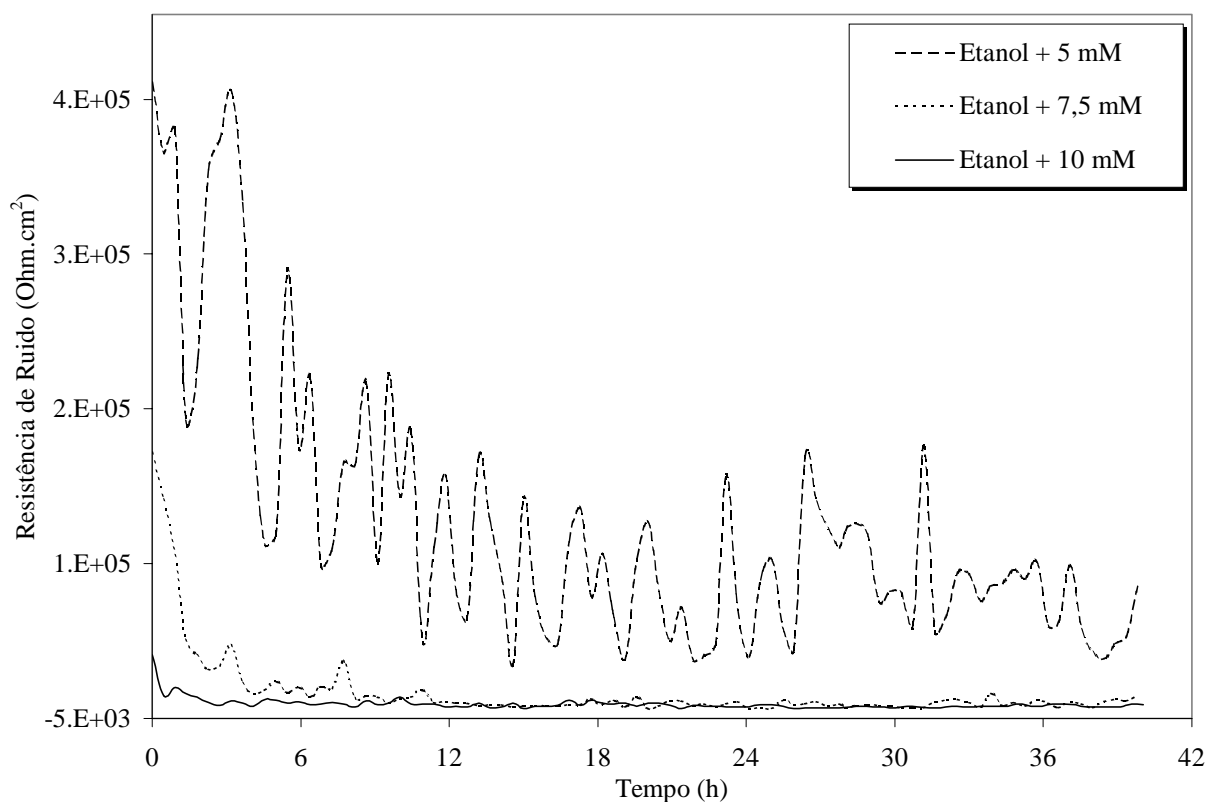


Figura 8. Curvas de resistência de ruído em função do tempo da liga Al-Si-Cu-Mg em meios de etanol com adições de 5; 7,5 e 10 mM de cloreto.

5. Conclusões

A técnica de impedância eletroquímica mostrou-se apropriada para investigar o comportamento de corrosão da liga Al-Si-Cu-Mg em meio alcoólico, permitindo assim que o efeito da adição de pequenas quantidades de íons cloreto ao etanol fosse observado. Os dados de impedância da liga imersa em meios contendo diversas concentrações de cloreto foram característicos de corrosão localizada, e o aumento na concentração de cloreto tornou-a mais susceptível à corrosão localizada. A técnica de ruído eletroquímico também mostrou-se bastante apropriada, corroborando os resultados obtidos pela técnica de impedância eletroquímica. As características de não invasão e capacidade de monitoramento online, e possibilidade de realizar medidas em meios com alta resistividade são excelentes atrativos para esta técnica que deverá ser estudada de maneira mais aprofundada em trabalhos futuros.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro dado para a realização deste trabalho.

Referências

- (1) Yilmaz, F., Elliot, R. J., Mater. Sci., 24, 1989, p. 2065.
- (2) Zhou, J., Duszczek, J., Korovaar, B.M., J. Mater. Sci, 26, 1991, p. 3041.
- (3) Staley, J.T., Lege, D.J. Journal of Physique IV – Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, 3 (November), 1993, p. 179-190.
- (4) Anand, S., Srivatsan, T.S., Wu, Y, Lavernia, E.J. Journal of Materials Science, 32, 1997, p. 2835 – 2848.
- (5) Estrada, J.L., Juarez, F., Lavernia, E.J., Advances in powder metallurgy and particulate materials, 1, 1997, p. 2-61 - 2-70.
- (6) Stocker, P., Ruckert, F., Hummert, K., MTZ Motortechnische Zeitschrift, 58 (9), 1997, p. 16-19.
- (7) Estrada, J.L., Duszczek, J., J. Mater. Sci., 25, 1990, p. 1381-1391.
- (8) Motomura, M., Haga, T., Sakurai, Y., J. Japan Inst. Light Metals, 38, 1988, p. 528.
- (9) Woly nec, S., Anais do 10º Seminário Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, RJ, 1983, p. 17 - 31.
- (10) Kajimoto, Z.P., Woly nec, S., Anais do 3º Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfície, São Paulo, SP, 1983, p. 263.
- (11) Tanaka, D.K., Woly nec, S., Anais do 9º Seminário Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, RJ, 1982, p. 166.
- (12) Wanderley, V.G., Bastos, S., Wexler, S., Uller, L., Anais do 9º Seminário Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, RJ, 1982, p. 369 - 382.
- (13) Vianna, R.O., Rehim, H.A.A.A., Anais do 10º Seminário Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, RJ, 1983, p. 86.
- (14) Mansfeld, F. Corrosion Mechanisms, Marcel Dekker Inc., New York, 1987, p. 285 - 323.
- (15) Al-Kharafi, F.M., Badawy, W.A. Electrochimica Acta, v. 40, 12, 1995, p. 1811 – 1817.
- (16) Brusamarello, V., Lago, A., Franco, C. V. , J. of Corrosion – NACE – Vol. 56 N°3 p. 273-282