



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DE CAMISAS DE CILINDRO EM
LIGAS Al-Si HIPEREUTÉTICAS E INVESTIGAÇÃO DO
COMPORTAMENTO DE CORROSÃO EM MEIO DE
CONDENSADO SINTÉTICO AUTOMOTIVO**

HAMILTA DE OLIVEIRA SANTOS

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

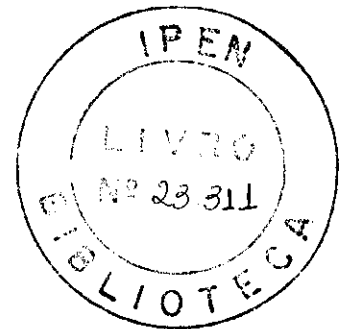
Orientadora:
Dra. Isolda Costa

**São Paulo
2006**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO DE CAMISAS DE CILINDRO EM LIGAS Al-Si
HIPEREUTÉTICAS E INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE
CORROSÃO EM MEIO DE CONDENSADO SINTÉTICO AUTOMOTIVO**

HAMILTA DE OLIVEIRA SANTOS



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientadora:
Dr^a Isolda Costa**

São Paulo

2006

Edição revisada pelo autor

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Olgarita de Oliveira Santos e Manoel Pereira dos Santos (in memoriam),
pelo amor e pelo respeito, pelo apoio e pela fé que sempre tiveram em mim.*

À minha tia Aláide, ao meu tio Antônio, à minha tia. Zaira

Aos meus irmãos Hamilton, César e Áurea,

Aos meus sobrinhos Diego, Lucas, Alexia, Natali e César Augusto

E a todos os meus primos e primas

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dr^a Isolda Costa pela orientação, incentivo, dedicação, amizade e compreensão durante todo o período de realização deste trabalho. Sem a sua presença sempre tão ativa e atuante este projeto jamais teria se realizado.

Ao Dr. Jesualdo Luiz Rossi pelo carinho, cooperação, incentivo e amizade durante o período de realização deste trabalho.

À Dr^a Clarice Terui Kunishi pelo carinho, dedicação, amizade e atenção durante as sessões de MEV e EBSD. Ao Vinícius Freire Elias do laboratório de microscopia eletrônica de varredura da Poli-Metal pelo carinho.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima pelo carinho, incentivo, desvelo e amizade sempre demonstrados não só durante o período deste projeto. Ao Sr. Renê Ramos de Oliveira, Sr^a Marjorie Löw e à Amandinha, do laboratório de difração de raios X do IPEN.

Ao Dr. Eric W. Bohannon, do laboratório de difração de raios X da Universidade de Missouri-Rolla, que gentilmente realizou análises por figuras de pólos nas ligas deste projeto e ao Dr. Frank Ferrer Sene que proporcionou o contato.

Ao Dr. Luis Gallego Martinez, pelo carinho, amizade e cooperação.

Ao Dr. Pedro K. Kiyohara e Sr^a Simone Perche de Toledo, do laboratório de microscopia eletrônica do Instituto de Física da USP. Ao Antônio Carlos e Serginho (Carioca) do laboratório de cristalografia, também do IFUSP.

Ao Sr. Jovânio de Oliveira Santos e ao Leandro da Escola Politécnica da USP/Mecânica pela colaboração e pela amizade.

À Dr^a Luzinete Pereira Barbosa, pelo carinho, pela amizade e pelo companheirismo das noites de sábado.

Ao grupo de corrosão, fiéis companheiros sempre: Olandir, Sérgio de Assis, Júlio César, Marina, Maysa, Renato, Mara, Fernanda Queiroz, Fernando Morais, Everson, Antônio, Michel, Rosele, Stela. E aos demais amigos, sempre presentes: Danilo, Lúcia, Edson Soares, Hidetoshi, Cristiane Dias, Joãozinho, Glauson, Dileuza, Mariano, Osvaldo,

Marcelo, Beraldo, Cardoso, Nildemar, Celso, Marlene, Betinha, Ana Lúcia, Luís Carlos, Franklin, Eliseu, Kelly Nancy, Joelma, Herbert, Kellie Provazzi, Jenedite, Judit, Marilene, Eguiberto, Sérgio Moura, Oscar, Paulinho, Marcão, Waldir, Wesley, Tort, Juan, Cristina, Cleide, Maria Nogueira, Elias, Martinha, Sidnei José Buso, Américo, Cláudia (gráfica do IPEN), Edson Garcia Gomes, Gui Schröer, Cecília, Marcus Arnauld, Luciano Bachmann, pela amizade e colaboração.

Ao Sr. Carlos Henrique Ricciardi e Sr^a Lea Sarita Montagna do Centro Tecnológico da Marinha, pela amizade, carinho e cooperação.

Ao Sr. Waldir Ferreira, Sr^a Edna Maria Alves e Sr^a Maria Eneide Souza Araújo, que tanto me ajudaram na biblioteca, sempre com carinho, dedicação e competência.

À Sr^a Ilze, Sr^a Vera, Sr^a Ana e Sr. Fernando, por todo carinho e amizade durante todos estes anos de estudo no IPEN.

Enfim, a todos os amigos do IPEN, que, podem não estar, registrados aqui, mas que certamente estarão sempre no meu coração.

À General Motors e à DaimlerChrysler pelo fornecimento de material para estudo. Em especial ao Dr. Marco Antônio Colosio e ao Sr. Marcos Roberto Becker e suas equipes, sempre muito amáveis e prestativos.

À Empresa Mahle Metal Leve S.A. pela realização dos ensaios de rugosidade, em especial ao Dr. Fernando Luiz Windlin, ao Sr. Maurílio Reimberg Andrade, à Eng. Samantha Uehara, ao Sr. Gerson Senji e toda a equipe, todos sempre muito amáveis e prestativos.

A Sr^a Ruth Aparecida Motta, ao Sr. Leonel Motta e a todos os funcionários da Litográfica São Paulo pela impressão deste trabalho, pelo carinho e amizade.

Ao Sr. Altair Jeronymo da Editora Prandiano pela amabilidade e cooperação.

Ao Dr. Pedro Herbella Fernandes, a Sr^a Tereza Cunha De Martino, a Sr^a Maria de Lourdes Fonseca Lago, a Sr^a Cristina Migliacci, a Sr^a Christiane Daenekas D'Ávila Queiroz Silva, ao Sr. Guilherme Amato Nobile e a todos os funcionários da Divisão de

Crimes Funcionais da Corregedoria Geral da Polícia Civil, pelo carinho, amizade, incentivo e estímulo.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) pela viabilidade na execução deste trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste projeto.

Muito obrigada,
Hamita

*“A verdadeira origem da descoberta consiste
não em procurar novas paisagens, mas em
ter novos olhos”*

(autor desconhecido)

*“Longe, muito longe,
ao norte,
numa terra chamada
INFINITO
existe uma rocha.*

Possui

100 km de altura, 100 km de largura e 100 km de comprimento.

*A cada milênio vem a essa rocha,
para afiar o seu bico,
um passarinho.*

*Quando a rocha tiver sido assim
totalmente desgastada,
então*

*um único dia da
ETERNIDADE
terá terminado.*

(Texto baseado nos escritos de James Joyce (1914) e Hendrick van Loon (1921))

CARACTERIZAÇÃO DE CAMISAS DE CILINDRO EM LIGAS Al-Si HIPEREUTÉTICAS E INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO EM MEIO DE CONDENSADO SINTÉTICO AUTOMOTIVO

Hamilta de Oliveira Santos

RESUMO

No presente trabalho quatro ligas Al-Si hipereutéticas, três das quais foram produzidas por conformação por "spray" e a outra por fundição, foram caracterizadas quanto a textura, dureza, microestrutura e resistência à corrosão em meio de condensado sintético automotivo (CSA). Duas das ligas conformadas por "spray" foram retiradas de camisas de cilindro e a outra de um pré-formado obtido em laboratório. A conformação por "spray" envolve a atomização de uma liga e a deposição de gotículas em um substrato, antes mesmo que todas se encontrem no estado sólido. Este processo permite a obtenção de materiais que se caracterizam por uma microestrutura livre de macrossegregações e bastante refinada, implicando melhor trabalhabilidade a quente. A caracterização da microestrutura das quatro ligas hipereutéticas revelou a presença de porosidades na liga obtida em laboratório, e microestrutura com distribuição homogênea de precipitados primários nas três ligas conformadas por "spray". A microestrutura de uma das ligas apresentou-se muito diferenciada, com a presença de eutético, sugerindo que esta foi fabricada por fundição. Nas camisas de cilindro foram feitas medidas de rugosidade, e em todas as ligas foram realizados ensaios de microdureza. A liga conformada por "spray" e obtida em laboratório foi laminada a quente e a frio. Foram realizados também estudos de textura, para tentar estabelecer uma correlação entre todas as ligas quanto ao processo de fabricação. A avaliação da textura indicou que a presença de fases de silício primário, finamente distribuídas impedem o aparecimento de texturas típicas de deformação de ligas de alumínio, mesmo após severas deformações, como as necessárias para a transformação de pré-formados em tubos que originam as camisas de cilindro. As medidas de rugosidade indicaram características próprias do acabamento superficial usado para a produção das camisas, por brunimento ou por ataque químico. Os ensaios de microdureza apresentaram variações de acordo com as rotas de fabricação sendo que a liga eutética apresentou os

maiores valores de microdureza em comparação às ligas conformadas por "spray". Todas as ligas foram avaliadas quanto a resistência à corrosão por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em dois meios, CSA com pH 3,3 e CSA com pH 11. As quatro ligas hipereutéticas estudadas apresentaram mecanismo de corrosão similar em condensado sintético automotivo (CSA) pH 3,3. Em todas ocorreu o ataque intenso da matriz de alumínio e as partículas de silício primário atuaram como regiões catódicas. A liga 2 apresentou maior resistência à corrosão entre todas as ligas ensaiadas, tanto em CSA pH 3,3 como em pH 11. Neste último meio, uma camada de produtos de corrosão formou-se sobre todas as ligas, e os resultados indicaram mecanismos diferentes para o ataque da matriz de Al e para o crescimento da camada depositada na superfície das ligas estudadas. O ataque da matriz da liga 2 neste meio foi aparentemente mais lento do que sobre as demais ligas, com a formação de uma camada mais compacta de produtos de corrosão, estabelecendo um controle por difusão dos processos interfaciais para maiores períodos de ensaio. A camada formada sobre as demais ligas neste meio apresentou-se mais defeituosa, e nestas ocorreu também menor controle da velocidade das reações interfaciais por processos difusionais.

**CHARACTERIZATION OF CYLINDER LINERS PRODUCED WITH
HYPEREUTECTIC Al-Si ALLOYS AND INVESTIGATION OF CORROSION
BEHAVIOUR IN SYNTHETIC AUTOMOTIVE CONDENSED SOLUTION**

Hamilta de Oliveira Santos

ABSTRACT

In the present study four hypereutectic Al-Si alloys, three produced by spray forming and one by casting, were characterized for microhardness, roughness, microstructure, texture and corrosion resistance in a synthetic automotive condensed solution (SACS). Two of the spray formed alloys tested were obtained from cylinder liners and the other was laboratory made. Spray forming involves alloy atomization and droplets deposition on a substrate, previous to the solidification of all of the droplets. This process favours the production of materials with a fine microstructure free of macrosegregation that is related to improved hot workability. The microstructure characterization of the four alloys revealed the presence of porosities in the laboratory made alloy. All the three alloys produced by spray forming showed a homogeneous distribution of primary precipitates. The microstructure of one of the alloys showed eutectic microstructure, indicating that this alloy was fabricated by casting. In the cylinder liners, the surface roughness was measured and the microhardness of all the alloys was also evaluated. Furthermore, the laboratory made alloy was hot and cold rolled. Texture determinations were carried out to investigate the correlation between the alloy type and their fabrication process. The texture investigation indicated that the fine distribution of primary silicon phase in the alloy hindered the development of texture typical of aluminium alloys deformation, even after severe mechanical work, such as those used in the conversion of pre-formed in cylinder liners. The surface roughness results indicated typical characteristics of the surface finishing used, honing or chemical etching. The microhardness results were dependent on the fabrication process used, with higher microhardness associated to the eutectic alloy comparatively to the spray formed ones. All hypereutectic alloys were tested for corrosion resistance using electrochemical impedance spectroscopy in two electrolytes, SACS with pH 3.3 and SACS with pH 11. The four tested alloys showed similar corrosion mechanisms in the acid electrolyte (SACS pH 3.3). The

intense attack of the aluminium matrix occurred in all tested alloys and the primary silicon phase was unattacked and appeared as emerging from the surface after corrosion immersion test. The primary silicon particles acted as cathodic sites. The alloy 2 showed the highest corrosion resistance among the tested alloys in both electrolytes, SACS pH 3.3 and SACS pH 11. In this last medium, a layer of corrosion products formed on all the alloys, and the results indicated different mechanisms for the aluminium matrix corrosive attack and growth of the deposited layer on the alloys surface. The kinetics of aluminium matrix attack was apparently slower in the alloy 2 than for the other alloys, resulting in the formation of a more compact layer of corrosion products, leading to diffusion controlled interfacial processes for longer test periods. The layer of corrosion products on the other three alloys (1, 3, and 4) had more defects and for these alloys diffusional controlled interfacial processes were not as significant as for alloy 2.

RELAÇÃO DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de fases para ligas Al-Si.	09
Figura 2.2. Esquema do processo Osprey de conformação por “spray”	20
Figura 2.3. Macrografia da planta Osprey instalada no IPEN.	21
Figura 2.4. Circuito elétrico equivalente para a dupla camada elétrica, onde R_{sol} (resistência da solução ou do eletrólito entre eletrodo de referência e de trabalho), $R_1 = R_p$ (resistência de polarização) e $C_1 =$ constante (capacitância da dupla camada elétrica).	24
Figura 3.1. (a) Macrografia do tarugo produzido por conformação por “spray” em laboratório experimental; e (b) Macrografia da camisa de cilindro do Mercedes Classe A, modelo A190 (liga 3). As setas em vermelho indicam a espessura da camisa de cilindro.	26
Figura 3.2. Macrografia da liga 1 como recebida (a) e após laminação a quente com dois passes por vez no laminador de Ourives (b) e (c) com um passe de cada vez.	28
Figura 3.3. Macrografia da liga 1 como recebida (a) e após laminação a frio (b).	28
Figura 3.4. Representação gráfica dos ângulos de Euler para as funções de distribuição de orientações. (a) cubo e (b) superfície.	36
Figura 3.5. Ábaco de $\varphi_2 = 0^\circ$ para interpretar FDOs.	37
Figura 3.6. Espectro de cores para uma figura de pólo invertida (IPF) na direção [001] para o alumínio.	39
Figura 3.7. Célula eletroquímica utilizada neste estudo, com capacidade para 250 mL de solução, onde é possível observar a disposição de dois dos três eletrodos usados.	41
Figura 4.1. Micrografias obtidas por MEV das ligas 2 (a) e 4 (b), mostrando o tratamento superficial de brunimento e ataque químico, respectivamente.	45
Figura 4.2. Área trabalhada da liga 2, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm] que é o perfil sem as porções inicial e final.	47
Figura 4.3. Área trabalhada da liga 2, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].	47

- Figura 4.4.** Área não trabalhada da liga 2, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm]. **48**
- Figura 4.5.** Área não trabalhada da liga 2, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm]. **48**
- Figura 4.6.** Área trabalhada da liga 3, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm]. **49**
- Figura 4.7.** Área trabalhada da liga 3, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm]. **49**
- Figura 4.8.** Área não trabalhada da liga 3, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm]. **50**
- Figura 4.9.** Área não trabalhada da liga 3, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm]. **50**
- Figura 4.10.** Área trabalhada da liga 4, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm]. **51**
- Figura 4.11.** Área trabalhada da liga 4, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm]. **51**
- Figura 4.12.** Área não trabalhada da liga 4, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm]. **52**
- Figura 4.13.** Área não trabalhada da liga 4, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm]. **52**

- Figura 4.14.** Microestrutura da liga 1 observada por microscopia eletrônica de varredura utilizando detector de elétrons secundários (SE), que permite observar a fase primária de Si, a matriz de Al e os precipitados brancos. O ataque com solução de HF permitiu visualizar o contorno de grão (CG) da matriz de Al. **55**
- Figura 4.15.** Mesma micrografia da figura 4.14, observada com aumento de 10.000x. O tamanho de grão da matriz de Al é da ordem de 5 μ m. **55**
- Figura 4.16.** Microestrutura da liga 2 observada por microscopia eletrônica de varredura utilizando detector de elétrons secundários (SE). O ataque com HF revelou o CG da matriz de Al. **56**
- Figura 4.17.** Microestrutura da liga 3 observada por microscopia eletrônica de varredura utilizando detector de elétrons secundários (SE). O ataque com HF revelou o CG da matriz de Al. **56**
- Figura 4.18.** Microestrutura da liga 1 observada por MEV, utilizando detector de elétrons secundários (SE), que permite observar a fase de Si primário (região cinza escuro), a matriz de Al (região cinza) e os precipitados brancos. **57**
- Figura 4.19.** Mesma micrografia observada na figura 4.18, contudo com aumento maior. **58**
- Figura 4.20.** Microestrutura da liga 1 observada por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE), que permite a observação com melhor definição os precipitados brancos distribuídos homogeneamente. **58**
- Figura 4.21.** Microestrutura da liga 2 observada por MEV, utilizando detector de elétrons secundários (SE), que permite observar a fase de Si primário (região cinza escuro), a matriz de Al (região cinza) e os precipitados brancos. **60**
- Figura 4.22.** Microestrutura da liga 2 observada por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE), que permite observar com melhor definição os precipitados. Os números indicam os tipos de precipitados observados, conforme a tabela 4.4. **60**
- Figura 4.23.** Microestrutura da liga 3 observada por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE), que permite observar com melhor definição os precipitados. **62**
- Figura 4.24.** Mesma micrografia observada na figura 4.23, contudo com aumento maior. **62**

- Figura 4.25.** Microestrutura da liga 3 observada por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE), que permite observar com melhor definição os precipitados. Os números indicam os tipos de precipitados observados, conforme a tabela 4.5. 63
- Figura 4.26.** Microestrutura da liga 4 observada por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE), que permite observar: (1) fase primária de Si, (2) matriz de Al e (3) precipitados brancos tipo 1, que são mais compacto, e do tipo 2, que têm estrutura mais fina e descontínua. 65
- Figura 4.27.** Micrografia obtida por MEV, mostrando uma região eutética da liga 4, evidenciando a estrutura dendrítica, onde ocorre a formação de dois tipos de precipitados, um de coloração branca e compacta, com elevado teor de Cu, e outro branco segmentado, com maior teor de Fe. Além disso, observa-se em (3) precipitados ricos em Mg (cinza claro), que é encontrado em algumas regiões da microestrutura. 65
- Figura 4.28.** Detalhe de outra região da microestrutura da liga 4, onde pode é possível visualizar a região rica em Mg (cinza claro). 66
- Figura 4.29.** Micrografias obtidas em microscópio óptico da liga 1, produzida por conformação por "spray" em laboratório, apenas para fins de estudo, (a) após lixamento e polimento e (b) após ataque químico onde os grãos podem ser observados. 67
- Figura 4.30.** Micrografias obtidas em microscópio óptico da liga 2, produzida por conformação por "spray" e retirada da camisa de cilindro de um veículo automotor da Hyundai; (a) após lixamento e polimento e (b) após ataque químico que revelou grãos. 67
- Figura 4.31.** Micrografias obtidas em microscópio óptico da liga 3, produzida por conformação por "spray", retirada da camisa de cilindro do veículo automotor Mercedes Classe A modelo A190; (a) após lixamento e polimento e (b) após ataque químico que revelou grãos. 67
- Figura 4.32.** Micrografias obtidas em microscópio óptico da liga 4, produzida por lingotamento convencional, retirada da camisa de cilindro do veículo automotor Mercedes Classe A modelo A160; (a) após lixamento e polimento e (b) após ataque químico que não revelou os grãos, mas que mostrou a estrutura dendrítica com mais detalhes. 68
- Figura 4.33.** Difratoograma obtido por difração de raios X (método do pó) para a liga 1, onde é possível observar nitidamente duas fases distintas: Al e Si. 68

- Figura 4.34.** Difratoograma obtido por difração de raios X (método do pó) para a liga 2, onde é possível observar nitidamente duas fases distintas: Al e Si. 69
- Figura 4.35.** Difratoograma obtido por difração de raios X (método do pó) para a liga 3, onde é possível observar nitidamente duas fases distintas: Al e Si. 69
- Figura 4.36.** Difratoograma obtido por difração de raios X (método do pó) para a liga 4, onde é possível observar nitidamente duas fases distintas: Al e Si. 70
- Figura 4.37.** Micrografia obtida por microscopia óptica da liga 1, após laminação a quente, com redução de 63%, apresentando vários defeitos microestruturais, inclusive arrancamento de partículas de silício primário. 72
- Figura 4.38.** Difratoograma obtido por difração de raios X (método do pó) para a liga 1 após laminação a quente com 63% de redução em área, onde é possível observar variações quanto a intensidade de picos, mas não novas fases. 72
- Figura 4.39.** Difratoograma obtido por difração de raios X (método do pó) para a liga 1 após laminação a frio com menos de 30% de redução em área, onde as diferenças com relação à liga 1 como recebida, são irrelevantes. 73
- Figura 4.40.** Figuras de pólos da liga 1: (a) como recebida (Al 111); (b) como recebida (Si 111); (c) laminada a quente (Al 111); (d) laminada a quente (Si 111); (e) laminada a frio (Al 111); (f) laminada a quente (Si 111); (g) como recebida bidimensional (Al 111) produzida no laboratório de Rolla com feixe mais colimado e (h) como recebida tridimensional (Al 111) produzida no Laboratório da Universidade de Rolla MI, com feixe mais colimado. 75
- Figura 4.41.** Figuras de pólos da liga 2: (a) como recebida (Al 111); (b) como recebida (Si 111); (c) como recebida bidimensional (Al 111) produzida no laboratório de Rolla MI com feixe mais colimado e (d) como recebida tridimensional (Al 111) produzida no Laboratório da Universidade de Rolla MI, com feixe mais colimado. 76

- Figura 4.42.** Figuras de pólos da liga 3: (a) como recebida (Al 111); (b) como recebida (Si 111); (c) como recebida bidimensional (Al 111) produzida no laboratório de Rolla MI com feixe mais colimado e (d) como recebida tridimensional (Al 111) produzida no Laboratório a Universidade de Rolla MI, com feixe mais colimado. 77
- Figura 4.43.** Figuras de pólos da liga 4: (a) como recebida bidimensional (Al 111) produzida no laboratório de Rolla com feixe mais colimado e (b) como recebida tridimensional (Al 111) produzida no Laboratório da Universidade de Rolla MI, com feixe mais colimado. 78
- Figura 4.44.** Mapas da função de distribuição de orientações da Liga 1 com suas respectivas orientações cristalográficas: (a) como recebida (Al); (b) como recebida (Si); (c) laminada a quente (Al); (d) laminada a quente (Si); (e) laminada a frio (Al) e (f) laminada a frio (Si). 81
- Figura 4.45.** Mapas da função de distribuição de orientações da Liga 2 e suas respectivas orientações cristalográficas: (a) como recebida (Al) e (b) como recebida (Si). 82
- Figura 4.46.** Mapas da função de distribuição de orientações da Liga 3 e suas respectivas orientações cristalográficas: (a) como recebida (Al) e (b) como recebida (Si). 83
- Figura 4.47.** (a) Micrografia de Imagem Orientada (MIO) obtida por EBSD para a liga 2. (b) Figuras de pólos também obtidas pela técnica de EBSD para a liga 2. 85
- Figura 4.48.** (a) Micrografia de Imagem Orientada (MIO) obtida por EBSD para a liga 3. (b) Figuras de pólos também obtidas pela técnica de EBSD para a liga 3. 86
- Figura 4.49.** (a) Micrografia de Imagem Orientada (MIO) obtida por EBSD para a liga 4. (b) Figuras de pólos, também obtidas pela técnica de EBSD para a liga 4. 87
- Figura 4.50.** Mapa da função de distribuição de orientações da Liga 4. 88
- Figura 4.51.** Variação do potencial a circuito aberto versus tempo para as ligas de 1 a 4 imersas em CSA pH 3,3. 89

Figura 4.52. Variação do potencial a circuito aberto versus tempo para as ligas de 1 a 4 imersas em CSA pH 11.	91
Figura 4.53. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 1 em CSA (pH 3,3) em tempos de imersão de 1 a 6 dias.	93
Figura 4.54. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 2 em CSA (pH 3,3) em tempos de imersão de 1 a 6 dias.	95
Figura 4.55. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) da liga 3 em CSA (pH 3,3) para tempos de imersão de 1 a 6 dias.	96
Figura 4.56. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 4 em CSA (pH 3,3) em tempos de imersão de 1 a 6 dias.	97
Figura 4.57. Micrografias obtidas por MEV da liga 1 (a) antes e (b) após seis dias de imersão em CSA pH 3,3.	100
Figura 4.58. Micrografias obtidas em MEV da liga 2 (a) antes e (b) após seis dias de imersão em CSA pH 3,3.	100
Figura 4.59. Micrografias obtidas em MEV da liga 3 (a) antes e (b) após seis dias de imersão em CSA pH 3,3.	100
Figura 4.60. Micrografias obtidas em MEV da liga 4 (a) antes e (b) após seis dias de imersão em CSA pH 3,3.	101
Figura 4.61. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 1 em CSA pH 11 em tempos de 1 a 6 dias de imersão. Inseto na Figura 4.61 (a) mostra o diagrama de Nyquist correspondente a 1 dia de imersão.	102
Figura 4.62. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 2 em CSA pH 11 em tempos de 1 a 6 dias de imersão.	104
Figura 4.63. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 3 em CSA pH 11 em tempos de 1 a 6 dias de imersão.	106
Figura 4.64. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 4 em CSA pH 11 em tempos de 1 a 6 dias de imersão.	107
Figura 4.65. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para as 4 ligas ensaiadas em CSA (pH 11), para tempo de imersão de 1 dia.	109

- Figura 4.66.** Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) 110 mostrando a evolução das 4 ligas imersas em CSA (pH 11) para o tempo de 6 dias.
- Figura 4.67.** Micrografias obtidas em MEV das ligas hipereutéticas (a) 111 Liga 1 e (b) Liga 2, após 6 dias de imersão em CSA pH 11.
- Figura 4.68.** Micrografias obtidas em MEV das ligas hipereutéticas (a) 111 Liga 3 e (b) Liga 4 após 6 dias de imersão em CSA pH 11.
- Figura 4.69.** Curvas de polarização potenciodinâmica das quatro ligas 112 hipereutéticas ensaiadas após seis dias de imersão em CSA pH 3,3.
- Figura 4.70.** Curvas de polarização potenciodinâmica três das ligas 113 hipereutéticas após um dia de imersão em CSA pH 11.
- Figura 4.71.** Curva de polarização potenciodinâmica da liga 4 após um 114 dia de imersão em CSA pH 11.
- Figura 4.72.** Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 2 para 115 um e seis dias de imersão em CSA pH 11.
- Figura 4.73.** Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 1 após 116 um dia de imersão em CSA pH 3,3 e em CSA pH 11.
- Figura 4.74.** Microestrutura da liga 1 após 1 minuto de imersão em 117 CSA pH 3,3, obtida por MEV, mostrando áreas da matriz onde está ocorrendo corrosão.
- Figura 4.75.** Detalhe da figura 4.74, com aumento maior para 118 observação das diferentes fases: matriz de Al, fase de Si primário e os precipitados.
- Figura 4.76.** Micrografia obtida por MEV, mostrando uma outra região 118 da microestrutura da liga 1, onde pode ser observado um poro.
- Figura 4.77.** Detalhe da figura 4.76, com aumento maior para melhor 118 observar o poro, que é resultado do processo de fabricação da liga.
- Figura 4.78.** Microestrutura da liga 2, mostrando que o processo de 119 corrosão inicia-se pelo ataque ao precipitado rico em Mg.

- Figura 4.79.** Imagem de outra região da microestrutura da liga 2, mostrando também o ataque do precipitado rico em Mg. 120
- Figura 4.80.** Microestrutura da liga 3, mostrando que o processo de corrosão inicia-se pelo ataque ao precipitado rico em Mg. 121
- Figura 4.81.** Detalhe da figura 4.80, com aumento maior para melhor visualizar o ataque ao precipitado rico em Mg. 121
- Figura 4.82.** Microestrutura da liga 4, mostrando que o processo de corrosão inicia-se pelo ataque ao precipitado rico em Mg. 122
- Figura 4.83.** Detalhe da figura 4.82, com aumento maior para melhor visualizar o ataque ao precipitado rico em Mg. 122
- Figura 4.84.** Imagem de outra região da microestrutura da liga 4. 122
- Figura 4.85.** Detalhe da figura 4.84, com aumento maior para melhor visualizar o ataque à região onde são encontrados precipitados ricos em Mg. 123

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 2.1. Sistema de classificação da AA das ligas de alumínio submetidas a trabalho mecânico.	07
Tabela 3.1: Composição química (% em massa) obtida por espectrofotometria de absorção atômica e gravimetria (Si) para as quatro ligas hipereutéticas de Al-Si usadas neste trabalho.	27
Tabela 3.2. Composição química do condensado sintético automotivo.	40
Tabela 4.1. Valores de rugosidade das camisas de cilindro das ligas 2, 3 e 4.	46
Tabela 4.2: Valores de microdureza HV 0,1 para as ligas 1, 2, 3 e 4.	54
Tabela 4.3. Quantificação da composição química da liga 1 e das fases e precipitados presentes na sua microestrutura, obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).	57
Tabela 4.4. Quantificação da composição química da liga 2 e das fases e precipitados presentes na sua microestrutura, obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).	59
Tabela 4.5. Quantificação da composição química da liga 3 e das fases e precipitados presentes na sua microestrutura, obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).	61
Tabela 4.6. Quantificação da composição química da liga 4 e das fases e precipitados presentes na sua microestrutura, obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).	64

SUMÁRIO

ASSUNTO	PÁGINA
1.0 INTRODUÇÃO	01
1.1 OBJETIVO	03
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 Alumínio	04
2.1.1 Introdução	04
2.1.2 Alumínio e suas ligas	05
2.1.2.1 Ligas Al-Si-Cu	07
2.1.2.2 Ligas Al-Si-Cu hipereutéticas	12
2.1.3 Processo de Obtenção de ligas de alumínio	14
2.1.3.1 Metalurgia convencional	14
2.1.3.2 Conformação por “spray”	19
2.2 Resistência à corrosão de ligas de alumínio	21
2.2.1 Introdução	21
2.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	22
2.2.2.1 Circuitos elétricos equivalentes	24
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 Materiais utilizados	26
3.2 Métodos experimentais	29
3.2.1 Caracterização mecânica	29
3.2.1.1 Medidas microdureza	29
3.2.1.2 Medidas de rugosidade	30
3.2.2 Caracterização microestrutural	33
3.2.2.1 Medidas de tamanho de grão e fase de silício primário	33
3.2.2.2 Análise por difração de raios X	34
3.2.2.3 Análise por difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	37
3.2.3 Ensaio de resistência à corrosão	39
3.2.3.1 Ensaio eletroquímico	41
3.2.3.2 Medidas de potencial de circuito aberto versus tempo (E_{CA})	42

3.2.3.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	43
3.2.3.4	Curvas de polarização potenciodinâmica	43
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Caracterização mecânica	45
4.1.1	Medidas de rugosidade	45
4.1.2	Medidas de microdureza	54
4.2	Caracterização microestrutural	54
4.2.1	Medidas do tamanho de grão	55
4.2.2	Quantificação das fases e precipitados existentes nas quatro ligas Al-Si	56
4.2.3	Medidas de difração de raios X	68
4.2.4	Laminação da liga 1	71
4.2.5	Medidas de difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	84
4.3	Avaliação da resistência à corrosão	89
4.3.1	Medidas de potencial a circuito aberto versus tempo	89
4.3.2	Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	92
4.3.2.1	Ensaio em CSA pH 3,3	92
4.3.2.2	Ensaio em CSA pH 11	101
4.3.3	Curvas de polarização potenciodinâmica	111
4.3.3.1	CSA pH 3,3	111
4.3.3.2	CSA pH 11	113
4.4	Correlação entre microestrutura e corrosão	116
5.0	CONCLUSÕES	124
6.0	TRABALHOS FUTUROS	126
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
	ANEXO	

1.0 INTRODUÇÃO

Algumas ligas alumínio-silício apresentam características de boa resistência ao desgaste combinada com baixo coeficiente de expansão térmica. Estas ligas possuem também uma elevada razão resistência mecânica / massa específica. Devido a estas propriedades, tais ligas têm sido usadas em várias aplicações nas indústrias automotiva, aeroespacial e elétrica [1-3]. Esforços de engenharia têm buscado modificações de composição, com o objetivo de melhorar a resistência mecânica, a resistência ao desgaste, a ductilidade e as propriedades de fratura destas ligas. Isto resultou em estruturas hipereutéticas, que apresentam baixo coeficiente de expansão térmica combinado com excelentes características de resistência ao desgaste, devido à alta fração volumétrica da fase primária de silício. O desempenho da família das ligas de Al-Si hipereutéticas é altamente dependente do tamanho e da distribuição da fase primária de silício, e da natureza de coesão entre a matriz e a fase de silício, além das características de fratura dessa fase primária [4].

Ligas de alumínio e silício, de estrutura hipereutética, podem ser produzidas por metalurgia convencional [1] ou por processos de solidificação rápida, tais como "melt spinning" [5], atomização [2,3] ou conformação por "spray" [6,7]. Especificamente, o processo de conformação por "spray" será discutido com mais probidade na seção 2.2.2. O uso da metalurgia convencional para fabricação destas ligas é limitado pela faixa de composições possíveis. Isto pode ser atribuído à formação e presença de eutéticos e fases primárias de silício grosseiras, em consequência das baixas velocidades de solidificação. Portanto, a presença de distribuição grosseira da fase de silício primário na matriz é responsável pelas características de baixa ductilidade e trabalhabilidade limitada [1,8].

Tentativas para aumentar a frequência de nucleações e, conseqüentemente, minimizar o crescimento da fase primária de silício durante a solidificação podem ser realizadas seja pelo uso de adições controladas de elementos de liga [9,10], ou pelo uso do processo de solidificação rápida, com conseqüente diminuição na cinética de crescimento [7,10]. O maior benefício do uso do processo de solidificação rápida reside na modificação significativa do tamanho, morfologia e

distribuição da fase primária de silício na matriz, em relação ao processo convencional.

Na indústria automotiva, ligas de alumínio de alto silício são utilizadas para produção de blocos de motor e partes de motores, particularmente, camisas de cilindro. As principais vantagens do uso destas ligas são: redução em massa, menor emissão de gases e baixo consumo de combustível ^[3].

O uso de blocos de motores em ligas de alumínio hipereutéticas tem sido considerado padrão para muitos fabricantes mundiais, tais como a DaimlerChrysler. O cárter do monobloco dos motores V8 M116 e M117 já era fabricado, em 1978, pela antiga Mercedes-Benz (hoje DaimlerChrysler) em liga de alumínio hipereutética do tipo GK-AlSi₁₇Cu₄Mg (SAE 390), de difícil fundição, por processos caros, do tipo fundição sob baixa pressão em coquilhas ^[11]. Esse processo é necessário para a obtenção de uma microestrutura da fase primária de silício com refino adequado para o uso na região de contato entre o cilindro e os anéis do pistão. O processo de fundição convencional em matrizes de ligas do tipo Al₉Si₃Cu é mais utilizado por motivos econômicos. Entretanto, as propriedades tribológicas destas ligas indicam que não são adequadas para utilização na região da câmara de combustão. A solução foi a utilização de camisas de cilindro feitas de ferro fundido cinzento centrifugado, ou camisas de ligas hipereutéticas de alumínio e silício conformadas por "spray", uso de compósitos infiltrados ou revestimentos à base de níquel na região de passagem dos pistões.

Entre as ligas Al-Si, as de Al-Si-Cu têm sido escolhidas como material para peças de motores porque, em comparação com as ligas de ferro fundido cinzento, apresentam melhores características, tais como: redução em massa, ótima transferência de calor, redução de temperatura que promove desgaste nas superfícies de contato, superfícies de contato mais lisas, e expansão térmica similar entre peças dos motores. Estes fatores resultam na redução de ruído do conjunto, eliminação da usinagem de materiais dissimilares alumínio/ferro fundido, e propriedades ótimas de reciclagem ^[12].

Os estudos de caracterização das ligas Al-Si concentraram-se nas propriedades de resistência ao desgaste, no comportamento de tenacidade à fratura, na microestrutura e na distribuição de porosidade ^[7,13-15]. Esses trabalhos foram desenvolvidos com o propósito de analisar a microestrutura e algumas

propriedades físicas e mecânicas de ligas Al-Si hipereutéticas produzidas convencionalmente (via fundição), e de ligas produzidas por conformação por "spray". Entretanto, sabe-se que muitos dados relativos à composição, processamento e propriedades de ligas utilizadas na indústria automotiva não são divulgados devido ao forte interesse comercial, e normalmente são considerados segredos industriais protegidos por patentes. É o que acontece com as ligas Al-Si hipereutéticas, produzidas por conformação por "spray", aplicadas em camisas de cilindro.

Segundo Sano *et al.* ^[16], a comercialização do processo de conformação por "spray" ocorreu com o uso de um pré-formado de uma liga de alumínio alto silício, usado em um componente do compressor à hélice para o ciclo do motor Miller, modelo EUNOS 800 da Mazda, à venda, no Japão, em novembro de 1992. Zhou *et al.* ^[17] estudaram as características estruturais de uma liga Al-Si produzida por conformação por "spray", e observaram que a microestrutura era mais refinada do que aquela produzida convencionalmente. Hogg *et al.* ^[18] compararam as características de ligas Al-Si hipereutéticas produzidas por conformação por "spray" com as produzidas por processo com fase líquida ("comocasting"), e verificaram que aquelas produzidas por conformação por "spray" apresentaram melhor resistência mecânica em relação às produzidas convencionalmente.

1.1 OBJETIVO

Não são encontrados na literatura trabalhos voltados especificamente para a correlação microestrutura-resistência à corrosão de ligas hipereutéticas Al-Si utilizadas em camisas de cilindro. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento frente à corrosão em meio de condensado sintético automotivo de quatro ligas hipereutéticas Al-Si, três das quais utilizadas na produção de camisas de cilindro de alto desempenho. Foi, também, objetivo do presente trabalho avaliar essas três camisas de cilindro quanto às características físicas, dureza e rugosidade, bem como microestruturais. Três destas ligas foram conformadas por "spray" e uma por fundição convencional. Procurou-se, neste trabalho, estabelecer a correlação entre a microestrutura e a resistência à corrosão das ligas no meio estudado.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Alumínio

2.1.1 Introdução

Embora a forma do alumínio mais conhecida, hoje em dia, seja a metálica, o metal já foi considerado raro e precioso antes das descobertas de Charles Martin Hall e Paul-Louis-Toussaint Héroult, em 1888. Chegou a ser exibido ao lado de jóias da coroa e utilizado em lugar de ouro em jantares da nobreza no século XIX. Em compensação, os compostos de alumínio servem à humanidade há mais de 4.000 anos^[19], como por exemplo, o alume (cada um dos dois sulfatos duplos do alumínio) era utilizado pelos egípcios como mordente, e os gregos e romanos usavam-no para fins medicinais como adstringente.

O alumínio não é encontrado na forma elementar na natureza, e em razão de sua grande afinidade pelo oxigênio, é encontrado como íon Al^{3+} , na forma combinada, em rochas e minerais. Embora constitua apenas cerca de 1% da massa da Terra, é o primeiro metal e o terceiro elemento químico mais abundante da crosta, ou seja, da superfície que pode ser explorada economicamente. O alumínio é encontrado em rochas ígneas, como os feldspatos (aluminossilicatos tridimensionais) e as micas (silicatos lamelares); em minerais como a criolita ($Na_3[AlF_6]$), o espinélio ($MgAl_2O_4$), a granada ($[Ca_3Al_2(SiO_4)_3]$) e o berílio ($Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$); e no coríndon (Al_2O_3), que é o mineral que apresenta o maior teor de Al (52,9%). Muitas pedras preciosas contêm alumínio, e algumas são formadas pelo próprio óxido (coríndon) – rubi e safira, por exemplo, são formas impuras de Al_2O_3 contendo íons Cr^{3+} e Fe^{3+} , que conferem às gemas as cores vermelha e amarela, respectivamente ^[19,25,26].

A bauxita é o minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e muitos de seus compostos, e tem sua formação em regiões de climas tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos. A bauxita não é propriamente um mineral, mas sim um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados ($[AlO_x(OH)_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) contendo impurezas. Os principais constituintes deste material são a gibbsita, $\gamma-Al(OH)_3$, e os polimorfos boehmita, $\gamma-AlO(OH)$, e diaspório, $\alpha-AlO(OH)$,

cujas proporções variam conforme a localidade. As bauxitas de maior interesse comercial são aquelas com alto teor de gibbsita, cujos maiores depósitos encontram-se em áreas de clima tropical, como o Brasil. As impurezas presentes na bauxita são óxidos de ferro (hematita, magnetita e goetita, entre outros), sílica, óxido de titânio e aluminossilicatos, em quantidades que variam com a região de origem, causando alterações no aspecto físico do minério que pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor creme, duro e cristalino. A cor e a composição podem variar num mesmo depósito de bauxita ^[19,26].

A rota comercial mais importante para a purificação da bauxita é o processo Bayer, que é utilizado para a produção de hidrogênio e de óxido de alumínio. A maior parte (cerca de 90%) da alumina mundial obtida pela calcinação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ é usada no processo eletrolítico Hall-Héroult, para a preparação do alumínio metálico. Os 10% restantes são aplicados em diversos setores da indústria, para a fabricação de materiais refratários, abrasivos, velas de ignição, cerâmicas e outros ^[19].

2.1.2 Alumínio e suas ligas

O alumínio e suas ligas são materiais metálicos dos mais versáteis, econômicos e atrativos para uma vasta série de aplicações. O uso destes materiais para aplicações estruturais só é menor do que a dos aços. O alumínio puro (99,5 – 99,996 %) tem rede cristalina cúbica de face centrada (parâmetro de rede $a = 4,0491 \text{ \AA}$ e raio atômico = $1,431 \text{ \AA}$), com baixa massa específica ($2,6989 \text{ g/cm}^3$), aproximadamente 1/3 da do aço, o que, somado à sua elevada resistência mecânica, o torna bastante útil na construção de estruturas móveis, como veículos e aeronaves. O alumínio puro possui uma baixa temperatura de fusão ($660 \text{ }^\circ\text{C}$), alta condutividade de $35 \times 10^4 \text{ } |\omega \cdot \text{cm}|^{-1}$ e condutibilidade térmica a 20°C de $0,52 \text{ cal/cm}^2/^\circ\text{C/s}$, resistividade elétrica a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ de $2,6548 \text{ } \mu\text{ohms} \cdot \text{cm}^2/\text{cm}$, alta ductilidade (alongamento $\cong 40 \%$), baixa resistência à tração ($5\text{--}9 \text{ Mpa}$) e HB 17-20, módulo de elasticidade de 7.200 MPa e limite de fadiga de $3,5 \text{ MPa}$. Quando polido, tem o aspecto de prata, com grande reflexibilidade ^[20-22].

O alumínio dissolve bem o hidrogênio, mas tem alta afinidade com o oxigênio e é encontrado na natureza como Al^{3+} , na forma combinada, em rochas e minerais ^[19]. Ao reagir com o oxigênio, o alumínio forma o Al_2O_3 (alumina) em sua

superfície. Outra vantagem do alumínio é a sua resistência à oxidação progressiva, já que os átomos da sua superfície se combinam com o oxigênio da atmosfera, formando uma camada de óxido protetor que impede a progressão da deterioração do material. Esse óxido pelicular, contínuo, transparente, inerte e aderente, tem a propriedade de passivar o alumínio em certos meios agressivos. Todo agente químico que dissolver ou atacar essa película origina processos de corrosão ao alumínio, por exemplo, o hidróxido de sódio (NaOH) e ácidos redutores como o ácido fluorídrico (HF). Quanto mais puro o alumínio, maior será sua resistência à corrosão e sua eletrocondutibilidade. Além disso, o alumínio, com determinados tratamentos e/ou elementos de liga, torna-se resistente à corrosão em meios mais agressivos. É nos países com elevado grau de industrialização que se concentra a maior parte das variadas aplicações do alumínio. Mundialmente, a maior parte destina-se às indústrias aeronáutica e automobilística [1,7,8,16,23]. O alumínio também encontra aplicações em peças decorativas, graças à sua superfície brilhante e refletiva.

A mais perniciosa impureza no alumínio é o ferro, que forma o composto intermetálico Al_3Fe devido a limitada solubilidade do ferro no alumínio, devendo ser mantido, em algumas ligas, abaixo de certo teor (0,2 – 0,8%), pois reduz a trabalhabilidade.

A produção do alumínio é dividida em duas partes: primária e secundária. O alumínio primário é produzido, basicamente, pelo processo Hall-Hérault, passo decisivo na produção de alumínio comercial, que ocorreu em 1886 [19,26]. Neste processo, a alumina (óxido de alumínio) obtida pelo refino da bauxita é dissolvida num banho de criolita e sais fluoretos, que têm a função de controlar a temperatura, densidade e resistividade do banho e a solubilidade da alumina. O metal separado no processo é removido por sistemas de vácuo ou sifão para dentro de cadinhos, que são, então, transferidos para unidades de fundição, onde são refundidos ou transformados em lingotes. O alumínio produzido por este método contém uma quantidade relativamente elevada de impurezas, e para obtenção de ligas com purezas mais elevadas, outros métodos de refino são utilizados, podendo resultar em índices de 99,999% de pureza [19]. Geologicamente, o alumínio é o produto da alteração do silicato de alumínio com a perda da sílica, seguida de hidratação.

O alumínio secundário é produzido a partir da reciclagem de sucata e constitui uma importante fonte de produção do metal. Esta atividade vem sendo cada vez mais valorizada, pois representa uma importante economia de energia elétrica, item especialmente importante na produção do metal [24].

O alumínio possui uma boa conformabilidade e pode ser produzido em uma série de formas diferentes. A tabela 2.1 [19, 21] mostra o sistema de classificação da "The Aluminum Association Inc. (AA)", associação dos produtores norte-americanos, que também são os maiores consumidores mundiais do produto. Esse sistema, adotado em 1971, é o mais aceito internacionalmente na atualidade. Divide-se em duas partes: o adotado para as ligas utilizadas em trabalho mecânico (laminação, extrusão, forjamento e outros), e o que foi adotado para ligas destinadas exclusivamente à produção de peças fundidas [19, 21].

Tabela 2.1. Sistema de classificação da AA das ligas de alumínio submetidas a trabalho mecânico [19, 21].

SÉRIE	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	PRINCIPAIS APLICAÇÕES
1XXX	Al comercialmente puro	Contatos elétricos, Alclad
2XXX	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria aeronáutica
3XXX	Al-Mn e Al-Mn-Mg	Latas de bebidas, painéis
4XXX	Al-Si	Metal de adição para soldas, pistões, forjados de motores
5XXX	A-Mg	Aplicações náuticas (navios e barcos)
6XXX	Al-Mg-Si	Perfis arquitetônicos
7XXX	Al-Zn e Al-Zn-Mg	Indústria aeronáutica
8XXX	Al-Li, Al-Fe (podendo conter Cu, Mg e/ou Sn)	Várias
9XXX	Reservado para uso futuro	

Além da classificação das séries quanto à composição química, a AA também estabeleceu um sistema de classificação quanto ao tipo de tratamento térmico (determinada, entre outras, pela letra T seguida por um número, tipo T4, T6 etc.), e também quanto ao tipo de trabalho mecânico (somente no caso das ligas do grupo 1), que do mesmo modo consiste da letra H seguida de um número (tipo H12, H16, H32, etc.) [19, 20].

2.1.2.1 Ligas Al-Si-Cu

As indústrias automobilística e aeronáutica desenvolveram vários tipos de ligas de alumínio com baixa resistência à corrosão e de baixa condutividade

elétrica, mas com valores muito elevados de resistência à tração (por exemplo, 54 MPa), após tratamentos térmicos e mecânicos adequados.

Os elementos de liga usuais, como por exemplo, Cu, Mg, Si, Mn, Fe, Zn, Ni, Ti, Cr, Co, Sb, Pb e outros, formam sistemas basicamente binários (Al-Cu, Al-Mg, Al-Si, Al-Mn, etc.), muitos ternários (Al-Cu-Mg, Al-Cu-Si, etc.), e complexos como Al-Cu-Mg-Zn, que originam diversos microconstituintes, como Al_7Cu_2Fe , $NiAl_3$, Mg_2Si , Al_2CuMg ^[19].

As ligas do sistema Al-Si, também consideradas não tratáveis termicamente, são muito mais utilizadas como ligas de fundição (série 4XXX), ou seja, para a fabricação de peças fundidas, como por exemplo, pistões para motores de automóveis e aviões ^[23]. Estas também encontram algumas aplicações como produtos trabalhados, como metais de adição para soldagem (caso da liga 4043), para a fabricação de pistões forjados e, também, em algumas aplicações arquetônicas ^[19, 21].

O amplo uso das ligas Al-Si em aplicações nas quais a qualidade da estrutura resultante da solidificação é de extrema importância (fundição e soldagem), está relacionado com as características que o seu principal elemento de liga, o silício, confere a estas ligas de alumínio. Nestas ligas, o silício é usado em teores acima de 12%, o que aumenta a fluidez do alumínio líquido, promovendo um melhor escoamento através das cavidades do molde de fundição, permitindo, desta maneira, a obtenção de produtos com formatos mais complexos. Altos teores de silício também propiciam a redução da contração durante o resfriamento, reduz a porosidade nas peças fundidas, reduz o coeficiente de expansão térmica e melhora a soldabilidade. Teores de Si maiores que 13% dificultam a usinagem. O silício, quando combinado com o magnésio torna a liga tratável termicamente. O silício deve estar preferencialmente presente sob a forma de cristais arredondados e dispersos na liga de alumínio, o que pode ser obtido pelo tratamento de "modificação", que consiste na adição de um pequeno teor de sódio às ligas Al-Si, alterando a microestrutura da liga, favoravelmente, sob o ponto de vista das propriedades mecânicas, já que a microestrutura angular de placas de silício provocaria concentração de tensões, prejudicando as propriedades mecânicas da mesma ^[19].

O sistema Al-Si, com solubilidade sólida limitada em ambas as extremidades, forma um eutético simples à temperatura de 580 °C para um teor

de 12,5% de silício ^[21], conforme pode ser observado no diagrama de fases apresentado na figura 2.1.

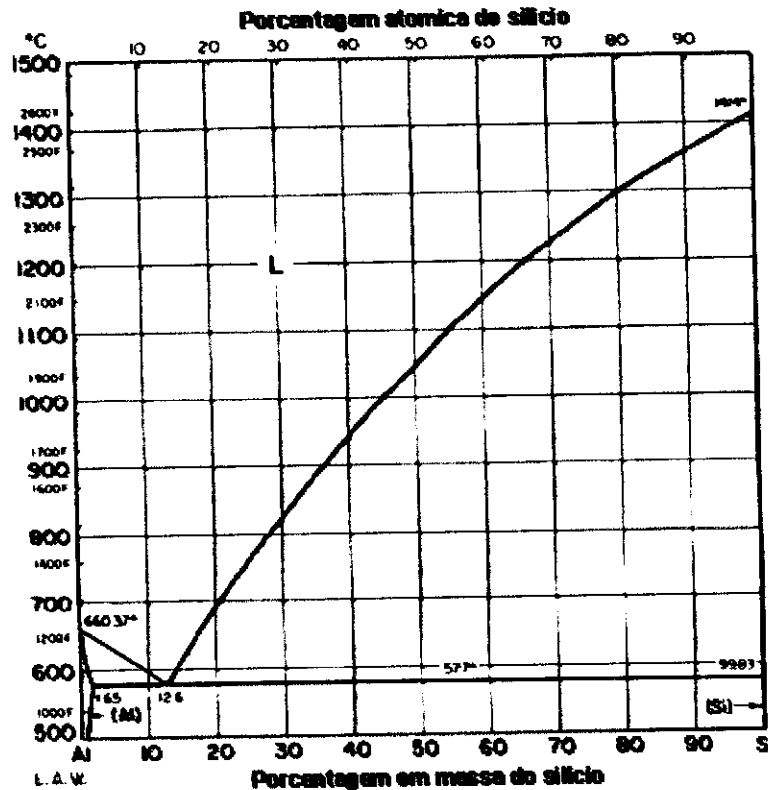


Figura 2.1. Diagrama de fases para ligas Al-Si ^[25].

O ferro, normalmente presente nas ligas de alumínio como impureza, quando presente em teores elevados (acima de 1,5%), pode levar à formação de partículas grosseiras de fase AlFeSi , prejudicando as propriedades mecânicas desses materiais ^[19,21]. Entretanto, em teores mais baixos, o ferro minimiza a tendência da liga Al-Si soldar-se ao molde metálico na fundição em molde permanente (coquilhas e outros tipos) ^[19]. As duas fases ternárias AlFeSi , que podem estar em equilíbrio com o alumínio, são a fase alfa ($\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$) e beta (Al_5FeSi). Outras fases, menos comuns, são a delta (Al_4FeSi), que aparece em ligas de alto teor de silício, e a gama (Al_3FeSi), que se forma em ligas com alto teor de ferro e de silício. A fase alfa aparece, geralmente, sob a forma de “escrita chinesa” ou como partículas arredondadas muito pequenas, sendo mais favoráveis às propriedades mecânicas no último caso. A fase beta surge como plaquetas ou agulhas finas e compridas, sendo, em geral, mais nocivas às

propriedades mecânicas das ligas de alumínio. Estas fases também podem surgir em outros tipos de ligas de alumínio, desde que os teores de ferro e silício não sejam demasiadamente baixos. Como a maioria das ligas comerciais é produzida em condições de não equilíbrio termodinâmico, é freqüente o aparecimento de outras fases como Al_6Fe , Al_3Fe e Al_4FeSi_2 . O tratamento térmico, ao proporcionar a difusão dos átomos, permite modificar a forma dessas partículas, o que inviabiliza sua identificação somente através da morfologia ^[21].

O cobre também pode ser adicionado às ligas Al-Si, dando origem ao subgrupo Al-Si-Cu. Como nas ligas Al-Cu, sua principal virtude é aumentar a resistência mecânica da liga. Sendo assim, o cobre torna as ligas Al-Si-Cu tratáveis termicamente, ou seja, passíveis de endurecimento mediante tratamento térmico de envelhecimento (endurecimento por precipitação). O cobre é adicionado em teores entre 3 e 11%, o que permite que este elemento esteja total ou parcialmente dissolvido no alumínio em temperaturas logo abaixo do ponto de fusão. Do ponto de vista do processo de fundição, favorece a diminuição da contração interna durante o resfriamento e melhora a usinabilidade das peças fundidas. Entretanto, ao contrário do silício, o cobre acarreta fragilidade a quente e menor fluidez, além de reduzir a resistência à corrosão ^[19,21]. A fragilidade a quente é maior no limite de solubilidade sólida, quando a quantidade de eutético na liga é mínima. No sistema Al-Si-Cu não se formam fases ternárias, as fases em equilíbrio são Al_2Cu e silício. Numa liga de alumínio, a presença de um segundo elemento de liga normalmente reduz a solubilidade sólida do primeiro e vice-versa. A solidificação em condições de não equilíbrio, praticamente, não altera as características de cada fase presente na liga ^[21].

O magnésio, ao ser adicionado às ligas Al-Si, torna as mesmas termicamente tratáveis, devido à formação da fase Mg_2Si , que é a responsável pelo endurecimento das ligas Al-Mg-Si (série 6XXX). Entretanto, no caso das ligas Al-Si, o teor de magnésio não pode ser muito elevado a ponto de dificultar a fundição, devido à formação da borra (oxidação excessiva do banho). Por outro lado, o magnésio melhora a resistência à corrosão e a usinabilidade.

O titânio pode ser adicionado em pequenos teores (de 0,05 a 0,20%) como refinador de grão, tendo, como consequência, o aumento da resistência à tração e da ductilidade, reduzindo, porém, a condutividade térmica. O boro é empregado em teores ainda mais baixos (até 0,01%), juntamente com o titânio, com o

objetivo de reforçar o efeito deste, e torná-lo mais duradouro em caso de refusões^[19].

Outros elementos podem ser adicionados de modo complementar para a obtenção de efeitos específicos. É o caso do ferro, manganês, cromo, níquel e zinco. O manganês age como refinador de grão e permite reduzir a contração durante o resfriamento/solidificação, além de proporcionar melhoria na resistência à tração em alta temperatura. Entretanto, seu teor não pode ser muito elevado, já que nesse caso, juntamente com o ferro, leva à formação de partículas grosseiras que causam perda de ductilidade.

O cromo é utilizado como refinador de grão ao ser adicionado juntamente com o titânio, e também é usado para diminuir a incidência de trincas resultantes de tensões e de corrosão sob tensão, além de proporcionar aumento de resistência mecânica em temperaturas elevadas. O níquel permite melhorar a estabilidade dimensional e a resistência mecânica em temperaturas elevadas, sendo, portanto, muito usado na fabricação de pistões para motores. Entretanto, um teor de níquel da ordem de 5% causa elevada contração. Sendo assim, comercialmente utiliza-se o níquel em teores que vão de 0,5 a 3% ^[19].

O zinco, especialmente quando adicionado conjuntamente com o magnésio, resulta em maior resistência ao impacto, alta resistência à tração e ótima ductilidade. Em ligas que contêm cobre, pequenos teores de zinco proporcionam melhor usinabilidade. Contudo, altos teores de zinco promovem inconveniências tais como a fragilidade a quente e elevada contração.

Além das ligas classificadas pela "Aluminum Association" como ligas das séries 1XXX a 7XXX, existem outras ligas de alumínio, cujo principal elemento de liga é diferente dos elementos de liga mais significativos das ligas dessas séries. Entre estas, estão as ligas alumínio-lítio, desenvolvidas por volta de 1980 como possíveis alternativas às ligas da série 7XXX (Al-Zn), e que receberam a numeração da série 8XXX, como, por exemplo, as ligas 8090 e 8091. Outros tipos de liga, cujos principais elementos de liga são outros que não o lítio, não foram ainda numeradas oficialmente pela AA ^[19].

Por volta de 1960 foram introduzidas no mercado as ligas com cerca de 20% de estanho, atualmente bastante difundidas, usadas na fabricação de mancais e buchas, por apresentarem grande resistência à fadiga e boa resistência à corrosão. A microestrutura dessas ligas é basicamente constituída de estanho

praticamente puro entre os grãos de alumínio praticamente puro, o que de certo modo compromete a resistência à tração, o limite de fluência e a ductilidade.

O alumínio fundido tende a apresentar uma distribuição aleatória de orientações cristalográficas, com exceção dos casos em que se formam grãos colunares durante a solidificação. Contudo, durante a laminação a quente ou a frio, rapidamente o caráter aleatório é perdido e passa a apresentar textura. A textura final resultante do processo de deformação depende do tipo da deformação, mudanças na forma do produto e, às vezes, da composição química. Nos processos de conformação de chapas, é desejável que a textura adequada seja a mais alta possível. Na estampagem de chapas e, principalmente, no embutimento, por exemplo, a existência de uma textura inadequada pode levar ao aparecimento de ondulações nas bordas, o chamado "orelhamento" [21].

2.1.2.2 Ligas Al-Si-Cu hipereutéticas

Os eutéticos constituem misturas de duas fases sólidas, facilmente reconhecíveis ao microscópio, apresentando freqüentemente uma estrutura linear (eutético binário). Possuem uma composição química constante, embora não sejam compostos químicos, e solidificam-se ou fundem-se a temperaturas constantes como metais puros. A menor temperatura à qual pode existir algum líquido em equilíbrio no diagrama de fases é chamada temperatura eutética [26].

Numa série de ligas eutetíferas, a liga de composição eutética tem o mais baixo ponto de solidificação ou fusão de todas as ligas do sistema. Geralmente essa liga eutética possui um maior refino estrutural, apresentando, por isso, as melhores propriedades mecânicas da série.

A microestrutura das ligas que possuem composição eutético-binárias depende, principalmente, das proporções relativas das fases na mistura. Quando estão em proporções aproximadamente iguais, os componentes se depositam freqüentemente em camadas alternadas, gerando a estrutura conhecida como lamelar ou perlítica. Se, por outro lado, existe grande preponderância de um dos componentes, a fase menos favorecida pode apresentar-se em partículas idiomorfas ou dendríticas dispersas na matriz da fase preponderante, denominadas de nodular, acicular ou gráfica, dependendo da forma particular da

fase menor. Existe também grande variedade de tipos intermediários de estruturas eutéticas ^[21].

Na realidade, as duas fases nessas estruturas eutéticas apresentam-se mais ou menos misturadas intimamente, mas individualmente homogêneas, isto é, não há possibilidade de zoneamento dentro de cada fase em um eutético binário. Somente apresentam eutéticos em suas estruturas, as ligas cujas composições interceptam a isoterma de reação eutética.

As ligas alumínio-silício (8 a 14% em massa de Si), podem ter suas propriedades melhoradas pelo refino estrutural por super-resfriamento ou sob ação de agentes modificadores. As ligas eutéticas (12,6% em massa de Si, a 577 °C) e as hipereutéticas têm a tendência de formar plaquetas e cristais primários de silício muito grosseiros quando resfriados lentamente na fundição em areia, ou ainda, na fundição de peças grandes em coquilha. O método mais empregado para evitar esses problemas consiste na adição ao banho, antes do vazamento, de uma pequena quantidade de um metal ou mistura de sais alcalinos, terrosos, embrulhados em papel alumínio, para imersão na massa fundida ^[21]. O efeito resultante dos modificadores é baixar a isoterma de reação eutética para 562 °C com deslocamento do eutético para 14 - 14,2% em massa de Si, tornando a liga hipereutética levemente hipoeutética ^[26]. Observa-se, também, uma redução apreciável no tamanho dos cristais de silício e seu arredondamento, o que constitui um refino microestrutural. Esses fatos, com a maior dispersão de silício, provocam um endurecimento estrutural com aumento da resistência à tração e melhor ductilidade.

Os agentes modificadores mais conhecidos são: Na, K, Ca, Cd, Bi, BCl₃, NaF, KF, NaCl, misturas de NaCl e NaF, ou NaF, NaCl e Na₃AlF₆ etc. Desses agentes, os mais usados são o sódio metálico nas fundições sob pressão, a soda cáustica e as misturas de cloreto e fluoreto de sódio, nas fundições em areia ^[24]. O controle do agente modificador deve ser cuidadoso, principalmente com sódio, onde deverá ser rigorosa a verificação dos seguintes fatores: quantidade de sódio, temperatura de adição, tempo decorrido entre a adição e o vazamento e velocidade de resfriamento. As ligas após modificação com sódio devem apresentar, no máximo, teor residual de 0,015 % em massa de sódio. Se a quantidade do agente for insuficiente, ou se a temperatura for muito alta, e se o tempo adição-vazamento for prolongado, haverá apenas um refino parcial com

queda das propriedades. Por outro lado, se as adições de sódio forem excessivas (liga super modificada), haverá favorecimento ao aparecimento de uma nova fase associada às dendritas de alumínio, agora primárias, tornando a liga mais frágil.

O aumento da velocidade de resfriamento também refina a matriz eutética, mas não ocasiona o arredondamento e o refino das plaquetas de silício, como na adição de sódio, contudo não há a possibilidade de super modificação.

Ligas com mais de 14% em massa de silício, devido à diferença de temperatura entre as linhas *liquidus* e *solidus*, apresentam cristais de silício primário grosseiros (massa específica $2,34 \text{ g/cm}^3$) que tendem a apresentar uma separação gravimétrica por flutuação, por serem menos densos que o alumínio (massa específica $2,69 \text{ g/cm}^3$). Para evitar esse inconveniente, é usado o fósforo, promovendo o aparecimento de fosfeto de alumínio, que gera inúmeros núcleos, favorecendo o refino estrutural do silício primário e eutético. A presença de sódio ou de cálcio anula esse efeito refinador do fósforo, desenvolvendo estruturas extremamente grosseiras e heterogêneas.

Por volta de 1980, a produção de pistões de ligas de Al-Si hipereutéticas dominou o mercado de pistões de Al. Atualmente, a liga Al-Si hipereutética padrão para a indústria é a liga A390, contudo seu uso está limitado à temperatura máxima de $232,2 \text{ °C}$ (450 °F) [22].

2.1.3 Processos de conformação de ligas de alumínio

2.1.3.1 Metalurgia convencional

Os processos de conformação mais comuns utilizados para obtenção de peças de alumínio são: fundição, extrusão, laminação, soldagem e rebitagem. Os processos de fundição usualmente adotados são: fundição em areia (verde e estufada), em moldes permanentes ou semipermanentes, e em máquinas sob pressão ("die casting"). Além desses, também são utilizados, em menor escala, os processos de fundição centrífuga, fundição de precisão ("investment" ou cera perdida), moldagem em gesso ("plaster"), e a moldagem em casca ("shell molding"). A escolha do processo a ser utilizado depende de vários fatores, sendo que muitos aspectos do projeto são influenciados pelo método de fundição. Os fatores técnicos são o tamanho e a forma da peça, as características da liga, tais

como as propriedades físicas e mecânicas, a espessura máxima e mínima de cada seção, a complexidade do desenho da peça, as tolerâncias dimensionais e o tipo de acabamento. Os fatores econômicos são o número de peças idênticas a serem produzidas, a possibilidade de repetição de encomendas e os custos relativos de usinagem e acabamento das peças produzidas pelos diferentes processos ^[24].

A dificuldade que as ligas de alumínio apresentam para se libertar dos óxidos e expelir os gases de moldes constituem-se em desvantagens, que exigem cuidados especiais. Sendo assim, é muito importante maximizar a permeabilidade do molde, permitindo o deslocamento do ar e dos outros gases à medida que o metal líquido penetra na cavidade. Outra desvantagem na fundição de ligas de alumínio é sua fragilidade a quente. Como a resistência mecânica das ligas de alumínio durante a solidificação é muito baixa, qualquer obstáculo que signifique maior resistência à contração, resulta no surgimento de trincas. Outra característica importante das ligas de alumínio é a elevada contração de solidificação, que exige que esta seja compensada, pois varia de 0,9 a 1,3% ^[19].

A fundição em coquilha é o processo no qual o vazamento ocorre em um molde permanente, em geral metálico, para peças de 8 a 10 kg. Podem ser utilizados os métodos de vazamento por gravidade ("permanent mold casting") ou por pressão ("die casting"), sendo que neste último utiliza-se uma máquina especial para injetar o metal líquido na cavidade do molde (coquilha). O material mais comumente utilizado para a fabricação de coquilhas é o ferro fundido cinzento. Normalmente utiliza-se um "verniz" para proteger a cavidade da coquilha, sendo que o verniz é uma mistura à base de caolim, silicato de sódio, grafita e água. O verniz é usado porque o líquido lixivia a coquilha. A temperatura de uso da coquilha deve estar entre 150 e 350 °C. A temperatura ideal de vazamento do metal líquido depende da complexidade do formato da peça e é determinada experimentalmente. O uso do molde metálico permanente somente se justifica quando a escala de produção é suficientemente alta, ou seja, um número de peças a fabricar com o mesmo molde igual ou superior a 2.000 peças aproximadamente ^[19,21].

Para a fabricação de ligas de alumínio por fundição, é necessária a utilização das chamadas antiligas como parte da matéria-prima. Antiligas são ligas com elevados teores de determinados elementos que entram na composição

química do produto final. As antiligas são fabricadas por empresas especializadas nesse mercado, com o objetivo único de servirem como matéria-prima para a fabricação da liga final. O uso desse tipo de matéria-prima se justifica pela sua uniformidade de composição e pelo maior rendimento no aproveitamento do elemento de liga na liga final, ou seja, menor perda de elemento de liga na fundição. Adicionando-se o alumínio comercialmente puro, sob a forma de lingotes, como parte da matéria-prima de fundição, dilui-se o teor do elemento de liga. O uso das antiligas é particularmente importante na fundição de ligas que contêm elementos com ponto de fusão bem mais alto do que o alumínio, como é o caso do cobre, do níquel, do manganês, do cobalto e do titânio, entre outros ^[20].

Outro insumo fundamental na fundição de ligas de alumínio é o chamado fluxo protetor, cuja principal função é a proteção contra a oxidação e a ação de eliminação de gases, sendo que ambos os fatores são fundamentais para reduzir a incidência de defeitos nas peças fundidas. As ligas de alumínio, devido à elevada afinidade com o oxigênio e às elevadas temperaturas de fundição, que favorecem a oxidação, possuem elevada propensão à formação de óxidos. As elevadas temperaturas também favorecem a absorção de gases no metal líquido (lei de Sieverts), gases esses provenientes da decomposição do vapor d'água presente na atmosfera ou de hidrocarbonetos resultantes da queima dos gases de combustão. Por esse motivo, é recomendado que temperaturas de vazamento muito superiores a 700 °C sejam evitadas. Além dos fluxos antioxidantes e que eliminam gases do banho metálico, há os fluxos para recuperação de alumínio da camada de banho ou do fluxo de cobertura ^[19].

A usinagem é a operação que se segue à fundição, com o objetivo de eliminar rebarbas e excessos de metal na peça fundida, e também ajustar as dimensões da peça às especificações do produto final. As propriedades mais importantes das ligas de alumínio no que diz respeito às características da usinagem são: densidade, ponto de fusão, módulo de elasticidade, usinabilidade, condutibilidade térmica, coeficiente de dilatação térmica e coeficiente de atrito do alumínio ^[24].

Com uma densidade três vezes menor do que a dos aços e do latão, as ligas de alumínio permitem operações com velocidades bem mais elevadas e com menor desgaste do equipamento. Como os esforços inerciais são menores, é possível realizar mudanças de velocidade e manobras rápidas com menor

vibração do conjunto, o que favorece a obtenção de um bom acabamento superficial. O aproveitamento de material durante a usinagem é três vezes maior no caso do alumínio^[24]. Desta forma, o custo de usinagem por peça de alumínio é sempre inferior ao da usinagem do latão, e em alguns casos, por exemplo, quando a velocidade de corte torna-se essencial, o custo de usinagem do alumínio pode ser inferior ao custo de usinagem do aço.

Atualmente, uma parte significativa das cargas de fundição (material a ser fundido para fabricar as ligas) é constituída por sucata (material reaproveitado). No caso das latas utilizadas como embalagem de bebidas carbonatadas, o índice de reaproveitamento chega próximo a 90% em países como Brasil, Japão e outros. A reciclagem permite reduzir significativamente os custos de fabricação, principalmente no que se refere aos custos de energia, que são drasticamente reduzidos, assim como apresenta impacto muito positivo do ponto de vista ecológico, com redução significativa da contaminação do meio ambiente. Nos últimos anos, os índices de reciclagem de ligas de alumínio têm crescido muito^[21]. A elevação dos índices que mostram o uso da reciclagem depende, fundamentalmente, da organização de uma eficiente estrutura de coleta, classificação, separação e manuseio da sucata. O surgimento da reciclagem na Alemanha data da Primeira Guerra Mundial. Por volta dos anos 50, a reciclagem de alumínio na Europa atingiu um índice de 35%.

Qualquer tipo e forma de componente de alumínio pode ser reaproveitado por fundição e processamento mecânico posterior. Entretanto, as perdas de fusão de sucata atingem cerca de 10% devido à oxidação, que é mais intensa do que no metal primário (lingote: só 1%).

Hoje em dia ainda se fala da indústria de metal secundário, na qual se agrega o reprocessamento dos produtos de alumínio já utilizados^[24]. O metal reaproveitado fundido (secundário) apresentava um conhecido "downcycling" (perda de rendimento) em comparação com o metal produzido a partir de matéria-prima virgem (primário), havendo, por isso, controvérsias quanto à necessidade e conveniência em utilizá-lo. A expressão "downcycling" está, de fato, associada a uma imagem negativa. Esta expressão encontra sentido no seu uso devido à utilização de uma mistura de cerca de 18 materiais plásticos (poliméricos) que existem, ainda hoje, em um automóvel de passeio. Como no "downcycling" de materiais poliméricos, existe ainda maior variedade de materiais devido à

necessidade de descartar produtos de baixo valor agregado, como caixas de flores, etc. Esse lixo é direcionado, principalmente, para vazadouros ou é parcialmente incinerado, sendo que ambas as possibilidades são muito problemáticas ou mesmo, proibidas. Por isso, para cada uso do alumínio reaproveitado por meio de novas refusões, deve-se, ao contrário e com razão, usar o termo reciclagem.

Na Europa e América do Norte e, posteriormente, no Japão, foram promulgadas medidas legais que regulamentam o reaproveitamento de materiais como importantes produtos de consumo no ciclo produtivo de novos produtos. O caso de reaproveitamento mais importante, além das embalagens, é o da indústria automobilística, para a qual, incluindo-se os impostos, com os quais as fábricas têm que se preocupar, cerca de 90% de todos os materiais dos automóveis usados, é levado ao reaproveitamento.

Enquanto a reciclagem de latas de bebidas para a produção de novas chapas para a fabricação de novas latas dá bons resultados, a tarefa de reaproveitamento de componentes de alumínio nos automóveis, com exigência de uma classificação de sucatas quanto ao seu grau de pureza, aguarda uma solução técnica e comercial. Até hoje, os automóveis usados são desmontados em peças com tamanhos de até alguns centímetros. A atual geração de automóveis ainda é dominada pelo aço, ou seja, precisam de uma grande quantidade de componentes de aço para funcionarem. Os vários metais leves e materiais poliméricos ainda possuem uma prioridade baixa. Os componentes dos automóveis feitos com metais não ferrosos podem, entretanto, serem separados por meio de processos gravimétricos, de modo a serem utilizados em reciclagem.

A sucata de alumínio dos automóveis tem um teor de silício relativamente alto (devido aos componentes fundidos). Os teores de magnésio e de outros elementos de liga também sugerem o uso dessa sucata para a fabricação de novas peças fundidas.

Finalmente, constata-se que a facilidade com a qual o alumínio pode ser reciclado, resulta em vantagens econômicas e ecológicas decisivas, de modo que a sucata de alumínio já possui um valor por unidade de massa relativamente elevada, diferentemente da sucata de outros produtos, como os materiais ferrosos. E desde o século XIX, o valor da sucata de alumínio é reconhecido e utilizado, sendo o alumínio considerado, já naquela época, como metal do futuro.

2.1.3.2 Conformação por “spray”

De forma semelhante à produção de pós por atomização, a conformação por “spray” envolve a atomização de uma liga metálica e a deposição de gotículas em um substrato, antes que todas se encontrem no estado sólido, o que permite a obtenção de pré-formados. A figura 2.2 mostra um esquema do processo “Osprey” de conformação por “spray”, desde o banho no forno de indução até a obtenção do pré-formado sobre o substrato. As vantagens metalúrgicas de ligas advindas da conformação por “spray” têm sido extensivamente documentadas na literatura [27,28]. Estas vantagens são devidas à solidificação rápida de gotículas pelo gás de atomização durante a deposição em atmosfera inerte. Em resumo, os produtos semi-acabados são caracterizados por:

- (a) microestrutura livre de macrossegregações;
- (b) estrutura de grãos equiaxiais finos e uniformes;
- (c) precipitados primários e finos;
- (d) baixa contaminação com oxigênio;
- (e) trabalhabilidade à quente melhorada.

Conseqüentemente, a conformação por “spray” produz materiais com propriedades superiores quando comparadas a produtos que normalmente são fundidos ou trabalhados à quente. Em relação aos valores de propriedades mecânicas decorrentes do processo de metalurgia do pó [30-32], a conformação por “spray” pode até duplicá-los. Mais ainda, novas ligas, materiais compósitos de matriz metálica, ligas reativas produzidas *in situ*, materiais para tixoconformação (solidus / liquidus no diagrama de fases), e produtos “clad” [21] são produzidos por esta técnica.

A maior atração da conformação por “spray” é a operação em um único estágio, a partir do metal líquido até o material consolidado. Este estágio único implica em baixos custos de capital (menor número de equipamentos requeridos), baixo custo de operação (baixo consumo de energia e alto rendimento do material) e baixo custeio (estoques menores, menos trabalho e prazos de entrega melhores) [36].

Infelizmente, a operação de estágio único não foi suficiente para garantir o sucesso da conformação por “spray”. Significativos avanços tecnológicos foram necessários, de modo a propiciar uma competição com as rotas convencionais de

fabricação (fundição, forjamento, laminação, refusão etc.), onde a tecnologia é estabelecida e os volumes de produção são grandes. Conseqüentemente, em anos recentes, um esforço importante tem sido dirigido para o melhoramento técnico e para programas de redução de custos. Em particular, está sendo necessário: (a) maximizar a produção das plantas (maiores fusões e tamanhos de pré-formados, maiores taxas de deposição e aumento de produtividade); (b) melhorar a eficiência do processo (menor consumo de gás, maior eficiência da deposição e controle dimensional melhorado); e (c) pesquisar novas ligas específicas para a conformação por "spray" [28,29].

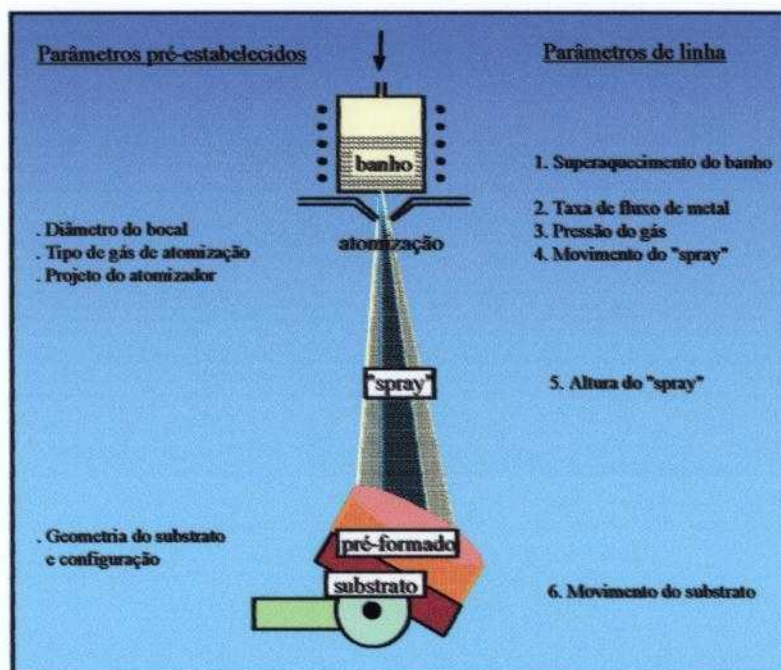


Figura 2.2. Esquema do processo Osprey de conformação por "spray" [36].

O sucesso da técnica da conformação por "spray" depende da obtenção de pré-formados, onde as tolerâncias dimensionais, microestruturais e de rendimento sejam consistentes. Isto requer um entendimento e controle de vários parâmetros, como: superaquecimento do banho, fluxo do metal, pressão do gás, movimento do bocal de "spray", distância do bocal ao substrato. Outras variáveis como o diâmetro do tubo de filete, tipo de gás de atomização, tipo do atomizador, tipo de substrato e razão metal / gás, também são importantes [36].

A figura 2.3 apresenta uma fotografia da planta OSPREY existente no IPEN.

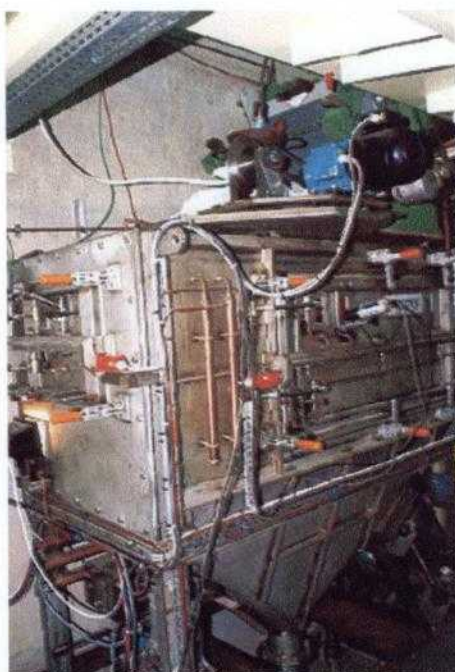


Figura 2.3. Fotografia da planta Osprey instalada no IPEN.

2.2 Resistência à corrosão de ligas de alumínio

2.2.1 Introdução

Estudos para determinar a resistência à corrosão de ligas Al-Si hipereutéticas conformadas por "spray", utilizadas pela indústria automotiva como matéria-prima para a fabricação de camisas de cilindro, em meio combustível, não são freqüentes na literatura. Devido à grande exigência do mercado para produtos com alta eficiência, durabilidade, desempenho e baixo custo, o conhecimento sobre o comportamento destas ligas em eletrólitos corrosivos aos quais estes materiais podem ser expostos eventualmente é de grande importância ^[37].

Existem várias ligas de Al-Si hipereutéticas em uso comercial que diferem tanto na quantidade de Si na matriz, como nos tipos de elementos de liga, formando fases intermetálicas que se espalham pelo material, podendo contribuir para a melhoria ou não do produto final.

A influência de impurezas no alumínio ^[38], bem como as transformações de fase por processos de corrosão a altas temperaturas ^[39] são estudos que ajudam a compreender o comportamento das ligas de alumínio.

Estudos de sistemas de proteção para partes automotivas fabricadas em alumínio têm uma importância fundamental, uma vez que no motor as condições de pressão e temperatura podem variar muito num curto espaço de tempo ^[40], podendo haver colapso de peças que vem a causar danos irreversíveis ao motor ou, até mesmo, perigo de vida aos ocupantes do veículo.

Sabendo-se que os fenômenos de corrosão em meio aquoso são reações eletroquímicas ^[41-43], técnicas eletroquímicas auxiliam no entendimento do comportamento do metal exposto a eletrólitos que simulem condições específicas.

2.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica não destrutiva que consiste na aplicação de uma pequena perturbação em um estado estacionário, para estudo do relaxamento do sistema quando este atinge novamente o estado estacionário.

O método de medidas de impedância é freqüentemente usado em muitos campos da eletroquímica, por exemplo, cinética de eletrodos, estudo da dupla camada elétrica, baterias, corrosão eletroquímica no estado sólido, e bioeletroquímica (especialmente em membranas). Este é um dos métodos de resposta linear que consiste numa perturbação de corrente ou potencial senoidal, obtendo-se a resposta em termos de uma expansão de Taylor ^[44].

Geralmente, dois modos de execução do método podem ser distintos ^[45]:

(1) Medida da impedância em função da freqüência de uma perturbação senoidal de pequena amplitude, super imposta ao potencial no qual pretende-se obter o comportamento eletroquímico. O espectro de impedância pode ser medido em diferentes valores de potencial. Este método é chamado "espectroscopia de impedância eletroquímica", menos comumente chamado de "impedância voltamétrica".

(2) Superposição de um potencial senoidal de freqüência única numa varredura, e medida da resposta da corrente senoidal como uma função do potencial direto. Esta técnica é chamada "polarografia de corrente alternada", ou como é menos conhecida "voltametria de corrente alternada". Neste caso, é obtida essencialmente, a recíproca da impedância, denominada admitância.

Ainda sobre a técnica de impedância, existem as técnicas de relaxação de resposta linear: as técnicas de pulso galvanostático e potenciostático. A matemática destes métodos é mais facilmente tratada por meio das transformadas de Laplace, o que tem levado a uma definição de impedância operacional como o quociente do potencial da transformada de Laplace pela corrente da transformada de Laplace. Em termos deste conceito, a metodologia tomou-se similar ou idêntica à impedância complexa obtida no caso de perturbação de onda senoidal. A vantagem é a rejeição instrumental de contribuição de ordem maior e ruído e a habilidade de melhorar a precisão para o sinal médio ^[45].

Outras técnicas são relatadas na literatura, tais como os métodos de resposta de segunda ordem, geralmente polarografia de corrente alternada de segundos harmônicos, espectroscopia de impedância harmônica, retificação farádica e voltametria de desmodulação. A informação obtida por estes métodos é baseada na não linearidade da corrente-tensão característica, e é altamente complementar à informação de primeira ordem ^[45].

Devido à variedade de aplicações e desempenho, há a barreira de diferentes escolas, e há, atualmente, uma necessidade séria de uniformização de literatura concernente a ambas: terminologia e nomenclatura, usadas para caracterizar impedâncias dos sistemas eletroquímicos. Também há algumas controvérsias sobre o significado, ou melhor, o sentido físico dos chamados circuitos equivalentes ^[45].

O poder da técnica de EIE está no fato de que é essencialmente uma técnica de estado estacionário capaz de acessar fenômenos de relaxação, cujo tempo de relaxação varia em muitas ordens de magnitude. O caráter de estado estacionário permite o uso do sinal proporcionalmente dentro de um experimento simples, para ganhar o desejado nível de precisão, e uma gama enorme de frequências (10^6 a 10^{-4} Hz) que é avaliada usando analisadores de função de transferência, permitindo a investigação de uma faixa grande de processos interfaciais ^[46].

Estes fatores, geralmente, ultrapassam o equivalente em característica de desempenho para o tempo de domínio das técnicas experimentais, mesmo que EIE tenha se desenvolvido rapidamente como um dos principais métodos de investigação dos mecanismos de reação interfacial ^[46].

A principal dificuldade do método é a tendência de muitos pesquisadores em analisar seus dados em termos de circuitos elétricos equivalentes simples, e por isso, tendem a ignorar o grande poder da técnica de EIE para derivação da informação mecanicista da cinética dos processos que ocorrem em uma interface no momento em que está corroendo ^[46].

Quanto à aplicação da técnica de EIE para a caracterização da resistência à corrosão de ligas hipereutéticas Al-Si, não se tem conhecimento de trabalhos publicados, a não ser os realizados pelo grupo de trabalho onde se desenvolveu esta pesquisa ^[37,47-60].

2.2.2.1 Circuitos elétricos equivalentes

Para utilização da EIE como técnica quantitativa, alguns pesquisadores recorrem ao ajuste dos espectros com base em um modelo de circuito elétrico, sendo que o modelo mais simples sugerido para o comportamento da dupla camada elétrica utilizado é exibido na figura 2.4. A literatura disponível mostra-se rica em informações sobre modelos de circuitos elétricos propostos e o significado físico de cada elemento elétrico ^[61].



Figura 2.4. Circuito elétrico equivalente para a dupla camada elétrica, onde R_{sol} (resistência da solução ou do eletrólito entre eletrodo de referência e de trabalho), $R_1 = R_p$ (resistência de polarização) e $C_1 =$ constante (capacitância da dupla camada elétrica).

Os modelos de circuitos equivalentes podem conter uma ampla variedade de elementos de circuito. Alguns elementos são análogos a componentes elétricos, tais como resistores e capacitores, e outros não têm equivalência elétrica e são definidos por suas funções matemáticas ^[61].

Além do resistor, capacitor e indutor, podem ser selecionados elementos como "elemento de fase constante" (CPE), que é definido por dois valores: CPE-T e CPE-P. Se a CPE-P é igual a 1, a equação é idêntica a de um capacitor. Se a CPE-P é igual a 0,5, uma linha de 45° é produzida no gráfico do plano complexo.

Quando uma CPE é colocada em paralelo a um resistor, um semicírculo achatado é produzido ^[61,62].

Freqüentemente, uma CPE é usada em um modelo no lugar de um capacitor para compensar a não homogeneidade do sistema. Por exemplo: uma estimativa de superfície porosa pode causar o surgimento de uma dupla camada capacitiva, como um elemento de fase constante do tipo CPE-P com valor entre 0,9 e 1 ^[62]. Quando um capacitor tem ângulo de fase constante e igual a 90° , é denominado elemento de fase constante.

Segundo Macdonald ^[46], os circuitos equivalentes têm sido usados extensivamente para representar interfaces em corrosão porque as funções de impedância, freqüentemente, demonstram muitos dos fatores exibidos por circuitos elétricos passivos. Entretanto, as interfaces eletroquímicas são ativas, isto é, elas geram sinal independente do de entrada, tanto mais sendo passivas, e os processos elementares que são responsáveis pela transferência de carga na natureza são mais químicos do que físicos.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados neste estudo foram quatro ligas hipereutéticas Al-Si-Cu, sendo três obtidas pelo método de conformação por "spray" e uma por metalurgia convencional. Uma das ligas estudadas e obtidas por conformação por "spray" foi produzida em laboratório, na empresa OSPREY - RU, enquanto as demais, foram retiradas de camisas de cilindro, em uso comercial. A liga fabricada em laboratório experimental foi denominada liga 1. A liga denominada liga 2, também conformada por "spray", foi retirada de uma camisa de cilindro de um veículo automotor da Hyundai, e recebeu como tratamento superficial o brunimento. As ligas denominadas 3 e 4 foram retiradas de camisas de cilindro do Mercedes Classe A; a primeira do modelo A190 (último modelo no mercado), e a última do modelo A160 (primeiro modelo no mercado); ambos não são mais comercializados no Brasil. A liga 3 foi produzida por conformação por "spray" e a liga 4, por metalurgia convencional. O tratamento superficial das camisas de cilindro do Mercedes Classe A foi ataque químico, no qual se dissolve a matriz de alumínio, deixando as partículas de silício primário em relevo.

A Figura 3.1 (a) e (b) apresenta, respectivamente, o material produzido em laboratório experimental (liga 1), e uma das camisas de cilindro comerciais usadas neste estudo (liga 3).

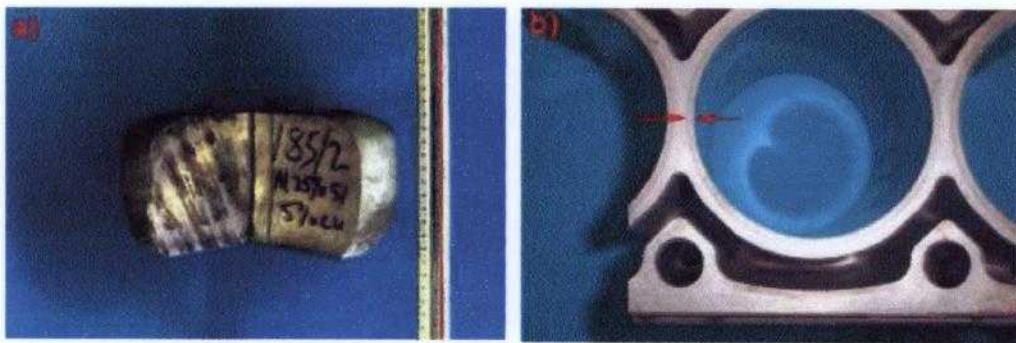


Figura 3.1. (a) Aspecto do tarugo produzido por conformação por "spray" em laboratório experimental (liga 1); e (b) Macrografia da camisa de cilindro do Mercedes Classe A, modelo A190 (liga 3). As setas em vermelho indicam a espessura da camisa de cilindro.

A composição química das quatro ligas usadas foi obtida por espectrofotometria de absorção atômica e gravimetria (para determinação do teor de Si), e é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Composição química (% em massa) obtida por espectrofotometria de absorção atômica e gravimetria (Si) para as quatro ligas hipereutéticas de Al-Si-Cu usadas neste trabalho.

Material	Al	Si	Mg	Ni	Cu	Fe
Liga 1	balanço	26,64	0,02	0,006	5,20	0,19
Liga 2	balanço	23,19	1,00	0,960	2,70	0,19
Liga 3 ^[63]	balanço	20,76	1,10	0,010	4,00	0,21
Liga 4 ^[64]	balanço	16,13	0,64	0,040	5,00	0,49

Todas as ligas foram cortadas em amostras retiradas no sentido longitudinal e/ou transversal, com áreas superficiais em torno de 0,04 cm² a 0,1 cm², embutidas em resina de cura a frio ou em baquelite, e preparadas por lixamento seguido por polimento com pasta de diamante até acabamento de 1 µm para caracterização microestrutural, em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura, e também para serem submetidas a ensaios de corrosão. Para estes ensaios, as ligas, além de embutidas em resina a frio, também foram conectadas a um fio de cobre para o contato elétrico (eletrodo de trabalho).

Da liga 1 foram retiradas barras no sentido da deposição do "spray" com cerca de 6 x 6 x 35 mm³, para laminação a frio e a quente. A laminação, tanto a frio como a quente, foi realizada num laminador de ourives, com passe de laminação de 0,246 mm. Para a laminação a quente utilizou-se um forno tipo mufla, com a temperatura oscilando na faixa de 465 °C a 497 °C, controlado por termopar. Após cada redução, a barra voltava para o forno e lá ficava encharcando por 40 min. Após atingir as dimensões desejadas, a barra foi solubilizada por uma hora à temperatura em torno de 465 - 497 °C, para alívio das tensões causadas pela laminação. As dimensões finais foram: 1,5 x 8,8 x 122 mm³, ou seja, 1.662 mm³, o que proporcionou uma redução de área de seção transversal de praticamente 63%. Em ambas as laminações, a frio e a quente, o material trincou. Na laminação a frio, o material não resistiu e trincou logo nos primeiros passes do laminador (Figura 3.3). A textura das amostras laminadas foi avaliada.

A liga 1 foi laminada com a intenção de diminuir a porosidade natural advinda do processo de conformação por "spray", uma vez que quando esta liga passou por lixamento e polimento, antes da laminação, observou-se cavidades que a princípio acreditou-se serem pites.



Figura 3.2. Macrografia da liga 1 como recebida (a), e após laminação a quente com dois passes por vez no laminador de ourives (b) e (c), com um passe de cada vez.



Figura 3.3. Macrografia da liga 1 como recebida (a), e após laminação a frio (b).

3.2 Métodos experimentais

Todas as ligas foram caracterizadas microestruturalmente por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Todas as ligas foram ensaiadas quanto a microdureza. Análises superficiais de rugosidade foram realizadas nas ligas 2, 3 e 4, nas superfícies internas das camisas de cilindro.

3.2.1 Caracterização mecânica

Para caracterizar mecanicamente as ligas de Al-Si-Cu hipereutéticas deste estudo, foram realizados ensaios macroscópicos e microscópicos. Como ensaio microscópico foram feitas medidas de microdureza Vickers (HV), e como ensaio macroscópico foram feitas análises de rugosidade. Tanto os resultados de microdureza como os de rugosidade foram comparados com os valores da patente do Mercedes Classe A (ligas 3 e 4) [63, 64].

3.2.1.1 Medidas de microdureza

As medidas de microdureza foram realizadas no laboratório de ensaios mecânicos do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP2). O ensaio de microdureza mede a capacidade de um material resistir a deformações plásticas e à ruptura, com a vantagem de não serem caros, nem destrutivos.

A dureza é a resistência que um metal oferece à penetração de um corpo mais duro sob uma determinada carga. Na microdureza Vickers é usada uma pirâmide de diamante com ângulo de diedro de 136° que é comprimida, com uma força arbitrária F , contra a superfície do material. Calcula-se a área "S" da superfície impressa pela medição das suas diagonais e a microdureza Vickers é dada por F/S . Existe uma proporcionalidade entre a força e a área e, portanto, o resultado não depende da força, o que é muito conveniente para medições em chapas finas, camadas finas e outros.

3.2.1.2 Medidas de rugosidade

As medidas de rugosidade obtidas neste estudo foram realizadas na indústria Mahle, utilizando um perfilômetro, onde se mediu a rugosidade das 3 ligas (2, 3 e 4), na área trabalhada (área de passagem dos pistões), e na área não trabalhada (área sem contato dos pistões), conforme observação visual. Estas medidas também foram realizadas em dois sentidos: longitudinal e transversal. Não foram realizadas medidas de rugosidade na liga 1 uma vez que esta liga apresenta-se na forma de tarugo.

A superfície dos componentes mecânicos deve estar adequada ao tipo de função que estes exercerão após sua confecção. Por esse motivo, a importância do estudo do acabamento superficial aumenta à medida que crescem as exigências do projeto. As camisas de cilindro requerem um cuidado especial em razão de serem utilizadas na região da câmara de combustão, onde ficarão expostas a condições extremas de temperatura e pressão, impossíveis de serem medidas e mantidas constantes.

As superfícies, por mais perfeitas que sejam, apresentam irregularidades, e essas irregularidades compreendem dois grupos de erros: erros macrogeométricos e erros microgeométricos. Os erros microgeométricos são os conhecidos como rugosidade. Portanto, a rugosidade é o conjunto de irregularidades, isto é, pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície, e pode ser avaliada por meio de um rugosímetro.

A rugosidade desempenha um papel importante no comportamento dos componentes mecânicos. Ela influi na:

- qualidade do deslizamento;
- resistência ao desgaste;
- possibilidade de ajuste do acoplamento forçado;
- resistência oferecida pela superfície ao escoamento de fluidos e lubrificantes;
- qualidade de aderência que a estrutura oferece às camadas protetoras;
- resistência à corrosão e à fadiga;
- vedação;
- aparência.

A grandeza, a orientação e o grau de irregularidade da rugosidade podem indicar suas causas que, entre outras, são:

- imperfeições nos mecanismos nas máquinas-ferramenta;
- vibrações no sistema peça-ferramenta;
- o desgaste das ferramentas;
- o próprio método de conformação da peça.

Sob o ponto de vista funcional, a rugosidade tem uma importância estritamente relacionada com a aplicação do produto. Ela pode influenciar nas propriedades óticas, mecânicas, elétricas e magnéticas. Entretanto, não existe ainda uma teoria generalizada que explique a influência da rugosidade superficial sobre os fenômenos físicos.

Os parâmetros mais utilizados para medidas de camisas de cilindro são ^[65]:

R_a : desvio médio aritmético: é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média no comprimento da medição. Uma das vantagens deste parâmetro é o fato de ser o mais utilizado em todo o mundo, e também para a maioria das superfícies o valor da rugosidade neste parâmetro está de acordo com a curva de Gauss que caracteriza a distribuição de amplitude. Uma das desvantagens é que este valor representa a média da rugosidade, por isso, se um pico ou vale não típico aparecer na superfície, o valor da média não sofrerá grande alteração, ocultando tal defeito.

R_z : profundidade média de rugosidade: é a média aritmética das profundidades isoladas de rugosidade, ou a média dos 5 valores de rugosidade parciais, que é a soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média, existentes dentro de um percurso de amostragem. Este parâmetro pode ser usado nos casos em que pontos isolados não influenciam na função da peça a ser controlada. A grande vantagem é que informa sobre a destruição média da superfície vertical. Em perfis periódicos define bem a superfície. A grande desvantagem concentra-se em aplicações onde não é aconselhável a consideração parcial dos pontos isolados. Assim como $R_{máx}$, não possibilita informação alguma sobre a forma do perfil.

$R_{máx}$: é o maior valor das profundidades parciais que se apresenta no percurso de medição. A avaliação deste parâmetro está associada à determinação de R_z . Este parâmetro é empregado nas superfícies de vedação, assentos de anéis de vedação, superfícies dinamicamente carregadas, tampões

em geral, parafusos altamente carregados, e superfícies de deslizamento onde o perfil efetivo é periódico. A grande vantagem deste parâmetro é que informa sobre a máxima deteriorização da superfície vertical da peça. A grande desvantagem é que pode dar uma imagem errônea da superfície, pois avalia erros que muitas vezes não representam a superfície como um todo e, individualmente, não apresenta informações suficientes a respeito da superfície, ou seja, não informa sobre a forma da superfície.

R_q : é o desvio médio quadrático do perfil, ou seja, é a raiz quadrada da média aritmética do quadrados do perfil a partir da linha média, dentro do percurso de medição. Este parâmetro é utilizado em superfícies onde o acabamento apresenta risco de usinagem bem orientados, e onde R_a apresenta pouca resolução. A grande vantagem deste parâmetro é que é cerca de 11% maior que R_a , e também quando é importante a detecção de picos e vales na superfície, e quando estes picos e vales estão ao acaso. Este parâmetro é pouco utilizado, é mais difícil de obtê-lo graficamente do R_a , mas como R_a , também não define a forma das irregularidades, e deve, normalmente, vir acompanhado de outros parâmetros, como $R_{máx}$.

Segundo comunicação pessoal com a Eng^a. Samantha Uehara da empresa Mahle Metal Leve S/A, os parâmetros de rugosidade são regidos por normas específicas de cada país.

Neste projeto foram medidos R_a , R_z e $R_{máx}$, para possibilitar uma comparação com os parâmetros medidos nas duas patentes da DaimlerChrysler^[63, 64].

A caracterização de camisas de cilindro quanto à superfície onde passam os pistões é de suma importância para o desempenho dos motores. Há inúmeros trabalhos na literatura que procuram não só determinar as melhores camisas de cilindro, como também os melhores meios de avaliá-las ^[63-66]. A indústria automotiva aceita atualmente o R_q como sendo o melhor parâmetro para medir a rugosidade. O R_q indica qual perfil proporciona a melhor retenção do óleo lubrificante da camisa, com conseqüente melhora no desempenho da mesma e, portanto, de todo o motor.

3.2.2 Caracterização microestrutural

Amostras das quatro ligas utilizadas neste estudo foram observadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), após preparação metalográfica.

O alumínio e algumas de suas ligas podem ser incluídos entre os materiais mais difíceis de preparação para observação microscópica. Isto se deve à baixa dureza e tenacidade do alumínio, que o torna susceptível à deformação durante a preparação metalográfica.

Neste estudo, porém, tem-se ainda uma complicação adicional, qual seja, a presença da fase rica em silício (silício primário), que não deforma, numa matriz de alumínio, altamente deformável.

A preparação da superfície das ligas para observação microscópica foi realizada por lixamento manual, utilizando-se de lixas de carvão de silício de granulometria na seqüência 400, 600, 1.000, 1.500 e 2.000, e seguido por polimento final utilizando-se pasta de diamante na seqüência 6 μm e 1 μm e sílica coloidal especial para alumínio, com tamanho médio de partícula de 0,25 μm , por 15 minutos e, em alguns casos, por quatro horas.

3.2.2.1 Medidas do tamanho de grão e fase de silício primário

Os grãos e a fase de silício primário foram observados por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a observação dos grãos, foi necessária uma preparação metalográfica mais cuidadosa das amostras do que aquela feita para delinear a fase primária do silício. Esta preparação foi realizada no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, seguindo a seguinte rotina:

- as amostras foram embutidas em baquelite, preparadas com sistema de disco magnético, que consistiu em lixamento grosseiro com lixa de SiC de granulometria 400;
- lixamento fino em disco magnético com solução diamantada de 9 μm ;
- etapa de polimento com pasta de diamante de 3 μm , e polimento final

com sílica coloidal de 0,25 μm .

Os grãos foram observados após ataque químico com HF (50 mL de álcool etílico P.A. e 2,5% em volume de HF) por imersão durante 180 s. As micrografias foram obtidas por MO e MEV.

Para observação da fase de silício primário utilizou-se outra solução de ataque: solução contendo 60 mL de água deionizada, 10 g de NaOH e 5 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, por 10 segundos. Esta solução dissolve a camada de alumínio da superfície e expõe o silício primário em relevo.

3.2.2.2 Análise por difração de raios X

Para análise por difração de raios X, utilizou-se o difratômetro existente no laboratório de difração de raios X do IPEN, com potência de 40 kV / 20 mA.

Os difratogramas de raios X de amostras de todas as ligas estudadas foram obtidos pelo método do pó, utilizando-se tubo de Cu, mas sem que as amostras fossem pulverizadas. Estes difratogramas foram analisados com as fichas do sistema JCPDS, com o objetivo de verificar diferenças significativas entre os materiais estudados, e, principalmente, para comparar aqueles produzidos por conformação por "spray" com aquele produzido por metalurgia convencional.

Com o mesmo objetivo, analisaram-se as ligas quanto à textura cristalográfica; para saber se nas ligas já utilizadas como camisa de cilindro a textura natural do alumínio era mantida, mesmo com a grande quantidade de silício e, na liga 1, avaliar o comportamento natural da textura no material conformado por "spray", sem qualquer processamento mecânico industrial, e após laminação a quente e a frio.

A avaliação da textura das ligas por figuras de pólos foi feita em outro difratômetro, também do Laboratório de Difração de Raios X do IPEN, com tubo de Cu, e também foi realizada num difratômetro, com potência 45 kV/40 mA e com tubo de Cu, no Laboratório de Difração de Raios X de Rolla, Missouri, nos Estados Unidos.

As figuras de pólos, representadas na forma de curva de níveis (isolinhas), mostram a variação da intensidade difratada pelo plano cristalográfico em relação a um sistema de eixos que tem relação com a amostra. A localização dos pólos

do plano medido e as simetrias entre os quadrantes da figura de pólos são conhecidas para determinados materiais, em função do tipo de processamento ao qual foi submetido.

A análise das figuras de pólos consiste em se determinar quais são os planos cristalográficos predominantes paralelos à superfície da amostra, e as respectivas direções cristalográficas paralelas à direção de laminação (DL), em função da posição dos pólos da reflexão medida.

A determinação da orientação cristalográfica dos pólos é feita medindo-se o ângulo entre o pólo (maior densidade de planos da reflexão medida) e o centro da projeção (direção normal - DN), e entre o pólo e a direção de laminação (DL), utilizando-se uma projeção estereográfica. Determina-se o plano perpendicular à direção normal (DN) e à direção de laminação (DL). Os planos perpendiculares à direção normal (DN) são representados com $\{hkl\}$ e os planos perpendiculares à direção de laminação (DL) são representados por $\langle uvw \rangle$. Os índices de textura são dados na forma $\{hkl\}\langle uvw \rangle$, na notação de Bunge ^[71]. No sistema cúbico, o cálculo é feito por produto escalar entre os vetores.

A orientação cristalográfica do alumínio é conhecida e dada por: alumínio S $\{123\}\langle 634 \rangle$ e alumínio/latão B/S $\{681\}\langle 112 \rangle$ ^[72].

Após a construção das figuras de pólos, utilizando-se um programa desenvolvido em 1991 pelo Dr. Nelson Batista de Lima para o Laboratório de Difração de Raios X do IPEN, obteve-se a função de distribuição de orientações (FDO), que nada mais é que uma função que descreve as densidades de orientações de grãos presentes num volume considerado. É uma análise quantitativa obtida somente por métodos matemáticos, utilizando o método de expansão em série, usando esféricos harmônicos generalizados, propostos por Bunge ^[71].

O programa fornece, além das FDOs, o índice de textura "J" que representa a intensidade integrada de $f(g)$ no espaço de Euler, que é a função distribuição de orientações (FDO). Para amostras sem textura, $f(g) = 1$, portanto $J = 1$, ou seja, para o monocristal $J \rightarrow \infty$. Com os ângulos de Euler fornecidos pelo programa, é possível obter os gráficos de fibras. Fibra pode ser considerada como a evolução da orientação cristalográfica, onde se observa a variação do plano ou da direção cristalográfica. A Figura 3.4 mostra a representação gráfica dos ângulos de Euler em uma FDO.

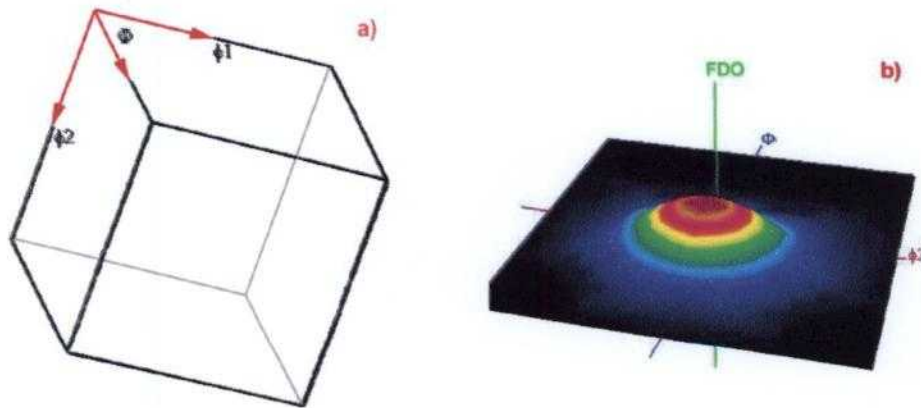


Figura 3.4. Representação gráfica dos ângulos de Euler para as funções de distribuição de orientações. (a) cubo e (b) superfície.

Consultando-se os ábacos ^[71] existentes na literatura para vários φ_2 , obtém-se a direção cristalográfica dos grãos do material. Caso a orientação cristalográfica não esteja calculada no ábaco, obtém-se a relação entre os ângulos de Euler e a orientação por índices de Miller $(h, k, l) \langle u, v, w \rangle$, dada pelas equações que se seguem:

$$h = n \sin \Phi \sin \varphi_2$$

$$k = n \sin \Phi \cos \varphi_2$$

$$l = n \cos \Phi$$

$$u = n' (\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi)$$

$$v = n' (-\cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi)$$

$$w = n' \sin \varphi_1 \sin \Phi$$

O tratamento matemático que gerou estas equações encontra-se no livro escrito por Bunge ^[71].

A Figura 3.5 mostra um exemplo de um ábaco para $\varphi_2 = 0^\circ$.

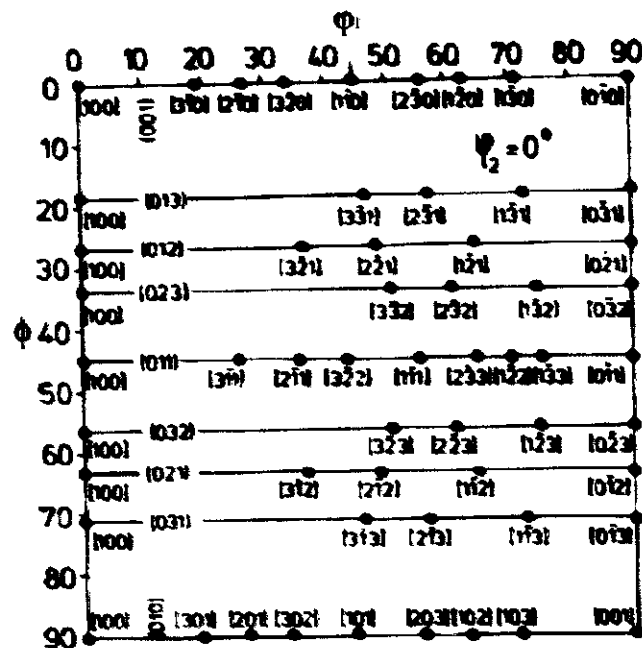


Figura 3.5. Ábaco de $\phi_2 = 0^\circ$ para interpretar FDO's [71].

No caso específico deste estudo, não foi possível localizar algumas fibras no ábaco, sendo necessário o cálculo dos ângulos de Euler para, enfim, obter-se a orientação cristalográfica das ligas estudadas.

A avaliação da textura da liga 1 foi realizada com amostras cortadas do tarugo como recebido (tarugo cortado no sentido de deposição do "spray"), e também laminado a frio e a quente.

3.2.2.3 Análise por difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Amostras de todas as ligas estudadas foram preparadas para análise pela técnica de EBSD no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Philips – mod. XL-30, com um detector de EBSD da TSL.

A preparação de amostras é fundamental para utilização da técnica de EBSD, e exige tempo e paciência, principalmente em ligas de alumínio. Amostras das quatro ligas foram preparadas de duas maneiras diferentes, como já descrito em item anterior, e apenas da maneira como foi preparada para obtenção de

grãos é que foi possível observar alguns padrões de imagem.

O objetivo maior da utilização desta técnica é a rapidez com que se obtém os resultados, que é visual, e quando não se necessita de nada muito minucioso, uma simples comparação visual de todas as ligas já fornece grandes informações.

A técnica de EBSD é representada mais comumente por figuras de pólos inversas e FDO (seção φ_2 constante = 45°). As orientações cristalográficas são determinadas por padrões de Kikuchi formados por difração de elétrons retro-espalhados. Esta técnica consiste na captura automática e análise de padrões de Kikuchi, revelando a textura ou orientação cristalográfica de cada material. Nessa técnica, a preparação das amostras é fundamental, e qualquer deformação na superfície, por menor que seja, prejudica a obtenção do padrão, cuja formação ocorre quando o feixe de elétrons do aparelho interage com os átomos da amostra e sofre espalhamento elástico e incoerente; estes são novamente espalhados, mas desta vez, coerentemente, satisfazendo a lei de Bragg para um conjunto de planos.

Para obtenção dos padrões de Kikuchi, a amostra é inclinada num ângulo entre 50° e 80° em relação ao feixe incidente. Um feixe estacionário de elétrons é focalizado sobre o grão de interesse e uma tela fosforescente transmissora é colocada de forma adjacente à amostra, com a superfície da tela paralela ao feixe de elétrons. Um tubo de silício intensificado (TSI) ou câmara dispositiva de carga acoplada (CDCA), montada fora da câmara do MEV, captura o padrão de difração (linha ou padrão de Kikuchi) por intermédio de uma janela de fibra ótica, o qual é digitalizado e armazenado em um computador. A imagem do padrão de difração é corrigida para radiação de fundo e é eletronicamente intensificada.

A qualidade da imagem é determinada pelo índice de qualidade da imagem (IQ), que depende da tensão de aceleração, corrente do filamento e diâmetro do feixe, características do microscópio. Depende também da preparação da amostra, da calibração do processador, do sinal captado pela câmera de vídeo, de características físicas da amostra, da orientação do cristal e dos defeitos na superfície analisada.

A avaliação da exatidão na indexação do padrão é dada pelo índice de confiabilidade (CI), que é função do número de bandas identificadas na imagem, limitado pelo número máximo de bandas determinado pelo operador. Segundo Serna ^[68], os algoritmos mais comuns utilizados para o cálculo do índice de

confiabilidade utilizam um sistema de votos, onde cada uma das possíveis orientações recebe um determinado número de votos em função do número de tripletos identificados. Duas soluções serão consideradas iguais com ângulo de desorientação entre elas, menor que 5° . Como o valor de confiabilidade depende de fatores físicos da amostra e também de parâmetros matemáticos e calibração do centro do padrão, estes índices devem ser estabelecidos para cada amostra individualmente.

A Figura 3.6 apresenta um exemplo do mapa típico de código de cores para uma figura de pólo invertida, no caso, para o alumínio na direção [001].

Mapa típico de código de cores: FPI[001]

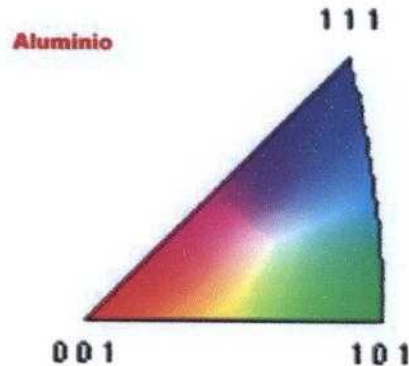


Figura 3.6. Espectro de cores para uma figura de pólo invertida (FPI), na direção [001] para o alumínio.

3.2.3 Ensaio de resistência à corrosão

Segundo Corseuil *et al.* [73], a gasolina comercializada na maioria dos estados brasileiros é uma mistura de 76% de gasolina e 24% de etanol. Vários são os estudos para avaliar o impacto dessa mistura com relação à poluição atmosférica. Isso para não dizer que os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos denominados BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), que são constituintes da gasolina mais solúveis e com maior potencial de migração na água subterrânea. Dentre eles, o benzeno é o mais perigoso e o mais solúvel em água, e são considerados perigosos por serem depressantes do sistema nervoso central. A nível mundial e de Brasil, o armazenamento de combustível passou a ser uma preocupação constante e que

começa a ser discutida. Na pesquisa realizada por Powers *et al.* [74], a China em 2020 poderá superar os Estados Unidos na emissão de dióxido de carbono de combustível.

O desenvolvimento de novos materiais que proporcionem melhor rendimento e diminuição de poluentes a serem jogados na atmosfera por meio da combustão também é motivo de preocupação e de estudos intensivos. A mudança que deve ocorrer na mistura do combustível também deve estar ligada ao avanço metalúrgico, na obtenção de ligas cada vez mais adequadas às funções na câmara de combustão, e no veículo como um todo, o que acarretará uma necessidade cada vez menor de elementos poluentes para um melhor rendimento do veículo.

A resistência à corrosão das ligas estudadas neste projeto foi avaliada em meio de condensado sintético automotivo (CSA), formulado a partir de análises químicas do condensado de gases obtido de escapamentos de automóveis na Europa, cuja composição foi fornecida pela ACESITA [75], tabela 3.2. Esta solução é ácida com pH 3,3 e condutividade de 4 mS. Os ensaios foram realizados em CSA naturalmente aerado, à temperatura controlada em (20 ± 2) °C, em dois valores de pH, 3,3 e 11. O pH da solução alcalina (pH=11) foi ajustado pela adição de hidróxido de potássio ao meio.

Tabela 3.2. Composição química do condensado sintético automotivo [75].

Composto químico	Quantidade
Nitrato de Amônio	0,077 g
Sulfato de amônio	1,017 g
Cloreto de potássio	0,1345 g
Hidróxido de amônio	0,33 mL
Ácido clorídrico 1 M	5,8 mL
Água deionizada	Balanço para 1 L

A resistência à corrosão foi avaliada por medidas de potencial a circuito aberto versus tempo, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), e por observação por MEV da superfície, antes e após 6 dias de imersão.

3.2.3.1 Ensaios eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em meio de CSA (250 mL por ensaio) utilizando arranjo experimental de três eletrodos: eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, fio de platina como contra-eletrodo, e amostra de cada liga como eletrodo de trabalho. O contra-eletrodo foi enrolado em espiral e posicionado dentro da célula antes do início dos ensaios.

Um dos cuidados tomados para as medidas eletroquímicas foi com relação à posição do eletrodo de referência, cuja extremidade foi mantida sempre o mais próximo possível da superfície da amostra (eletrodo de trabalho). Isso é importante, uma vez que durante o levantamento das curvas de polarização tem-se um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, estabelecendo um gradiente de potencial entre ambos, e afetando, com isso, o valor do potencial do eletrodo. Esse cuidado também minimiza os efeitos da variação da resistência do eletrólito sobre a contribuição de altas frequências nos diagramas de impedância.

A Figura 3.7 apresenta o arranjo experimental, mostrando a célula eletroquímica e a disposição dos três eletrodos utilizados. O contra-eletrodo de platina é enrolado em espiral e colocado em volta do eletrodo de referência, sem tocá-lo.

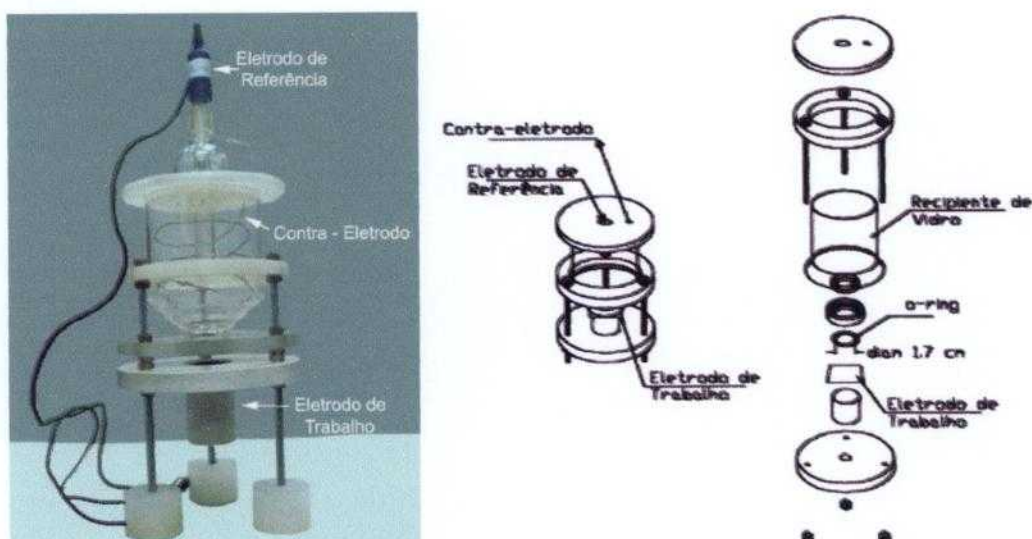


Figura 3.7. Célula eletroquímica utilizada neste estudo, com capacidade para 250 mL de solução, onde é possível observar a disposição dos três eletrodos usados.

Para avaliação da estabilidade do potencial, necessária para realização dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foram realizadas medidas de potencial eletroquímico a circuito aberto em função do tempo. Após ser atingida a estabilidade, os ensaios de EIE eram realizados.

A perturbação e a resposta obtidas foram trabalhadas como transformadas de Laplace, sendo a razão entre a tensão e a corrente definida como impedância ($Z = dU(s)/dl(s)$) em função da frequência aplicada (Hz), onde a frequência possui valor de $j\omega$, sendo "j" um número imaginário ($\sqrt{-1}$) e " ω " a frequência angular ($\omega = 2\pi f$). Os resultados podem ser visualizados em forma de gráficos:

(a) o gráfico de Z imaginário (Z_{imag}) em função de Z real (Z_r), denominado diagrama de Nyquist;

(b) diagrama de Bode, módulo de Z ($|Z| = \sqrt{Z_{imag}^2 + Z_r^2}$) versus logaritmo da frequência e;

(c) diagrama de Bode, ângulo de fase versus o logaritmo da frequência (Hz).

Após o 6º dia de imersão, foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica. Estas curvas também foram levantadas após 24 h de imersão para comparação e medidas.

Os eletrodos de trabalho foram obtidos pelo embutimento das amostras em resina epóxi de cura a frio, após serem conectadas a um fio de cobre utilizando-se cola de prata para o contato elétrico entre a amostra e o fio. A superfície das amostras foi preparada por lixamento conforme já descrito em item anterior. Em seguida, a superfície foi limpa com álcool etílico e foi seca com jato de ar quente. As áreas das amostras variaram entre 0,09 cm² a 0,5 cm².

3.2.3.2 Medidas de potencial a circuito aberto versus tempo (E_{CA})

O potencial a circuito aberto (E_{CA}) foi monitorado antes do início dos ensaios de impedância eletroquímica, primeiramente por 24 horas e depois a cada início das medidas, com a finalidade de verificar se o sistema estava estacionário, isso variando de 10 a 20 min.

O E_{CA} dos materiais estudados foi medido em função do tempo, em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). Após a estabilização do potencial foram realizados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

3.2.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os ensaios de EIE foram realizados usando freqüencímetro SOLARTRON 1.260 acoplado a potenciostato SOLARTRON 1287, controlados por "software" Z_{view} e $Corr_{view}$. A faixa de freqüências estudada foi de 1×10^5 Hz a 5×10^{-3} Hz, com amplitude de sinal de 10 mV. Ensaios de EIE foram obtidos em função do tempo de imersão entre 1 e 6 dias.

A aquisição dos dados foi feita com a utilização do "software" " Z_{plot} " e, para interpretação dos dados e ajuste dos circuitos equivalentes para o sistema em estudo, foi utilizado o "software" " Z_{view} ".

As células eletroquímicas, montadas conforme descrito anteriormente, foram preenchidas com o eletrólito (250 mL). Após foram colocados os eletrodos de referência (calomelano saturado) e contra-eletrodo (platina), conforme é mostrado na Figura 3.7.

A evolução do comportamento eletroquímico através dos ensaios de EIE foi acompanhada por seis dias, realizados diariamente. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Primeiramente os ensaios foram realizados com CSA, como na tabela 3.2, cujo pH inicial foi de 3,3. Depois foi preparada nova solução de CSA e o pH foi ajustado para 11 com hidróxido de potássio, sendo os ensaios EIE monitorados diariamente, por seis dias. Os ensaios, neste eletrólito, também foram realizados em triplicata para avaliar a repetibilidade.

3.2.3.4 Curvas de polarização potenciodinâmica

Curvas de polarização podem ser entendidas como o meio pelo qual, sob condições controladas, registram-se a relação corrente-potencial de um sistema de corrosão. Essa relação pode produzir informações sobre taxas de corrosão, películas, passividade, tendências à corrosão por pite, e outros importantes dados. A associação entre sobretensão (η) versus densidade de corrente (i), ou versus logaritmo da densidade de corrente ($\log i$), nos dá a curva de polarização.

Foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica catódicas das quatro ligas, após seis dias de imersão em CSA pH 3,3.

As curvas de polarização foram determinadas pelo método potenciodinâmico

usando uma taxa de varredura de 1 mV/s. Os ensaios foram realizados desde -50 mV em relação a E_{CA} até um limite de corrente de 10^{-2} A/cm².

Todos os ensaios foram realizados em triplicata para avaliar a reprodutibilidade. Todas as amostras foram observadas por MEV após seis dias de imersão, antes e após ensaio de polarização.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações mecânica, superficial e microestrutural, bem como dos ensaios eletroquímicos para as quatro ligas estudadas.

A pobreza de resultados publicados na literatura sobre as características microestruturais, bem como do comportamento frente à corrosão destes materiais justifica a necessidade deste estudo, uma vez que essas ligas são para aplicação em camisas de cilindro, utilizadas na indústria automobilística.

4.1 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica por medidas de rugosidade foi feita em três das ligas estudadas, i.e., para as camisas de cilindro fornecidas. As medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas quatro ligas.

4.1.1 Medidas de rugosidade

A Figura 4.1 apresenta as micrografias obtidas por MEV das ligas 2 e 4, de áreas não trabalhadas, onde é possível observar o tipo de tratamento superficial realizado nas duas camisas de cilindro. O tratamento superficial recebido pela liga 2 foi o brunimento, enquanto que na liga 4, foi ataque químico. Para a liga 3 o tratamento superficial foi também o ataque químico.

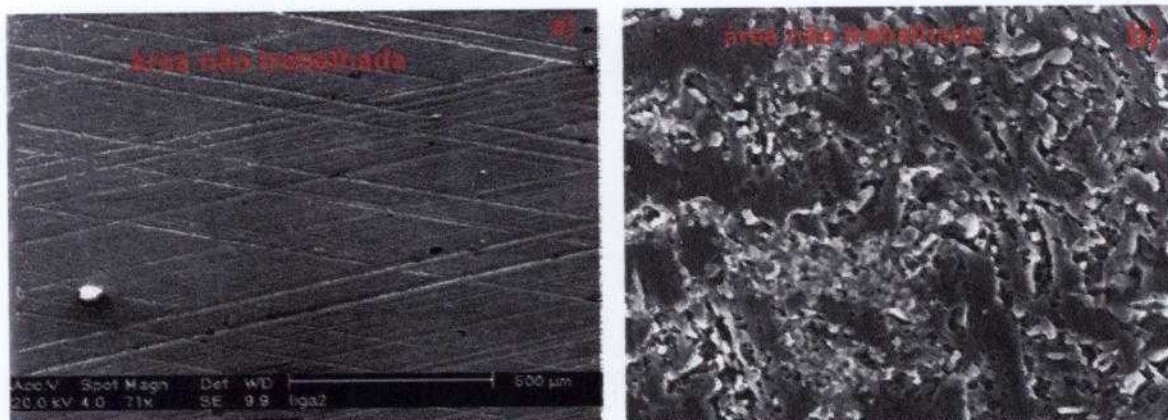


Figura 4.1. Micrografias obtidas por MEV das ligas 2 (a) e 4 (b), mostrando o tratamento superficial de brunimento e ataque químico, respectivamente [76]. Ambas superfícies correspondem a áreas não trabalhadas das ligas.

A liga 2 (Figura 4.1a) mostra claramente os sulcos formados pelo brunimento. Estes sulcos têm a função de reter o óleo na superfície do cilindro, mantendo a lubrificação e diminuindo o atrito entre a camisa e o pistão. A liga 4 (Figura 4.1b) apresenta tratamento superficial por ataque químico, que tem a mesma função do brunimento. O ataque químico dissolve a camada de alumínio, deixando em relevo o silício primário. Para saber qual dos tratamentos é mais adequado, foram realizadas medidas de rugosidade.

A Tabela 4.1 mostra os resultados de rugosidade obtidos para as ligas 2 a 4, nas regiões trabalhada (área de passagem dos pistões) e não trabalhada (área aonde os pistões não chegam), medidas no sentido longitudinal e transversal. As ligas 2 a 4 foram removidas de camisas de cilindro usados. Para a condição área não trabalhada, nota-se que os valores de R_a , R_z e $R_{máx}$ para as ligas 3 e 4 são maiores do que os da liga 2, uma vez que estas camisas de cilindro foram feitas pelo mesmo fabricante e a rugosidade obtida por ataque químico. No caso da liga 2, feita por um outro fabricante, a rugosidade foi resultado do processo de brunimento. Apesar da liga 2 apresentar R_z menores que das ligas 3 e 4, esses valores estão dentro da especificação para R_z , que deve estar entre 2 e 5 μm . O fator R_z que representa a altura pico-vale é importante para a retenção de óleo, e afeta, conseqüentemente, a lubrificação.

Tabela 4.1. Valores de rugosidade das camisas de cilindro das ligas 2, 3 e 4.

	Área trabalhada						Área não trabalhada					
	Longitudinal			Transversal			Longitudinal			Transversal		
Liga (L)	L2	L3	L4	L2	L3	L4	L2	L3	L4	L2	L3	L4
R_a μm	0,35	0,06	0,17	0,39	0,09	0,25	0,40	0,92	0,50	0,34	0,68	0,38
R_z μm	3,38	0,51	1,54	2,96	1,18	2,18	3,31	5,27	4,94	2,48	3,59	4,66
$R_{máx}$ μm	4,51	0,63	2,12	4,11	1,98	4,10	4,55	6,74	5,72	3,11	4,24	5,53

Quanto às medidas na área trabalhada, não se sabe quanto os motores foram usados, entretanto observa-se que para a liga 3, tanto na direção longitudinal quanto na direção transversal, o valor de R_z encontra-se abaixo do especificado, abaixo de 2 μm . Como os valores de rugosidade não são suficientes para caracterizar o tipo de superfície rugosa, os perfis de rugosidade das três ligas são mostrados nas Figuras 4.2 a 4.13.

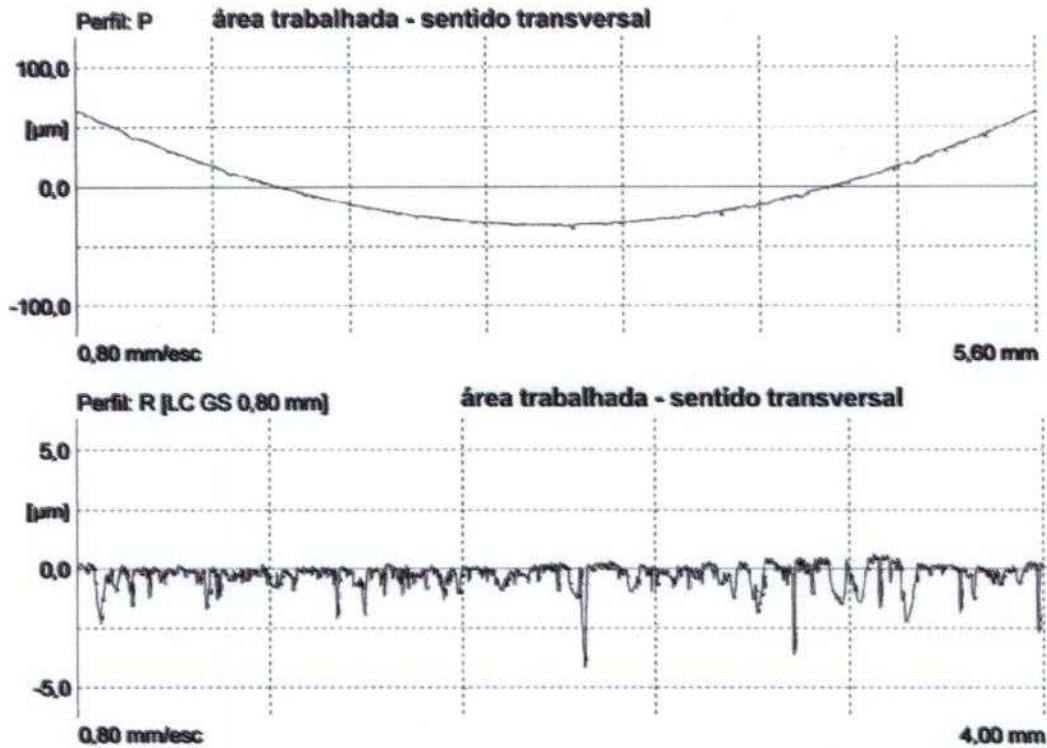


Figura 4.2. Área trabalhada da liga 2, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm] que é o perfil sem as porções inicial e final.

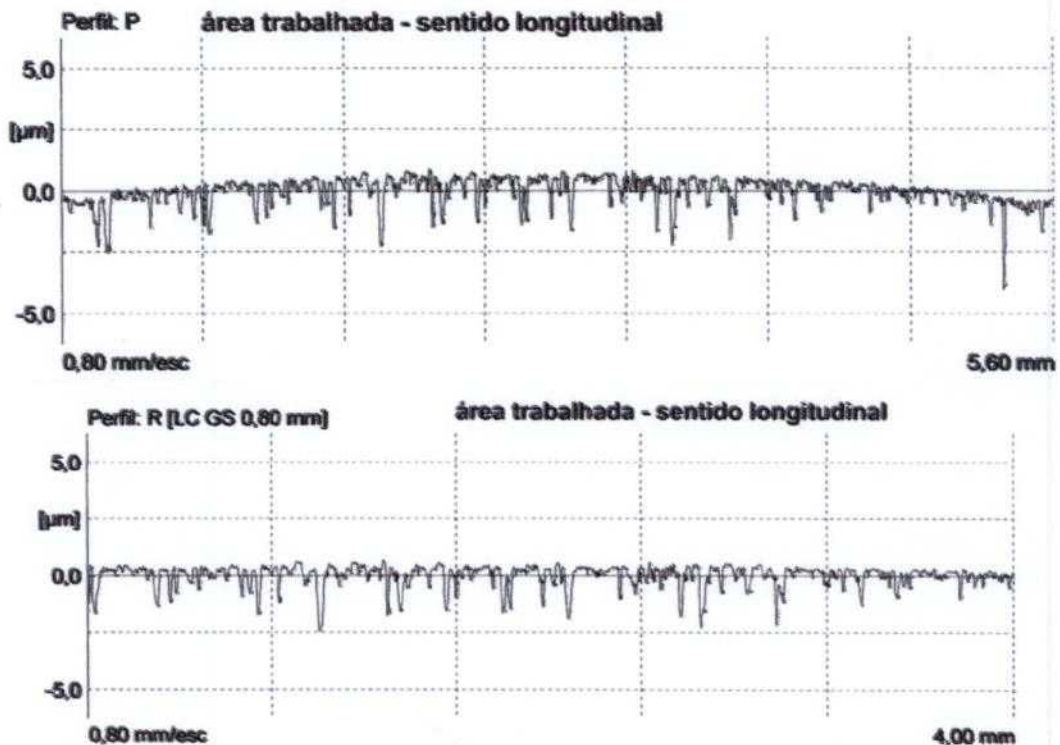


Figura 4.3. Área trabalhada da liga 2, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].

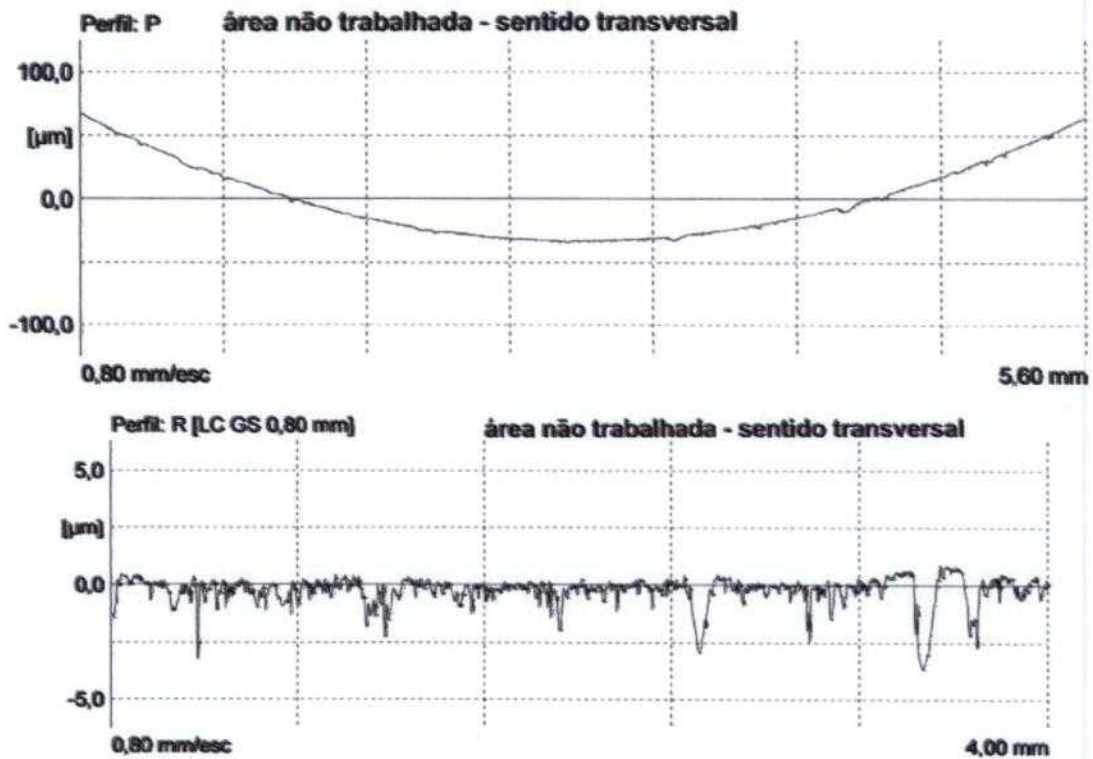


Figura 4.4. Área não trabalhada da liga 2, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].

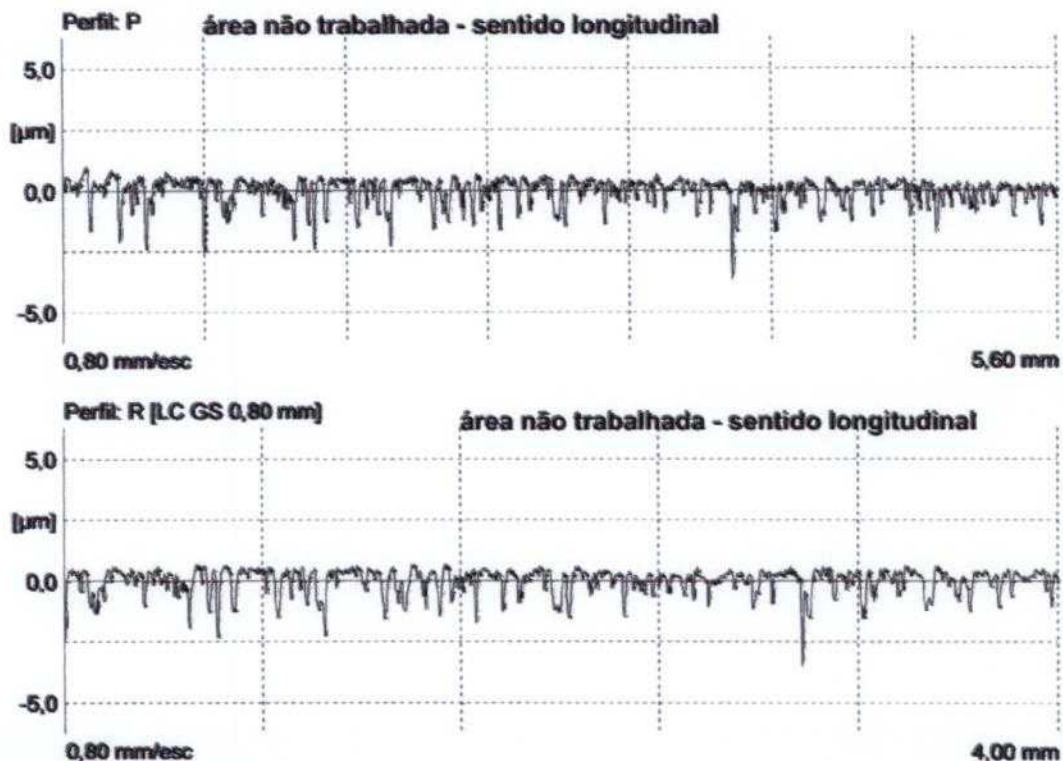


Figura 4.5. Área não trabalhada da liga 2, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].

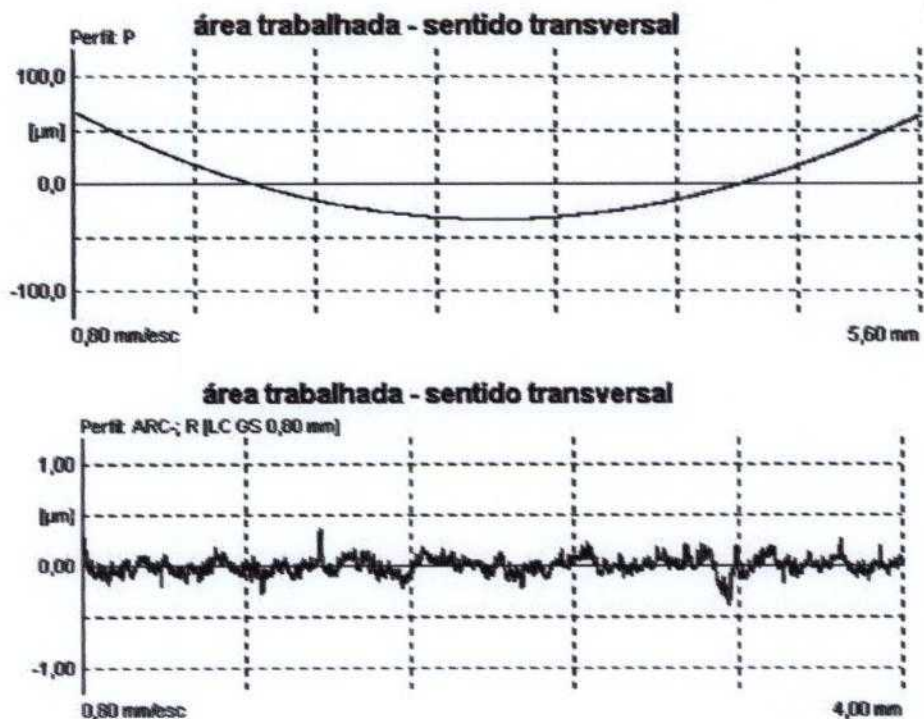


Figura 4.6. Área trabalhada da liga 3, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].

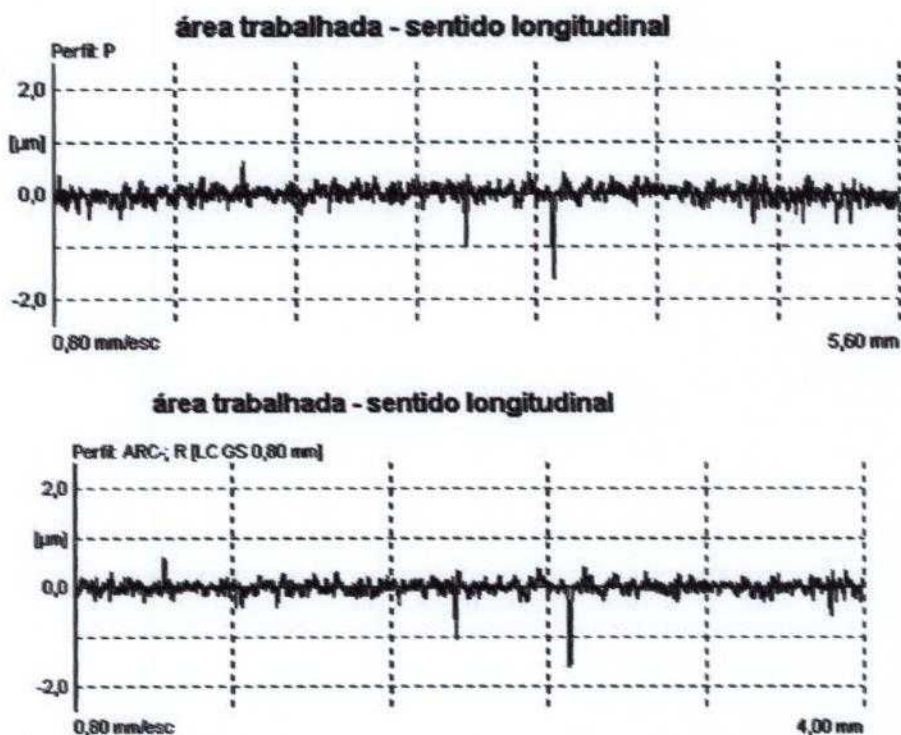


Figura 4.7. Área trabalhada da liga 3, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].

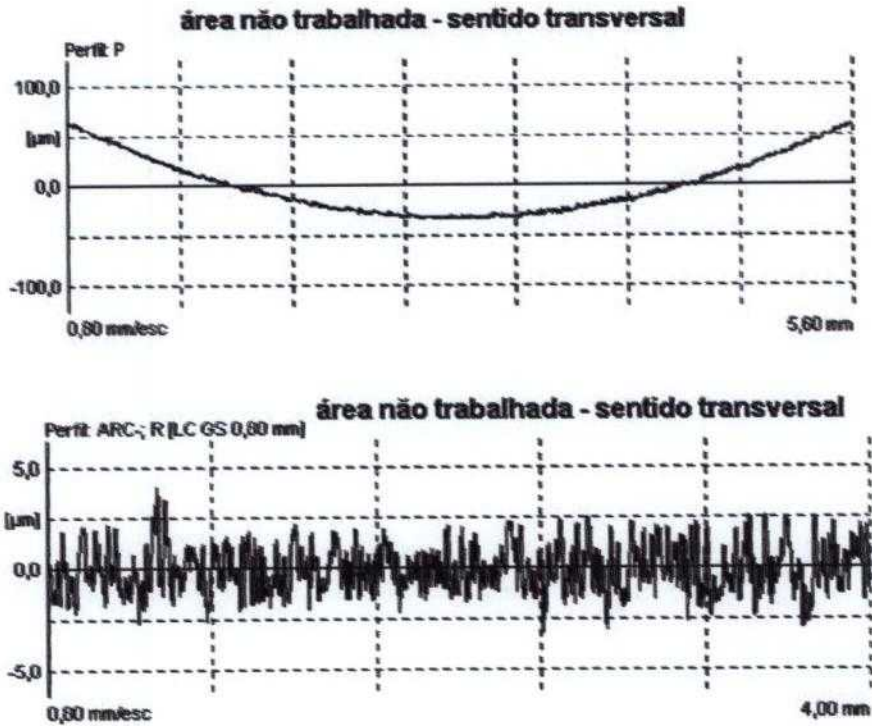


Figura 4.8. Área não trabalhada da liga 3, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].

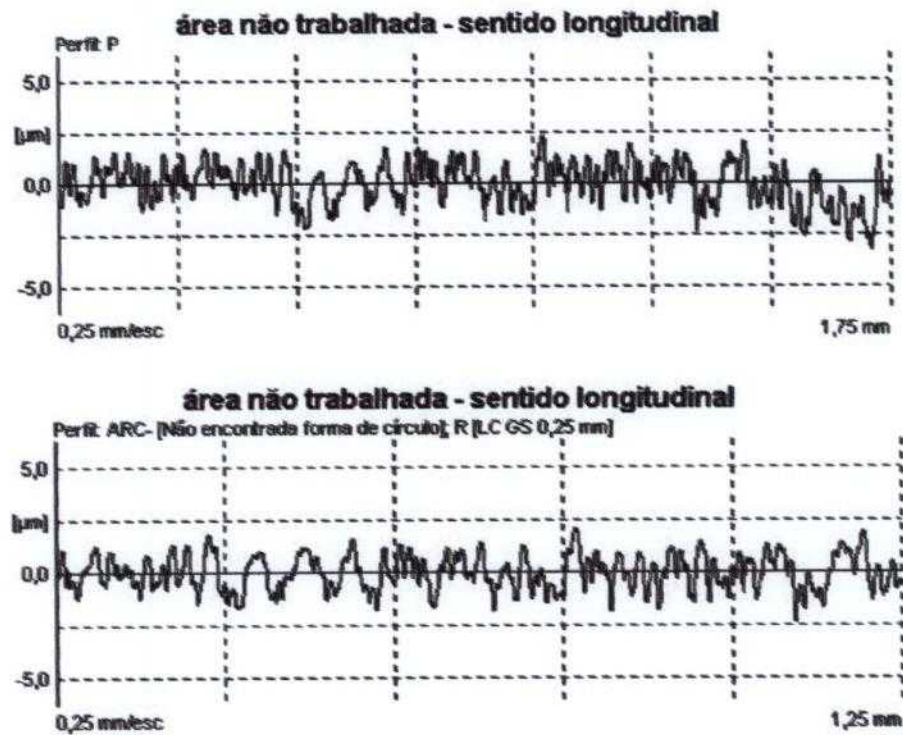


Figura 4.9. Área não trabalhada da liga 3, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].

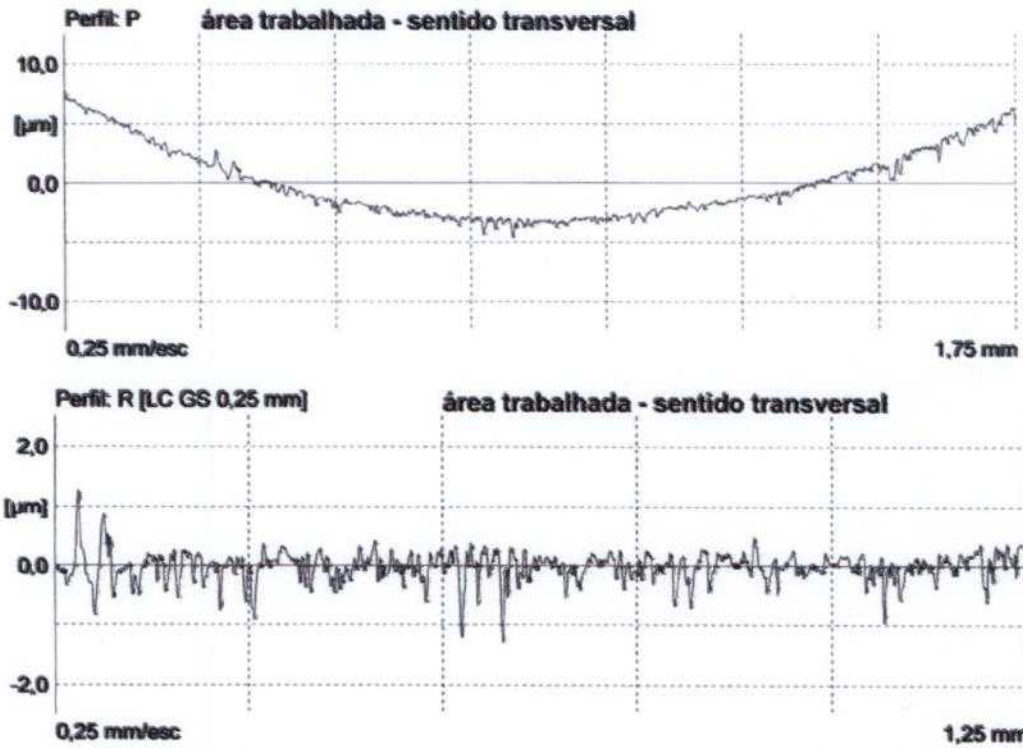


Figura 4.10. Área trabalhada da liga 4, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].

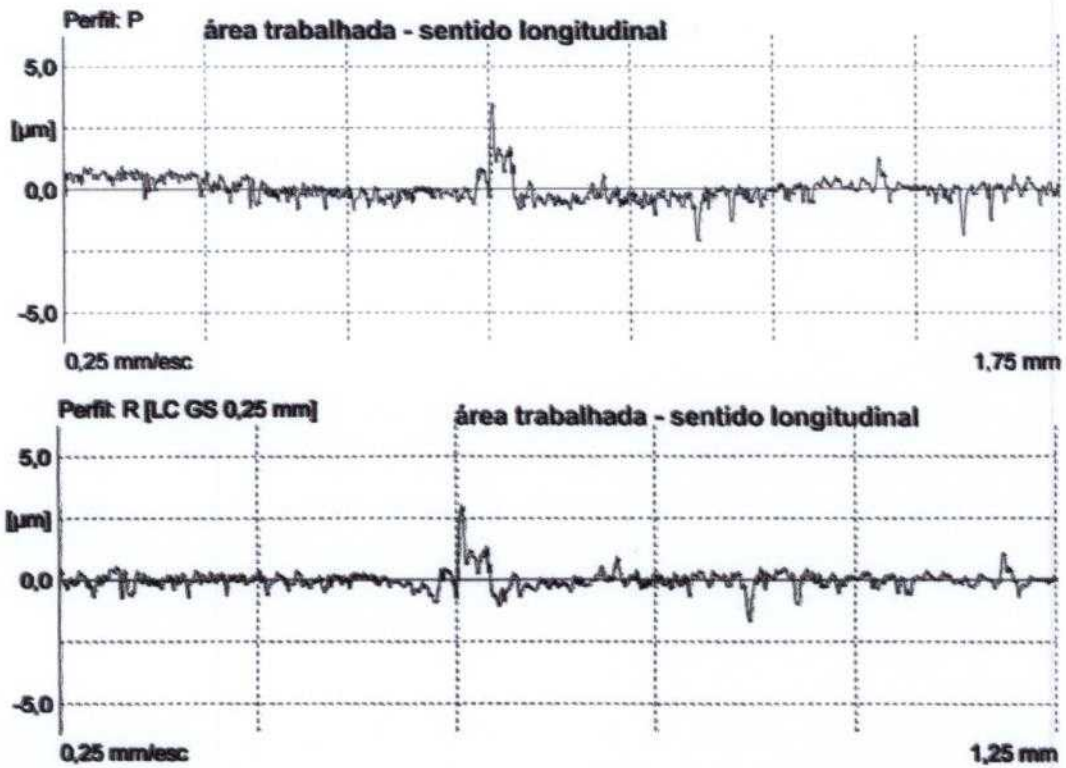


Figura 4.11. Área trabalhada da liga 4, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].

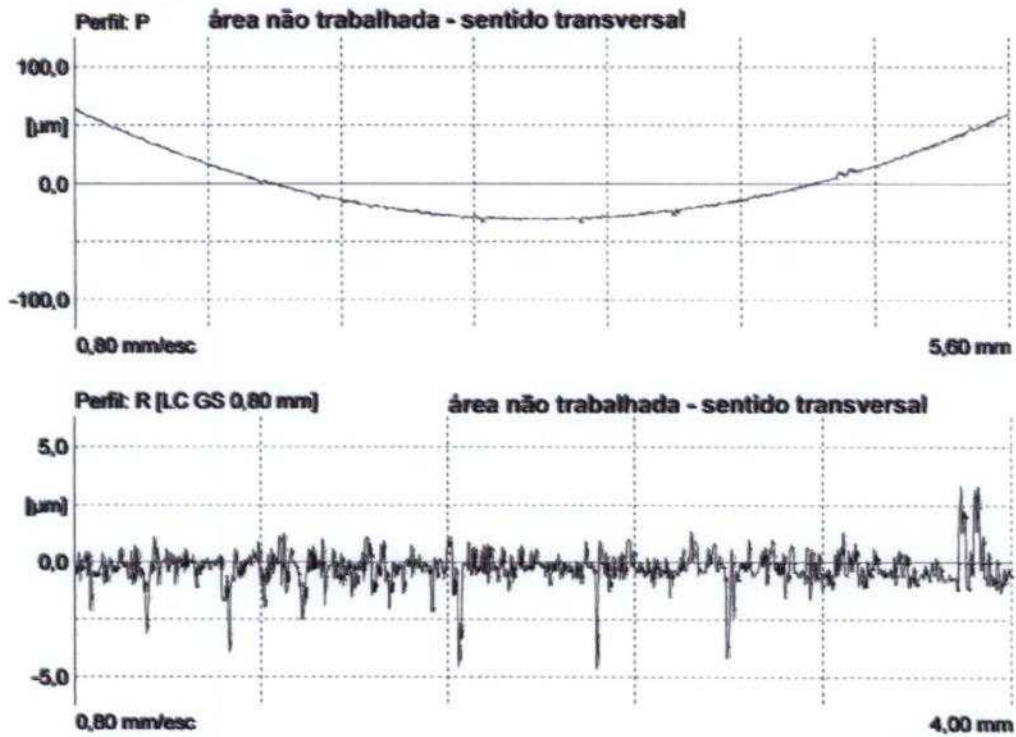


Figura 4.12. Área não trabalhada da liga 4, medida no sentido transversal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].

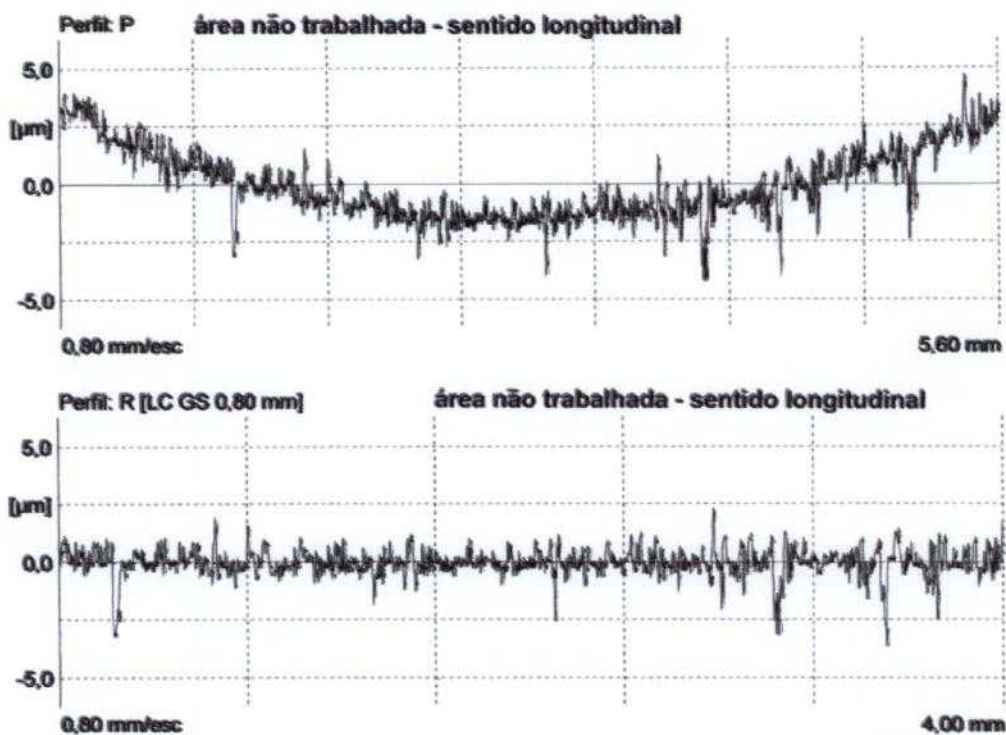


Figura 4.13. Área não trabalhada da liga 4, medida no sentido longitudinal (a) Perfil: P com distância total percorrida pelo apalpador igual a 5,60 mm. (b) Perfil ARC-; R[LC GS 0,80 mm].

Existem vários métodos citados na literatura ^[66-70] que poderiam ser utilizados para melhor descrever a superfície rugosa, e percebe-se que o interesse é muito grande nesse sentido, o que é facilmente explicado pelos benefícios adquiridos. Utilizando-se os perfis de rugosidade, é possível calcular a curva da área de contato, que mostra qual a camisa que possui uma superfície mais próxima da ideal, ou seja, a que tem melhor acabamento superficial para uso em camisas de cilindro. É importante salientar que a rugosidade das ligas estudadas é de extrema importância para possibilitar a retenção de óleo e, portanto, diminuir o atrito das superfícies em contato.

Comparativamente, com o auxílio dos perfis, é possível afirmar que dentre as camisas utilizadas para este estudo, a que mais se aproxima do perfil ideal é a liga 2, cuja rugosidade foi obtida por brunimento. Portanto, quanto ao tratamento superficial, pode-se inferir que talvez o mais indicado seria o brunimento, uma vez que pela simples observação dos perfis, apenas a liga 2 possui mais vales do que picos, e os picos que aparecem são menores. Quanto ao processo de fabricação das ligas, observa-se que a liga 4, que teve o mesmo tratamento superficial que a liga 3, e que, provavelmente pelo fato do silício não estar distribuído homogeneamente no material, a superfície apresenta muita irregularidade na altura dos picos e vales, e quantidade de picos encontrados nos perfis não é o ideal, quando comparado com o perfil exigido pela norma. Não se encontrou na literatura artigos que falem sobre a caracterização das superfícies de camisas de cilindro utilizando ataque químico, e como esse tratamento é relativamente novo, provavelmente, deve haver novas normas que o assegurem. Cada vez mais o tratamento superficial por meio de ataque químico fica mais conhecido, mas ainda há muita restrição quanto às informações, em razão de segredo industrial. Portanto, inferir que a melhor condição superficial é a da liga 2 está intimamente ligado às normas atualmente vigentes, as quais não se tem acesso. Sabe-se que as camisas de cilindro do Mercedes Classe A têm alto desempenho, o que nos leva a acreditar que seus parâmetros possuam normas próprias que não podem ser comparadas com os da liga 2, que foi brunida. É certo falar, entretanto, que a liga 2, não tendo sido atacada quimicamente, teve ótimos valores de rugosidade pelas normas vigentes, o que também é um excelente resultado, que deve estar relacionado com o processo de fabricação.

4.1.2 Medidas de microdureza

Dentro da caracterização mecânica, como análise microestrutural, foram realizados ensaios de microdureza Vickers, cujos resultados para as quatro ligas são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Valores de microdureza $HV_{0,1}$ para as ligas 1, 2, 3 e 4.

Material	Liga 1	Liga 2	Liga 3	Liga 4
$HV_{0,1}$	103 ± 16	99 ± 6	85 ± 9	119 ± 10

Neste estudo, optou-se pela microdureza Vickers em razão de ser uma escala contínua e ampla. Como mostram os resultados, todas as ligas apresentaram valores de microdureza altos em relação às ligas de alumínio tratadas, que já era esperado em razão da grande quantidade de Si disperso na matriz de alumínio. Entre as ligas conformadas por “spray”, o valor mais baixo encontrado foi medido na liga 3, que tem a menor quantidade de Si, e o maior valor foi medido na liga 1, que tem a maior quantidade de Si.

A liga 4, de todas as ligas estudadas, independentemente do processo de fabricação, é a que tem menor quantidade de Si, contudo apresentou o maior valor medido de microdureza, o que nos leva a inferir que o processo de fabricação influencia os resultados de microdureza. Como será mostrado mais à frente, este resultado pode estar associado à microestrutura da liga 4. Nesta liga, ilhas de Si grosseiras, espalhadas de forma não homogênea por todo o material, referentes ao eutético, foram observadas (Figura 5.32), e estas devem provocar um aumento médio da dureza.

Já nas outras três ligas, como o processo de conformação por “spray” promove uma distribuição homogênea do silício por toda a matriz de alumínio, (Figuras 4.29 a 4.31), pode-se afirmar que os resultados de microdureza são uma média do que ocorre por todo o material, portanto, maior quantidade de silício, maior microdureza, e menor quantidade de silício, menor microdureza.

4.2 Caracterização microestrutural

Todas as ligas foram caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura e por difração de raios X. Foram avaliadas as fases de silício primário, estimando-se o seu tamanho, bem como, o tamanho de grão de cada liga.

4.2.1 Medidas do tamanho de grão

Para análise do tamanho de grão das ligas de Al-Si utilizadas neste estudo, foram utilizados vários tipos de ataques químico e eletrolítico, sendo que o único que surtiu efeito foi com uma solução de HF, cuja composição é dada na seção 3.2.2.1. As Figuras 4.14 a 4.17 mostram as microestruturas das ligas 1 a 3, analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Nas ligas 1 e 2 os contornos de grão (CG) da matriz de Al revelados pelo ataque não estão muito evidentes, sendo mais facilmente identificados na liga 3. O tamanho dos grãos é de aproximadamente $5 \pm 3 \mu\text{m}$, sendo que, em alguns casos, chega a ser equivalente ao tamanho da fase de Si primário.

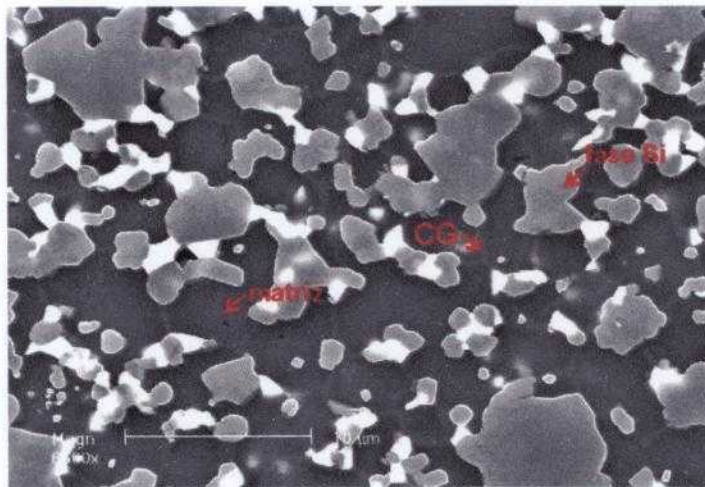


Figura 4.14. Microestrutura da liga 1 observada por microscopia eletrônica de varredura utilizando detector de elétrons secundários (SE), que permite observar a fase primária de Si, a matriz de Al e os precipitados brancos.

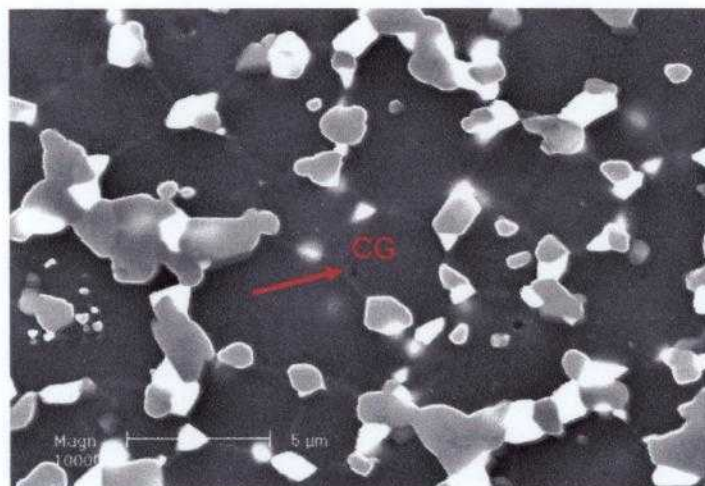


Figura 4.15. Outra região da microestrutura da liga 1, observada com aumento maior. O tamanho de grão da matriz de Al é da ordem de $5 \pm 3 \mu\text{m}$.



Figura 4.16. Microestrutura da liga 2 observada por microscopia eletrônica de varredura utilizando detector de elétrons secundários (SE). O ataque com HF revelou o contorno de grão (CG) da matriz de Al.



Figura 4.17. Microestrutura da liga 3 observada por microscopia eletrônica de varredura utilizando detector de elétrons secundários (SE). O ataque com HF revelou o contorno de grão (CG) da matriz de Al.

4.2.2 Quantificação de fases e precipitados existentes nas quatro ligas Al-Si

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da quantificação realizada com a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), onde se procurou quantificar as fases e precipitados existentes na liga 1, produzida em laboratório experimental.

Tabela 4.3. Quantificação da composição química (% em massa) da liga 1, das fases e precipitados presentes na sua microestrutura, obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

Elementos	Mg	Al	Si	Fe	Cu
Geral	0,78 ± 0,03	55,47 ± 0,20	35,41 ± 0,15	0,45 ± 0,05	7,90 ± 0,19
Matriz Al	1,05 ± 0,04	92,87 ± 0,55	1,39 ± 0,54	-	4,69 ± 0,06
Fase Si	-	1,91 ± 0,06	97,18 ± 0,25	-	0,91 ± 0,20
Precipitado 1(*)	-	49,88 ± 1,73	7,07 ± 2,93	3,04 ± 0,82	41,01 ± 2,35
Precipitado 2(*)	-	40,12 ± 2,75	19,00 ± 4,17	0,33 ± 0,11	40,55 ± 3,78

(*) Precipitado 1: contém Fe e menor teor de Si. Precipitado 2: contém Si e baixo teor de Fe.

As Figuras 4.18 a 4.20 mostram a microestrutura da liga 1 analisada por microscopia eletrônica de varredura, onde é possível observar a matriz de Al, uma fase de Si primário, e precipitados pequenos homogeneamente distribuídos. A diferença entre os precipitados tipos 1 e 2 é o maior teor de Si e Fe, conforme mostra a Tabela 4.3. Morfologicamente não se consegue distingui-los.



Figura 4.18. Microestrutura da liga 1 observada por MEV, utilizando detector de elétrons secundários (SE), que permite observar a fase de Si primário (região cinza escuro), a matriz de Al (região cinza) e os precipitados brancos.

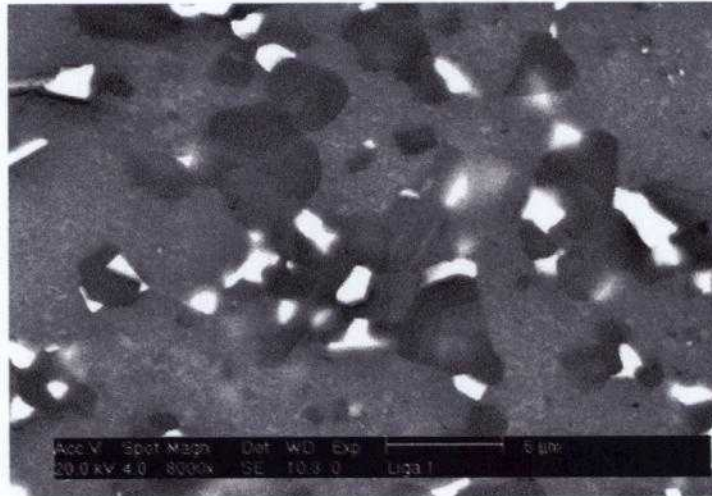


Figura 4.19. Mesma micrografia observada na Figura 4.18, com aumento maior.



Figura 4.20. Microestrutura da liga 1 observada por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE), que permite a observação com melhor definição dos precipitados brancos distribuídos homogeneamente.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da quantificação realizada com a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), onde se procurou quantificar as fases e precipitados existentes na liga 2, retirada de uma camisa de cilindro do veículo Hyundai.

Tabela 4.4. Quantificação da composição química (% em massa) da liga 2 e das fases e precipitados presentes na sua microestrutura, obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

Elementos	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cu
Geral	1,19 ± 0,08	54,32 ± 0,11	38,83 ± 0,19	-	0,47 ± 0,06	1,35 ± 0,08	3,83 ± 0,09
Matriz Al	-	95,10 ± 1,29	0,91 ± 0,52	-	-	-	3,99 ± 0,34
Fase Si	0,31 ± 0,03	2,12 ± 0,87	96,86 ± 0,88	-	-	-	0,71 ± 0,12
Precipitado 1 (*)	0,78 ± 0,21	43,34 ± 1,30	4,71 ± 1,12	0,25 ± 0,04	11,01 ± 1,23	25,57 ± 2,99	14,34 ± 2,07
Precipitado 2 (*)	0,71 ± 0,02	53,02 ± 1,69	2,35 ± 0,73	0,16 ± 0,07	12,67 ± 1,59	27,95 ± 1,61	3,14 ± 1,25
Precipitado 3 (*)	0,33 ± 0,05	30,90 ± 0,07	0,49 ± 0,22	0,19 ± 0,06	0,46 ± 0,03	35,78 ± 0,45	31,89 ± 0,88
Precipitado 4 (*)	12,57 ± 1,62	31,01 ± 4,49	34,47 ± 3,25	-	0,32 ± 0,19	0,64 ± 0,26	21,01 ± 1,46

(*) Precipitado 1: comumente encontrado na liga, contendo Fe, Ni e Cu. Precipitado. 2: contém baixo teor de Cu. Precipitado 3: não contém Fe e nem Si. Precipitado 4: rico em Mg.

A microestrutura da liga 2 é apresentada nas micrografias das Figuras 4.21 e 4.22, que mostram a matriz de Al, uma fase de Si primário, e vários tipos de precipitados, conforme consta na Tabela 4.4.

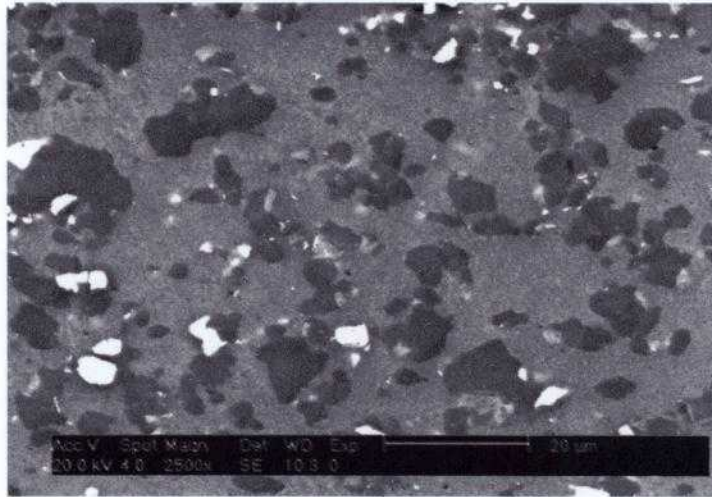


Figura 4.21. Microestrutura da liga 2 observada por MEV, utilizando detector de elétrons secundários (SE), que permite observar a fase de Si primário (região cinza escura), a matriz de Al (região cinza) e os precipitados brancos.

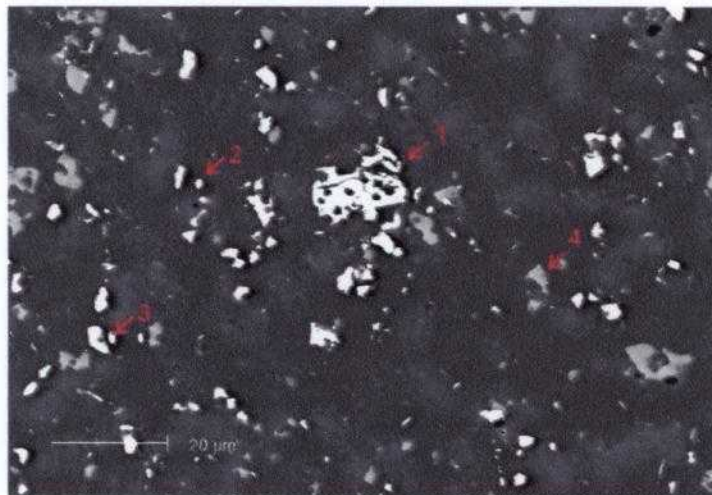


Figura 4.22. Microestrutura da liga 2 observada por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE), que permite observar com melhor definição os precipitados. Os números indicam os tipos de precipitados observados, conforme a Tabela 4.4.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados da quantificação realizada com a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), onde se procurou quantificar as fases e os precipitados existentes na liga 3, retirada de uma camisa de cilindro do veículo Mercedes Classe A, modelo A190.

Tabela 4.5. Quantificação da composição química (% em massa) da liga 3 e das fases e precipitados presentes na sua microestrutura, obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

Elementos	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
Geral	1,73 ± 0,16	59,17 ± 0,27	35,21 ± 0,37	0,10 ± 0,04	0,30 ± 0,04	3,50 ± 0,09
Matriz Al	-	98,38 ± 1,65	1,65 ± 1,65	-	-	-
Fase Si	-	4,04 ± 1,31	95,25 ± 1,37	-	-	0,71 ± 0,24
Precipitado 1 (*)	1,13 ± 0,06	54,49 ± 2,75	0,95 ± 0,32	0,48 ± 0,17	11,91 ± 0,98	31,04 ± 1,85
Precipitado 2 (*)	1,26 ± 0,09	57,90 ± 1,75	2,47 ± 1,11	-	-	38,38 ± 1,86
Precipitado 3 (*)	27,62 ± 1,76	21,08 ± 3,17	34,10 ± 1,58	-	-	17,20 ± 1,31

(*) Precipitado 1: contém Fe e Cu, não contém Si. Precipitado 2: contém Cu e não contém Fe. Precipitado 3: rico em Mg

As Figuras 4.23 a 4.25 mostram a microestrutura da liga 3 analisada por microscopia eletrônica de varredura, onde pode ser observada a matriz de Al, a fase de Si primário, e precipitados pequenos homogeneamente distribuídos. A composição química dos precipitados 1, 2 e 3 é apresentada na Tabela 4.5.

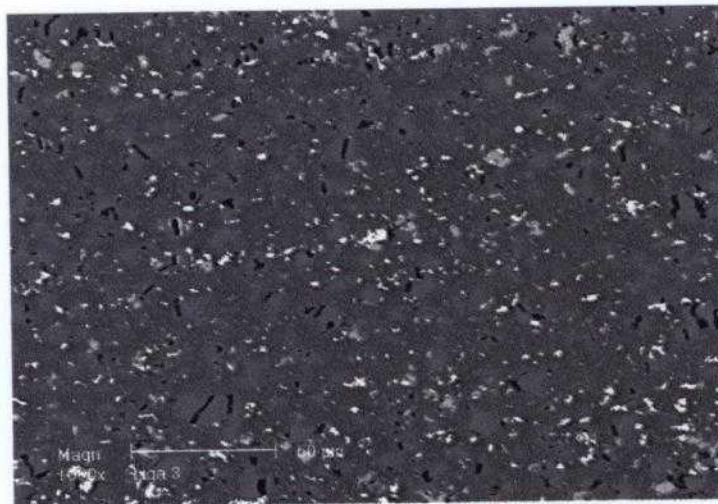


Figura 4.23. Microestrutura da liga 3 observada por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE), que permite observar com melhor definição os precipitados.

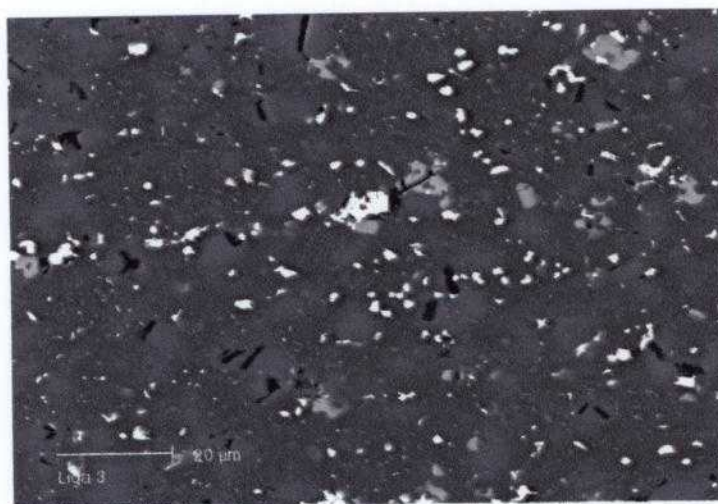


Figura 4.24. Mesma micrografia observada na Figura 4.23, com maior aumento.

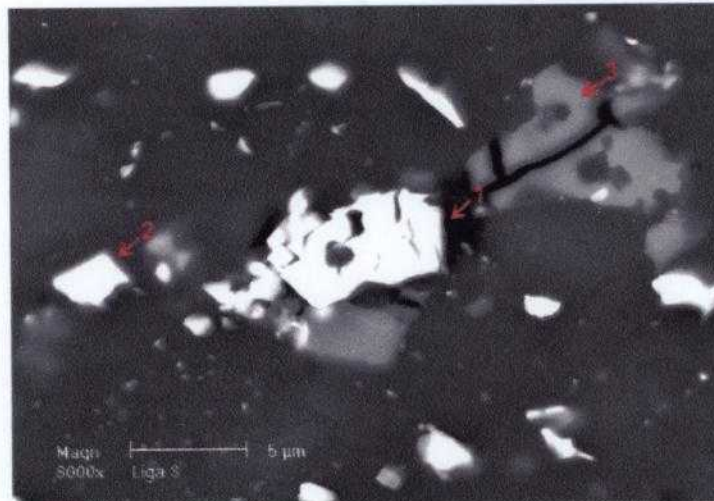


Figura 4.25. Microestrutura da liga 3 observada por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE), que permite observar com melhor definição os precipitados. Os números indicam os tipos de precipitados observados, conforme a Tabela 4.5.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados da quantificação realizada com a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), onde se procurou quantificar as fases e precipitados existentes na liga 4, retirado de uma camisa de cilindro do veículo Mercedes Classe A, modelo A160.

As Figuras 4.26 a 4.28 mostram a microestrutura da liga 4 analisada por microscopia eletrônica de varredura, onde pode ser observada a matriz de Al, a fase de Si primário e precipitados pequenos homogeneamente distribuídos. A composição química dos precipitados 1, 2 e 3 é apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Quantificação da composição química (% em massa) da liga 4 e das fases e precipitados presentes na sua microestrutura, obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

Elementos	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu
Geral	1,34 ± 0,22	65,32 ± 2,03	28,92 ± 2,06	0,25 ± 0,07	0,43 ± 0,03	3,73 ± 0,22
Matriz Al	-	98,87 ± 1,06	1,13 ± 0,06	-	-	-
Fase Si	-	1,28 ± 0,20	98,72 ± 0,20	-	0,45 ± 0,11	-
Precipitado 1 (*)	3,79 ± 1,96	56,33 ± 1,59	4,18 ± 1,76	-	0,46 ± 0,11	35,26 ± 4,13
Precipitado 2 (*)	1,26 ± 0,09	56,18 ± 0,27	9,61 ± 0,40	5,17 ± 0,27	17,16 ± 0,70	10,63 ± 1,21
Precipitado 3 (*)	29,15 ± 0,72	19,89 ± 0,62	29,75 ± 1,03	-	-	21,21 ± 1,62

(*) Precipitado 1: contém Mg e Cu. Precipitado 2: contém Mn, Fe e um menor teor de Cu. Precipitado 3: rico em Mg.

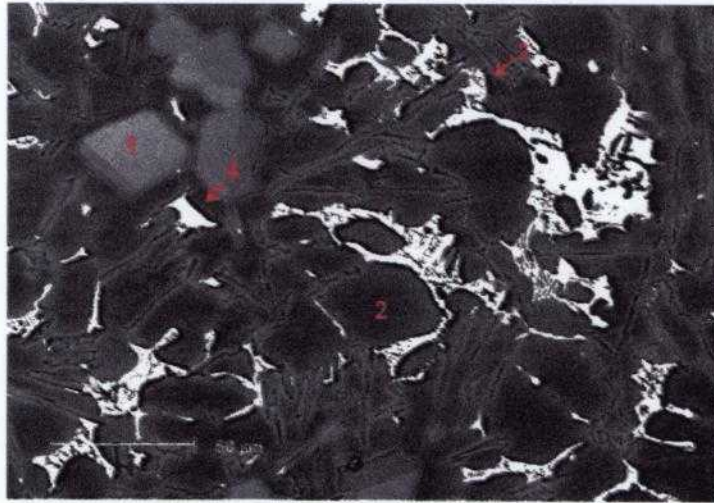


Figura 4.26. Microestrutura da liga 4 observada por MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE), que permite observar: (1) fase primária de Si, (2) matriz de Al e (3) precipitados brancos tipo 1, que são mais compactos, e do tipo 2, que têm estrutura mais fina e descontínua.

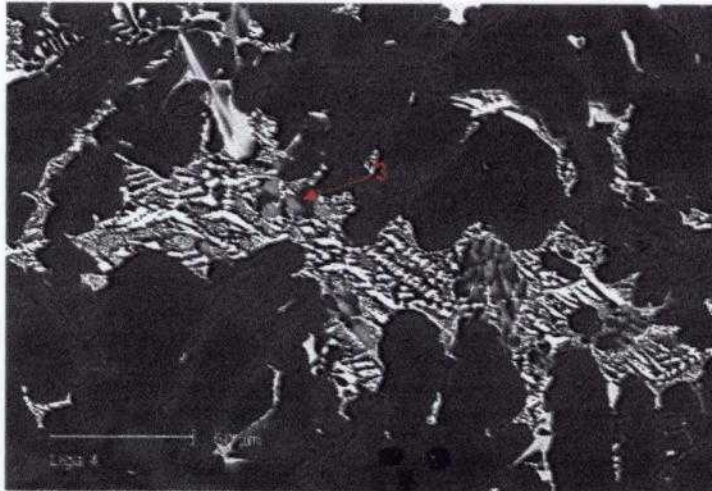


Figura 4.27. Micrografia obtida por MEV, mostrando uma região eutética da liga 4, evidenciando a estrutura dendrítica, onde ocorre a formação de dois tipos de precipitados, um de coloração branca e compacta, com elevado teor de Cu, e outro branco segmentado, com maior teor de Fe. Além disso, observa-se em (3) precipitados ricos em Mg (cinza claro), que é encontrado em algumas regiões da microestrutura.

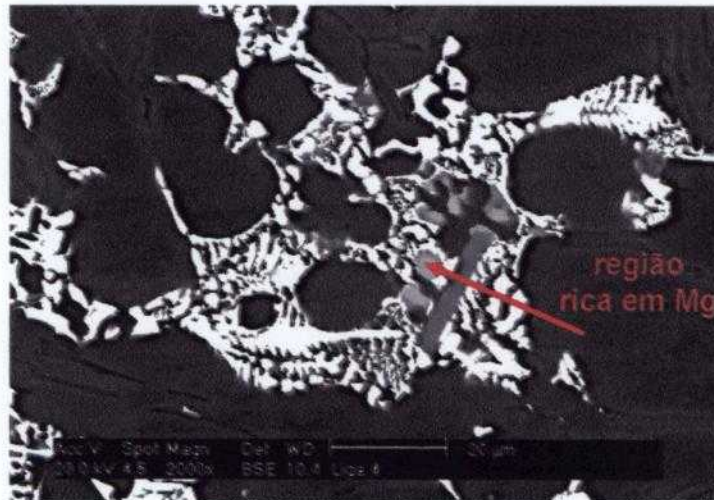
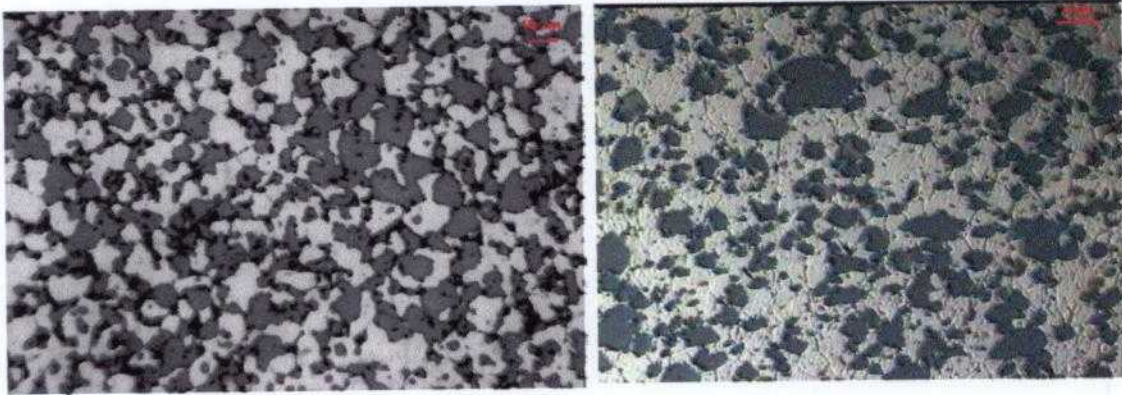


Figura 4.28. Detalhe de outra região da microestrutura da liga 4, onde é possível visualizar a região rica em Mg (cinza claro).

As Figuras 4.29 a 4.32 apresentam micrografias obtidas por microscopia óptica (MO) das superfícies das quatro ligas utilizadas neste estudo. No item "a" de cada uma das Figuras, observa-se, para as três primeiras ligas, após lixamento e polimento, uma microestrutura fina, com o silício primário distribuído uniformemente ao longo da matriz. A liga 4 (Figura 4.32), produzida por fundição convencional apresenta estrutura muito diferente das outras três ligas produzidas por conformação por "spray". A distribuição do silício nesta liga é irregular com tamanhos e formas bem variados, referentes a zonas eutéticas.

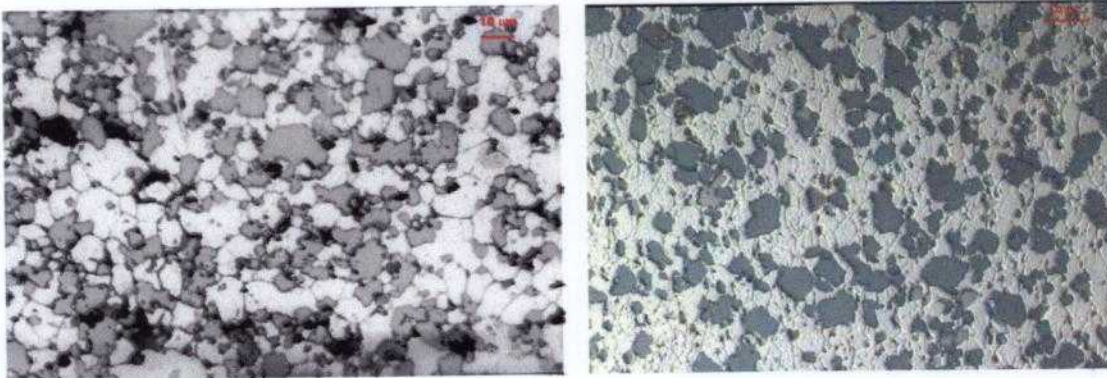
No item "b" de cada uma das Figuras, além do lixamento e polimento, as ligas foram submetidas a ataque químico com o intuito de serem revelados os contornos de grão. Observa-se que os grãos realmente são muito finos, como se esperava e nas dimensões do tamanho das partículas de silício, uma característica importante do processo de conformação por "spray", que se mostrou inerente ao processo de produção, mesmo após duas das ligas terem sido trabalhadas e transformadas em camisas de cilindro (ligas 2 e 3). Já na liga 4 (Figura 4.32 b) não foi possível a observação dos grãos, contudo, nota-se a forma dendrítica com mais detalhes.



(a)

(b)

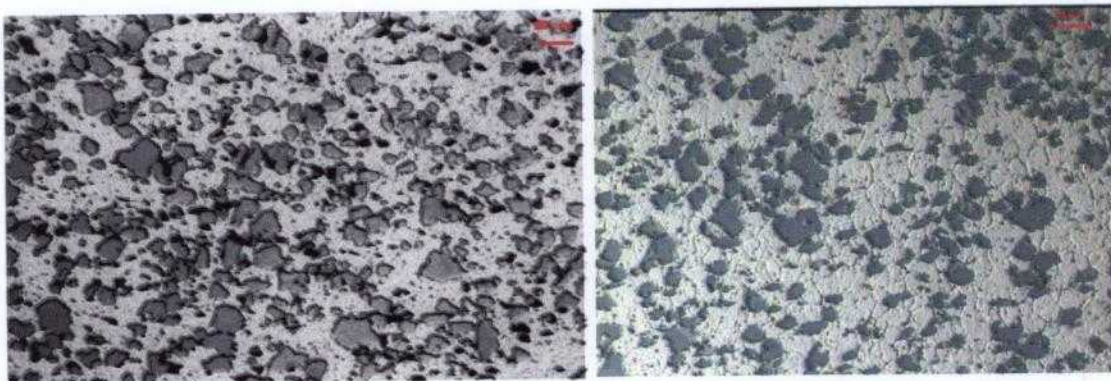
Figura 4.29. Micrografias obtidas em microscópio óptico da liga 1, produzida por conformação por "spray" em laboratório, apenas para fins de estudo, (a) após lixamento e polimento e (b) após ataque químico onde os grãos podem ser observados.



(a)

(b)

Figura 4.30. Micrografias obtidas em microscópio óptico da liga 2, produzida por conformação por "spray" e retirada da camisa de cilindro de um veículo automotor da Hyundai; (a) após lixamento e polimento e (b) após ataque químico que revelou grãos.



(a)

(b)

Figura 4.31. Micrografias obtidas em microscópio óptico da liga 3, produzida por conformação por "spray", retirada da camisa de cilindro do veículo automotor Mercedes Classe A modelo A190; (a) após lixamento e polimento e (b) após ataque químico que revelou grãos.

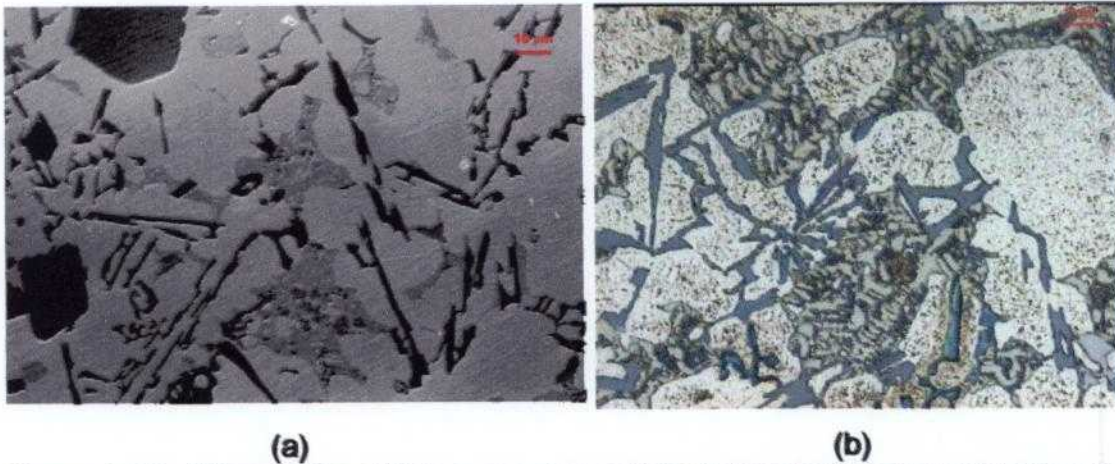


Figura 4.32. Micrografias obtidas em microscópio óptico da liga 4, produzida por lingotamento convencional, retirada da camisa de cilindro do veículo automotor Mercedes Classe A modelo A160; (a) após lixamento e polimento e (b) após ataque químico que não revelou os grãos, mas que mostrou a estrutura dendrítica com mais detalhes.

4.2.3 Medidas de difração de raios X

As Figuras 4.33 a 4.36 apresentam os difratogramas obtidos pelo método do pó, das quatro ligas estudadas. Observa-se muita semelhança entre as ligas 1 a 3.

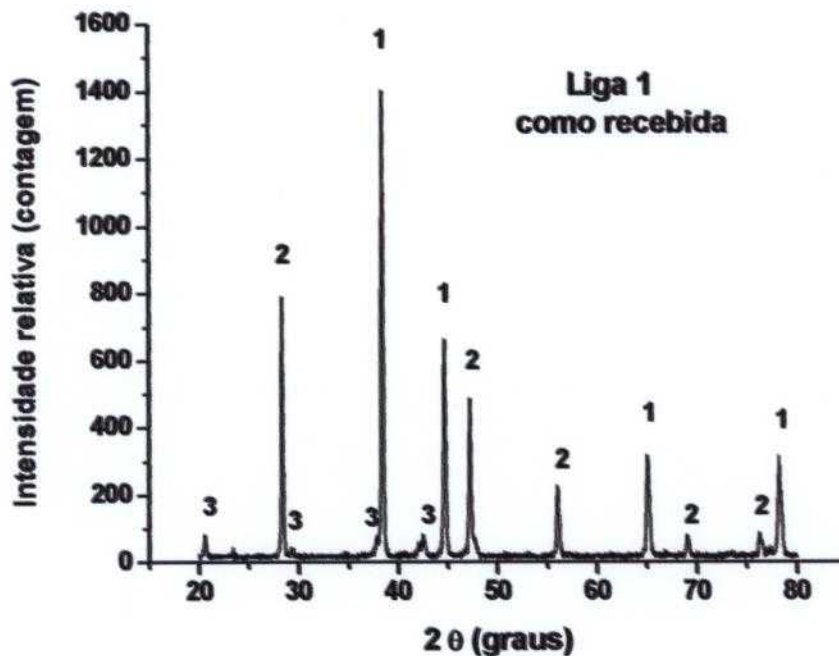


Figura 4.33. Difratograma obtido por difração de raios X (método do pó, utilizando tubo de Cu) para a liga 1, onde é possível observar nitidamente duas fases distintas: Al (1) e Si (2). Observa-se também a fase Al_2Cu (3).

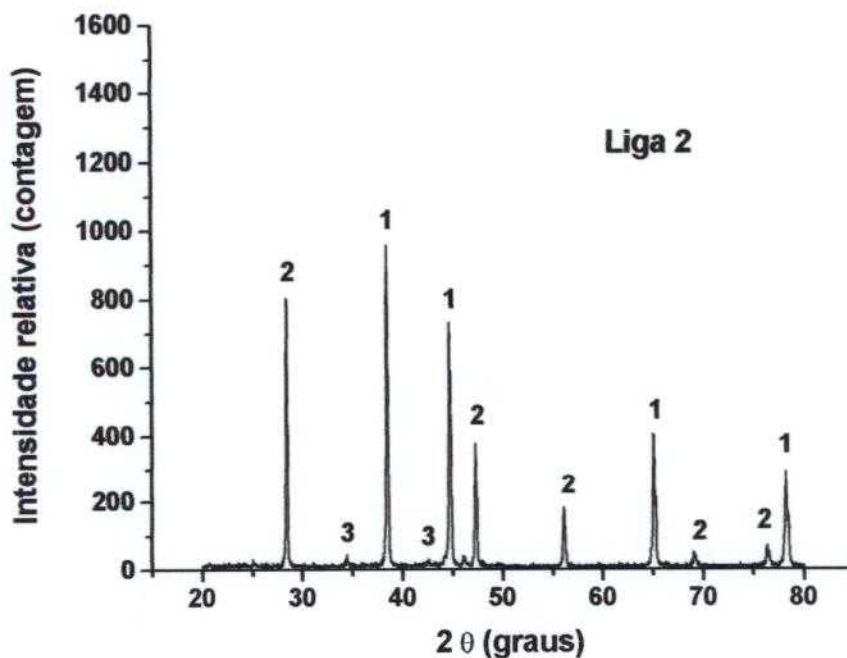


Figura 4.34. Difratograma obtido por difração de raios X (método do pó, utilizando tubo de Cu) para a liga 2, onde é possível observar nitidamente duas fases distintas: Al (1) e Si (2). Observa-se também a fase Al_2Cu (3).

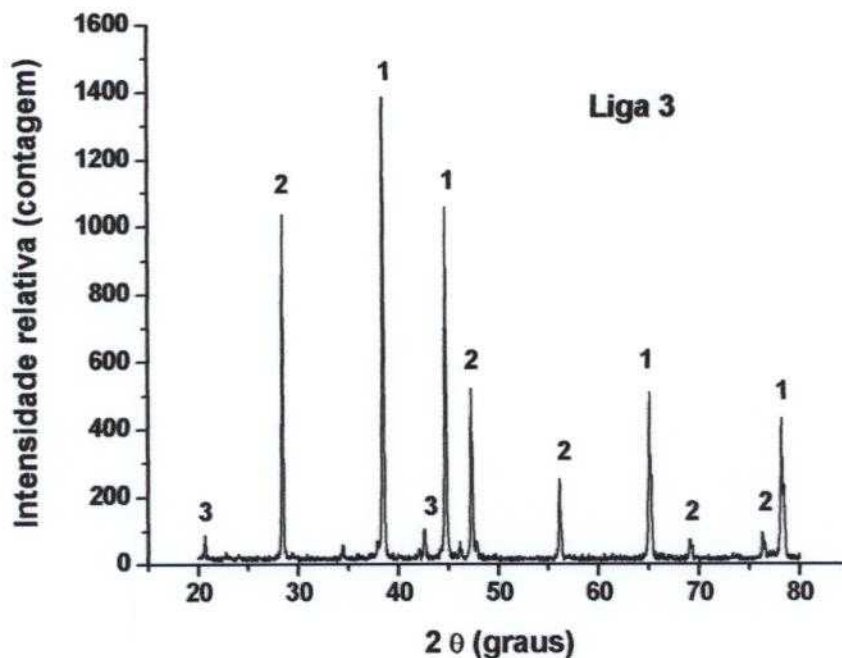


Figura 4.35. Difratograma obtido por difração de raios X (método do pó, utilizando tubo de Cu) para a liga 3, onde é possível observar nitidamente duas fases distintas: Al (1) e Si (2). Observa-se também a fase Al_2Cu (3).

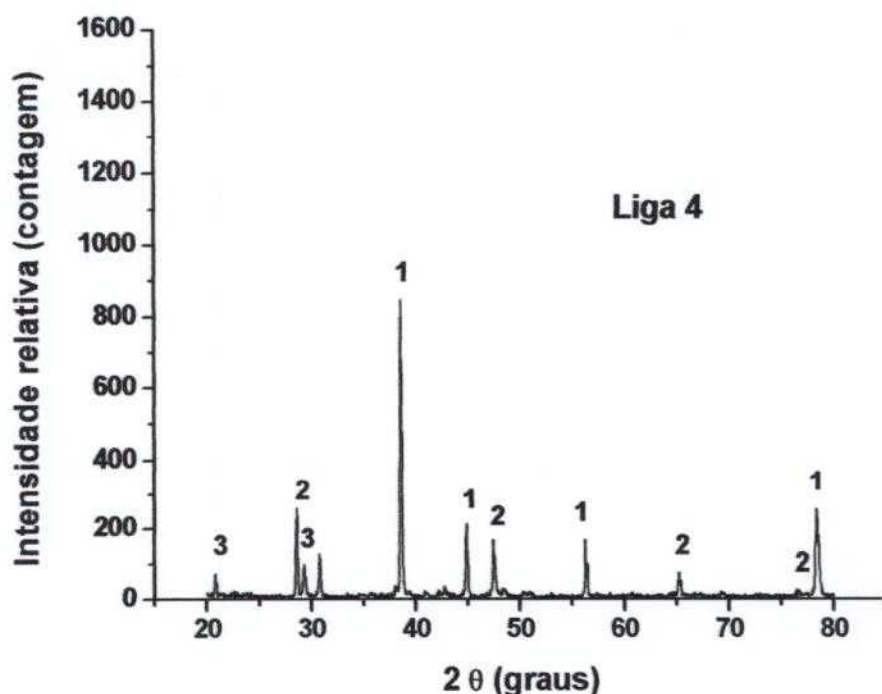


Figura 4.36. Difratograma obtido por difração de raios X (método do pó, utilizando tubo de Cu) para a liga 4, onde é possível observar nitidamente duas fases distintas: Al (1) e Si (2). Observa-se também a fase Al_2Cu (3).

Apesar das intensidades relativas variarem, os picos encontrados se repetem para as quatro ligas, mas a liga 4, produzida por metalurgia convencional, apesar de apresentar os mesmos picos tem uma região de "background" maior do que as demais, onde é possível haver outros picos não identificados. O que se nota é que as três ligas conformadas por "spray" apresentam muita semelhança em seus espectros, como uma identidade do processo de conformação por "spray", que quando comparada com a liga 4, torna essa afirmação mais evidente.

Analisando-se os picos mais intensos dos difratogramas obtidos utilizando-se as fichas ICDD-JCPDS levam a duas possibilidades: microestrutura de Al e Si (fichas 04-0787 e 27-1402, respectivamente) ou um composto de Al-Si formando a fase $\text{Al}_{3,21}\text{Si}_{0,47}$ (ficha 41-1222). Porém, pela observação das micrografias das ligas produzidas por conformação por "spray" identifica-se a formação de ilhas de silício na matriz de alumínio e não um composto Al-Si. Pela análise dos picos de baixa intensidade foi identificada a fase Al_2Cu , ficha 25-0012, não tendo sido possível a identificação da distribuição desta fase nas micrografias.

4.2.4 Laminação da liga 1

A preparação metalográfica da liga 1 apresentou dificuldades durante o polimento. Ao observar-se ao microscópio, era possível visualizar “cavidades”, o que a princípio acreditou-se ser ataque localizado, com formação de pites, ou poderia ser arrancamento de partículas de silício, em razão da diferença de dureza entre o alumínio e o silício. Havia, também a possibilidade de ser porosidade, comum ao processo de conformação por “spray”, já que a liga 1 não sofreu outros processos mecânicos após a sua fabricação. As outras ligas (2 a 4) foram utilizadas na forma final, ou seja, após passarem por vários processamentos, os quais podem eliminar a porosidade típica das ligas produzidas por conformação por “spray”.

Para dirimir as dúvidas, optou-se por laminar a liga 1, e tentou-se atingir uma redução em área de 90%, mas conseguiu-se apenas uma redução em área de 63%. Com essa redução poder-se-ia eliminar parte da porosidade. Laminou-se a frio e a quente, mas a frio, na primeira passada pelo laminador, a amostra já se fragmentou, provavelmente em razão da grande quantidade de silício que tornou o material extremamente frágil.

A laminação a quente também não foi fácil. Primeiramente, tentaram-se dois passes por vez, mas a fragmentação ocorreu antes de obter-se a redução possível. Decidiu-se, então, fazer um passe de cada vez, e encharcar a amostra por 40 minutos à temperatura de 465-497 °C. Conseguiu-se a redução possível, mas obteve-se um material cheio de defeitos macro e microestruturais.

Seguiu-se um procedimento experimental que se sabe não ser o ideal e nem, tampouco, o usado nas indústrias, mas para os nossos objetivos foi o suficiente. A Figura 4.37 mostra a micrografia óptica da liga 1 laminada a quente, após lixamento e polimento, provando que o que se tinha anteriormente eram poros, que foram eliminados após a laminação.

As Figuras 4.38 e 4.39 apresentam os difratogramas da liga 1 após laminação a quente e a frio, respectivamente, para simples comparação com aquelas produzidas nas condições iniciais da liga 1 como recebida.

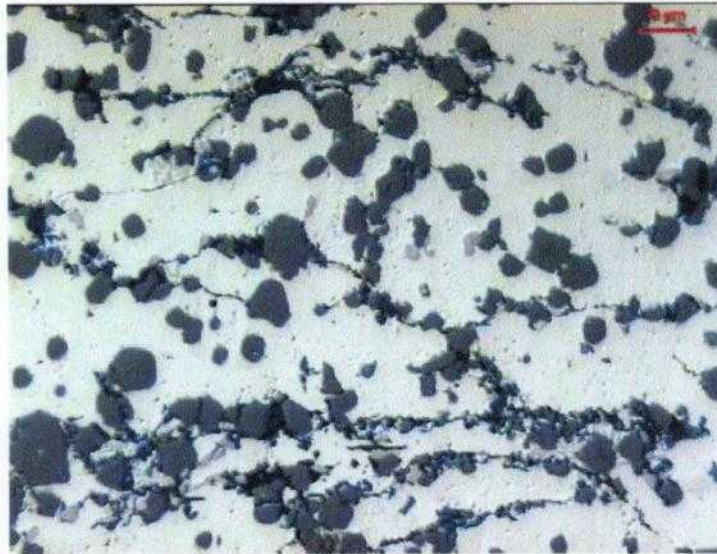


Figura 4.37. Micrografia obtida por microscopia óptica da liga 1, após laminação a quente, com redução de 63%, apresentando vários defeitos microestruturais, inclusive arrancamento de partículas de silício primário.

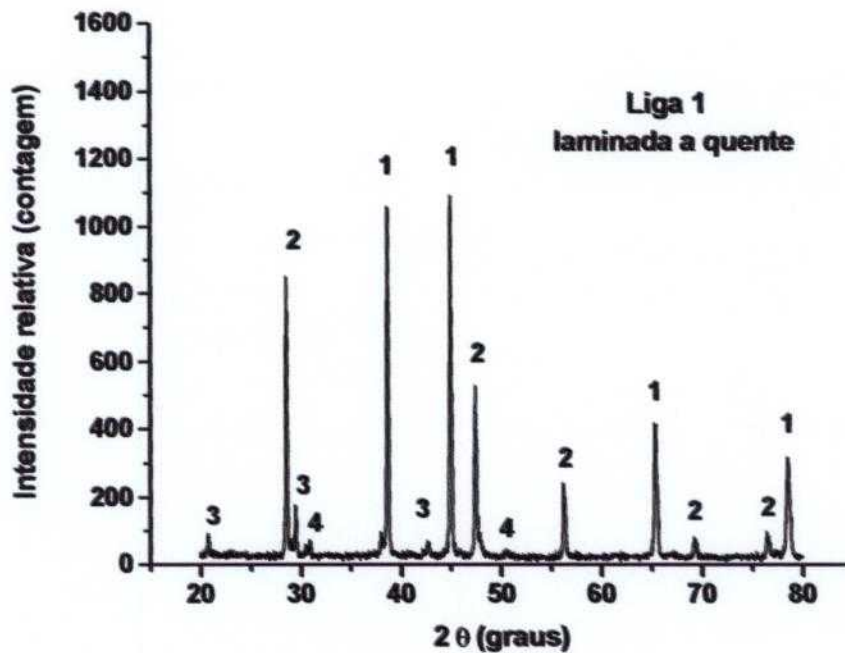


Figura 4.38. Difratograma obtido por difração de raios X (método do pó) para a liga 1, após laminação a quente, onde é possível observar além das fases observadas na liga como recebida, ou seja: Al (1), Si (2) e a fase Al_2Cu (3), uma nova fase (4) que não foi possível identificar.

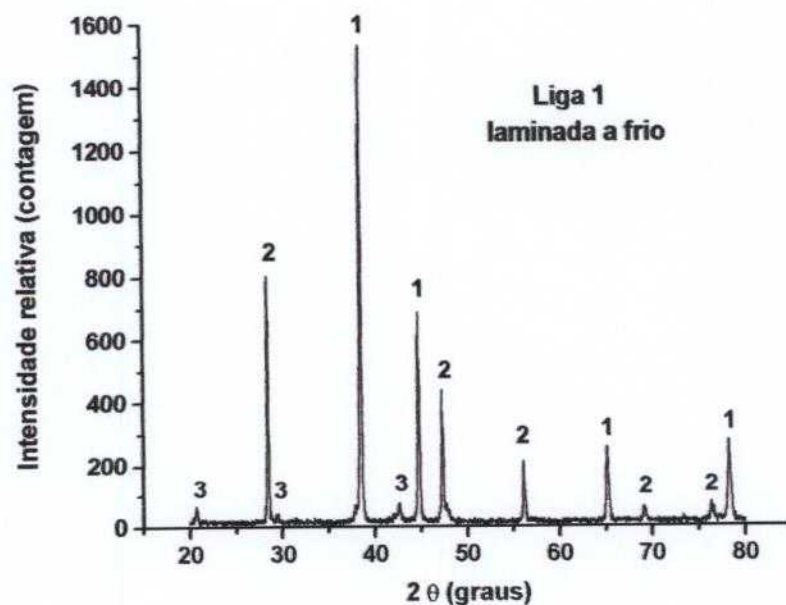


Figura 4.39. Difratograma obtido por difração de raios X (método do pó) para a liga 1 após laminação a frio com menos de 30% de redução em área, onde as diferenças com relação à liga 1 como recebida, são irrelevantes.

Não se percebe mudanças significativas no difratograma da liga 1 em consequência da laminação a frio, a não ser as intensidades e deslocamentos dos picos de Al e Si.

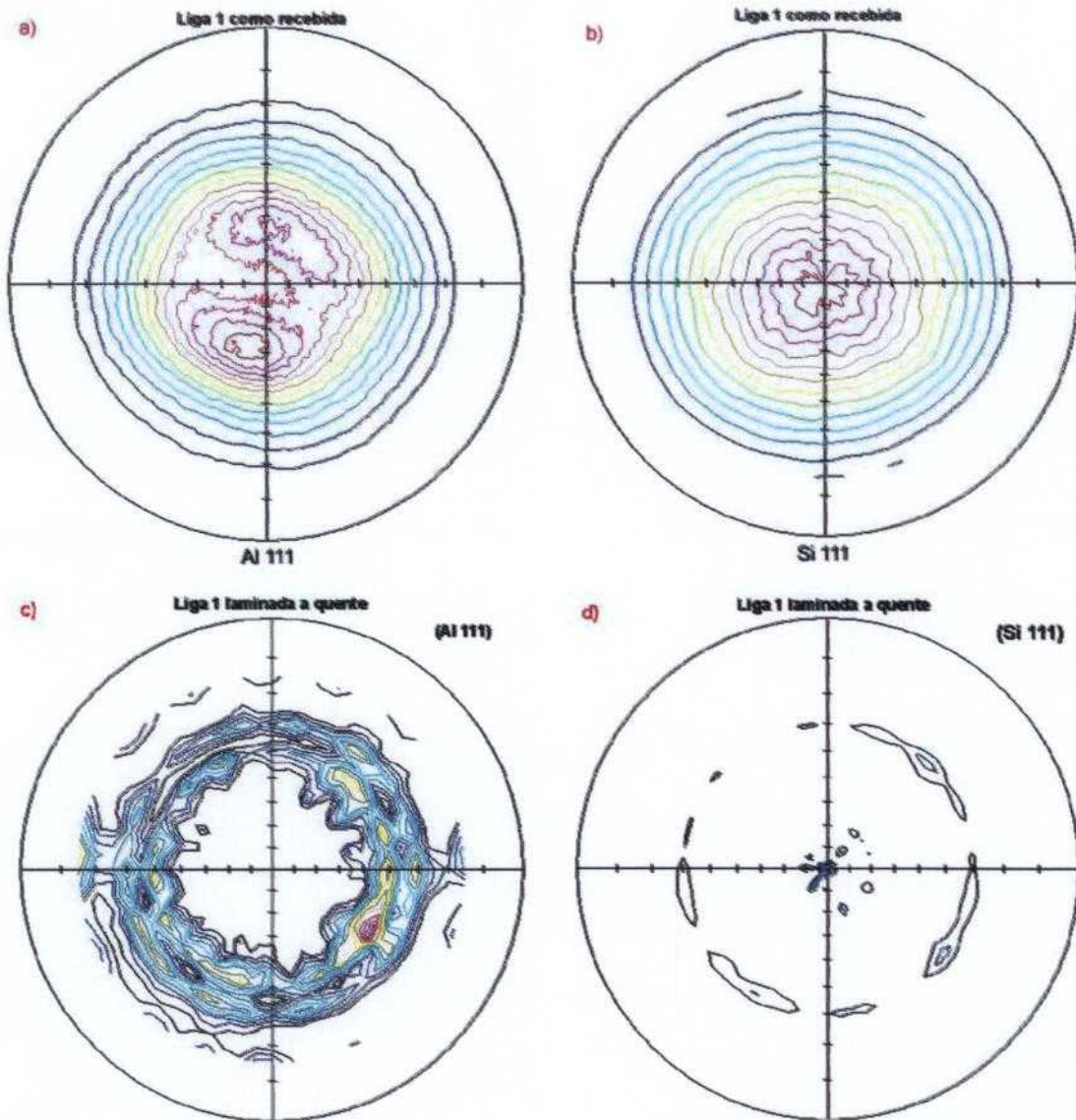
Apesar de não ser recomendável o aparecimento de uma orientação preferencial nestes materiais conformados por "spray", para uso em camisas de cilindro, não se tem conhecimento, na literatura, de trabalhos de pesquisa que visem à análise e discussão da textura nestes materiais, o que deve estar relacionado ao forte interesse comercial que dificulta o acesso a informações pertinentes. O grupo de materiais do IPEN tem desenvolvido pesquisas neste sentido, visando à caracterização completa destas ligas [76-82].

É sabido que o alumínio possui uma textura típica, após laminação a frio ou a quente. Como não há estudo sobre a textura cristalográfica destas quatro ligas, optou-se pela análise com Figuras de pólos de todas elas, inclusive da liga 1, como recebida, laminada a quente e a frio.

As Figuras 4.40 a 4.43 apresentam as figuras de pólos das quatro ligas, mas apenas aquelas com plano (111), um dos planos de maior intensidade, comuns ao alumínio e ao silício. Observa-se textura, mas uma textura branda, mesmo na

liga 1. Acredita-se que a grande quantidade de Si pode impedir o deslocamento dos planos de escorregamento, impedindo a formação da textura peculiar ao Al. O cálculo do "times random" para todas as ligas deu, aproximadamente, o valor de 1,87, a não ser pelas figuras de pólos recebidas do Laboratório da Universidade de Rolla MI EUA, cujo valor foi de aproximadamente 1,92.

Isso reforça a idéia de que é o silício, provavelmente associado a outros elementos de liga, que impede a formação de textura natural ao alumínio.



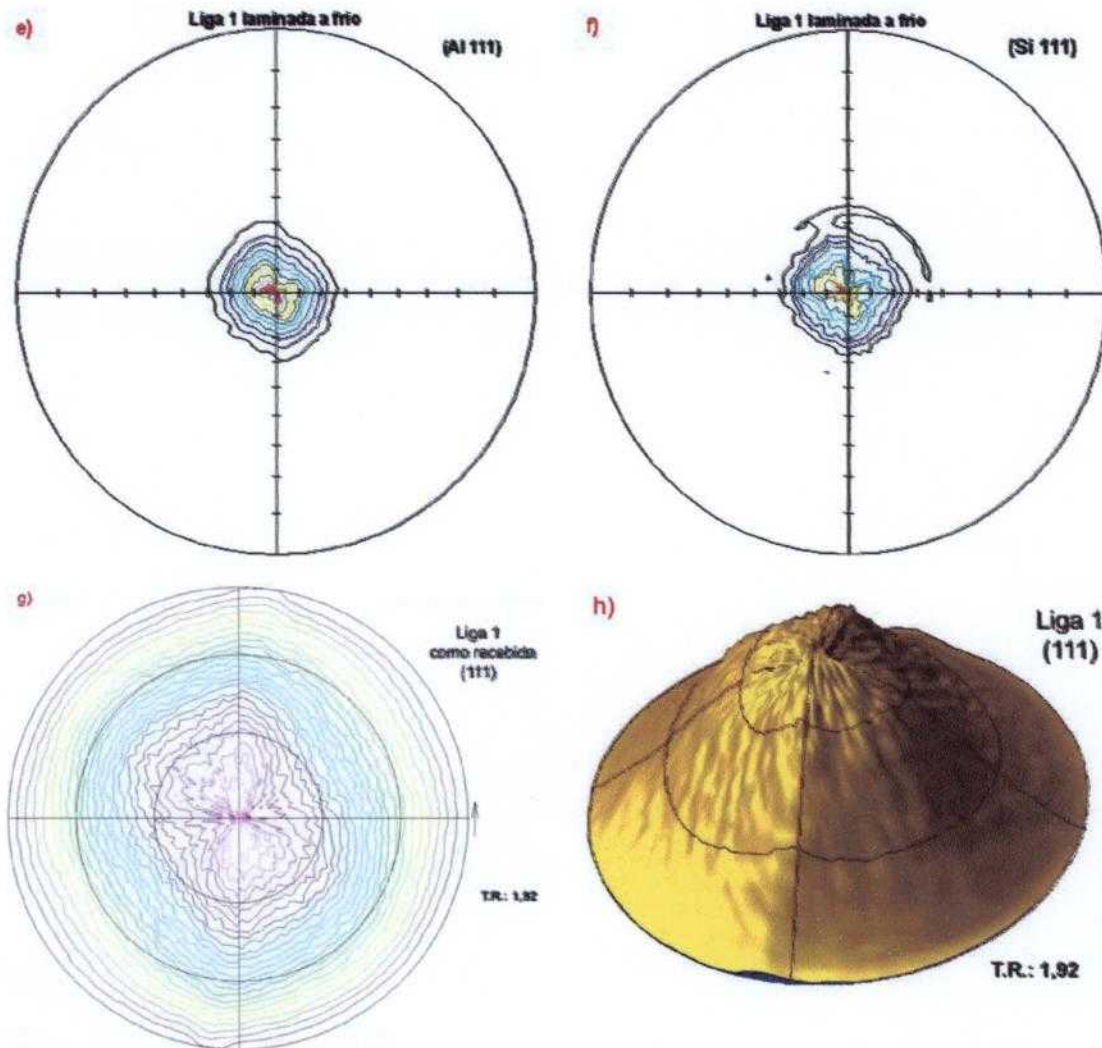


Figura 4.40. Figuras de pólos da liga 1: (a) como recebida (Al 111); (b) como recebida (Si 111); (c) laminada a quente (Al 111); (d) laminada a quente (Si 111); (e) laminada a frio (Al 111); (f) laminada a quente (Si 111); (g) como recebida bidimensional (Al 111) produzida no Laboratório da Universidade Rolla MI com feixe mais colimado e (h) como recebida tridimensional (Al 111) produzida no Laboratório da Universidade de Rolla MI, com feixe mais colimado.

Observa-se que no material como recebido, na figura formada pelo plano (111) do alumínio como do silício, as isolinhas aparecem concêntricas, não se notando nenhuma particularidade significativa. Já o material laminado a quente tem uma figura de pólo muito diferente. Os grãos dessas ligas foram observados, porém não foram medidos em razão desses grãos, não serem bem delineados. Quando se observa a figura de pólos da liga 1 laminada a quente, (tanto o alumínio como o silício) verifica-se que isolinhas de baixa intensidade formam um anel em volta de todos os quadrantes, sugerindo uma concentração de partículas que foram medidas, já que se sabe que os grãos são muito pequenos, da ordem de tamanho do silício primário. A liga 1 laminada a frio, apesar da pouca redução,

também se mostrou bem diferente da liga 1 como recebida, apesar das isolinhas aparecerem bem concêntricas e não haver textura. A figura de pólo (Figura 4.25 "h") recebida do Laboratório da Universidade de Rolla MI mostrou muita semelhança com a liga 1 como recebida, a não ser pela maior quantidade de isolinhas.

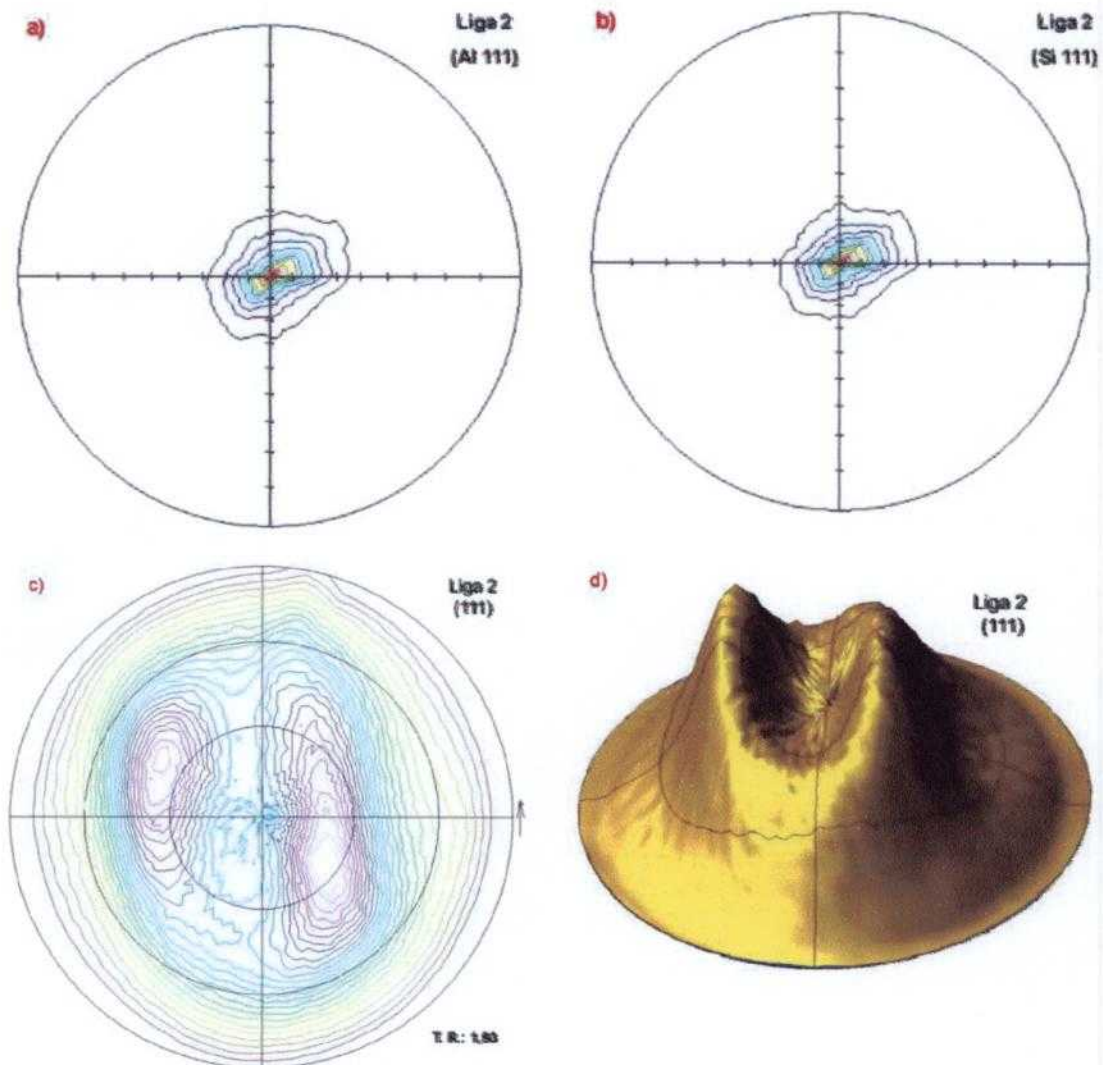


Figura 4.41. Figuras de pólos da liga 2: (a) como recebida (Al 111); (b) como recebida (Si 111); (c) como recebida bidimensional (Al 111) produzida no Laboratório da Universidade de Rolla MI com feixe mais colimado e (d) como recebida tridimensional (Al 111) produzida no Laboratório da Universidade de Rolla MI, com feixe mais colimado.

A liga 2 mostrou um comportamento muito parecido com o da liga 1 laminada a frio, apresentando isolinhas concêntricas muito próximas do centro da projeção estereográfica. A figura de pólos feita pelo Laboratório da Universidade

de Rolla MI apresenta simetrias em dois quadrantes, contudo, o "times randon" é muito baixo.

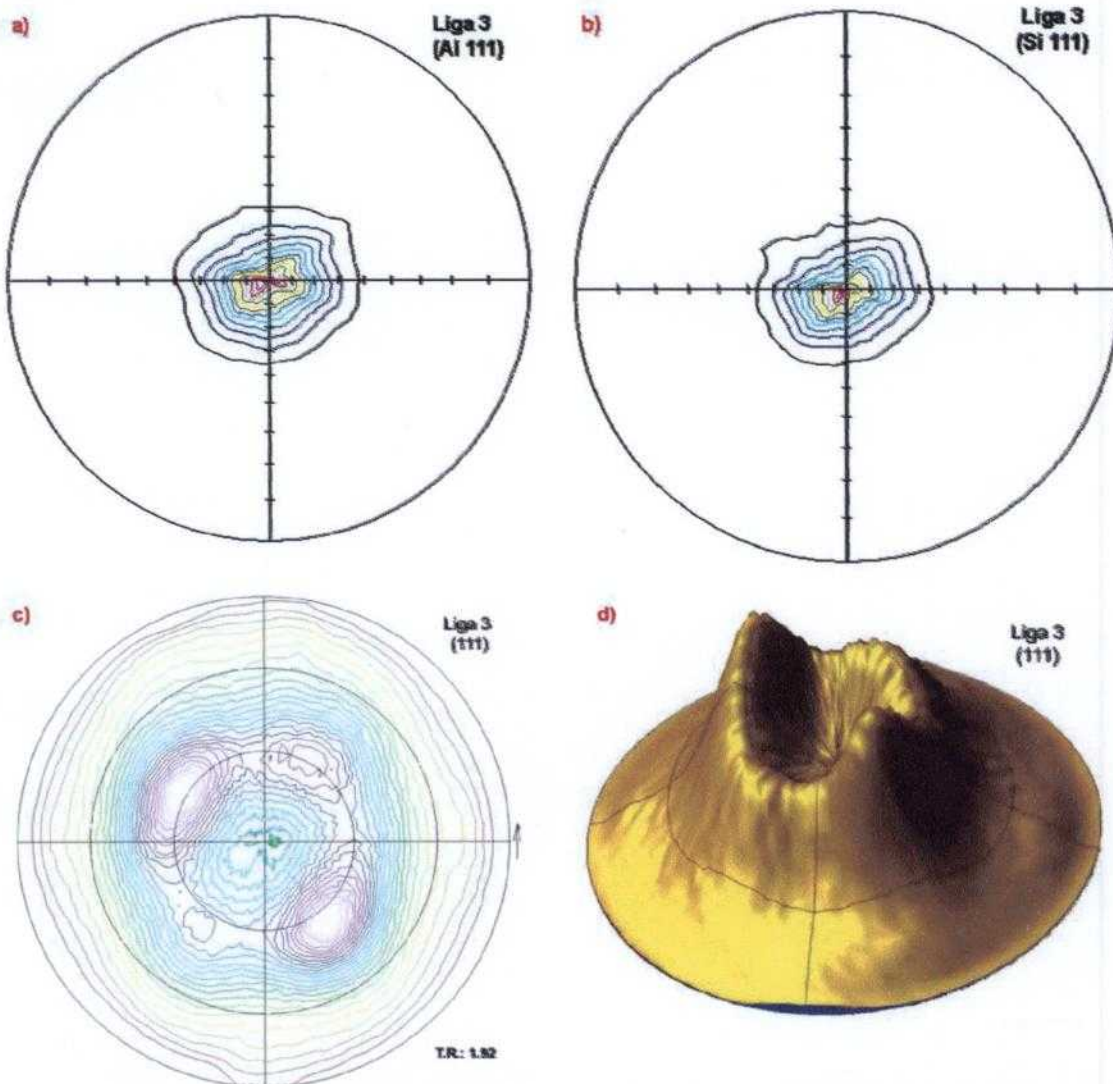


Figura 4.42. Figuras de pólos da liga 3: (a) como recebida (Al 111); (b) como recebida (Si 111); (c) como recebida bidimensional (Al 111) produzida no Laboratório da Universidade de Rolla MI com feixe mais colimado e (d) como recebida tridimensional (Al 111) produzida no Laboratório da Universidade de Rolla MI, com feixe mais colimado.

A liga 3 (Figura 4.42) apresenta simetria nos quatro quadrantes, sem, contudo apresentar textura. Apesar das três ligas terem sido produzidas pelo mesmo processo de fabricação, não apresentando orientação preferencial que é um dos requisitos na fabricação de camisas de cilindro, assim mesmo, observa-se que as diferenças nos difratogramas e nas figuras de pólos são características individuais, uma identidade, de cada uma das ligas.

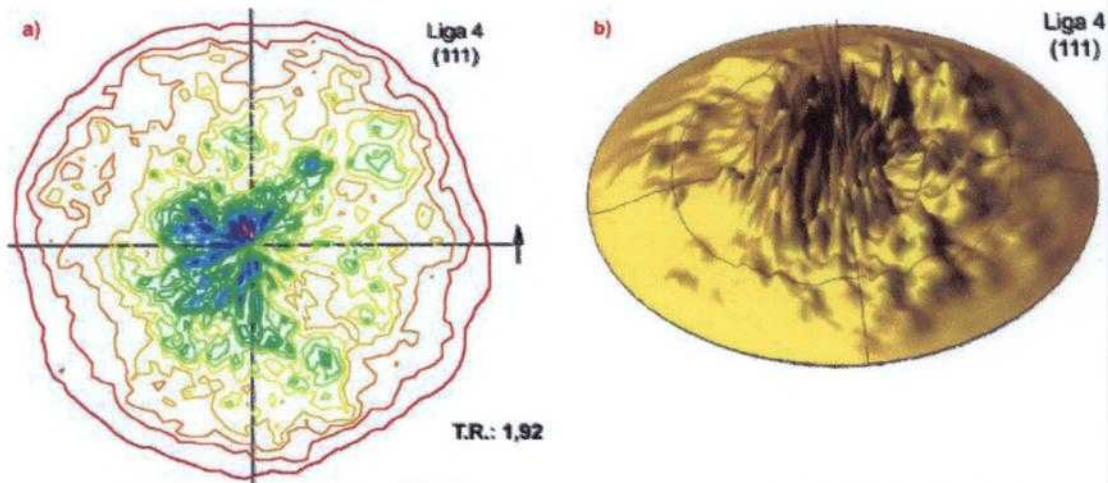


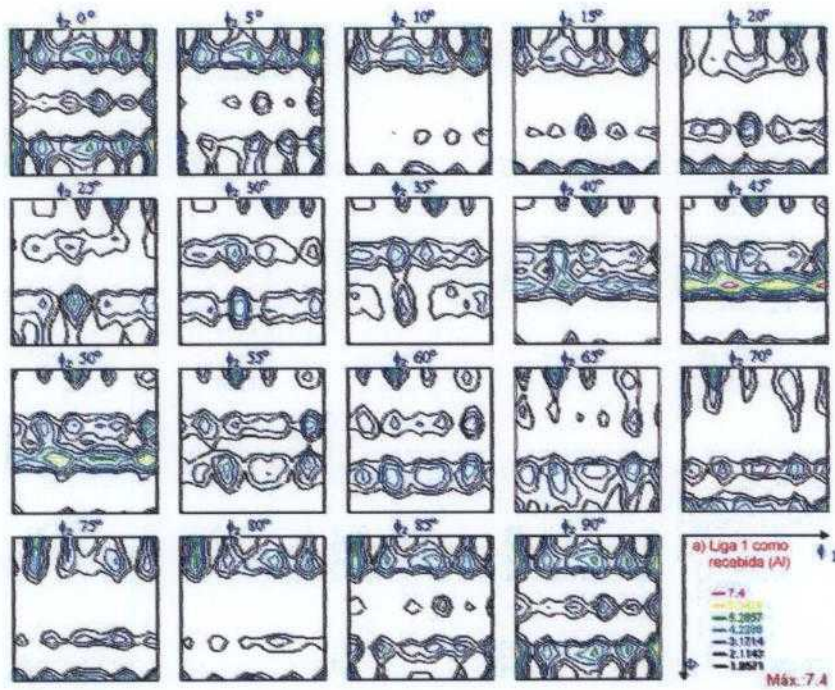
Figura 4.43. Figuras de pólos da liga 4: (a) como recebida bidimensional (Al 111) produzida no Laboratório da Universidade de Rolla com feixe mais colimado e (b) como recebida tridimensional (Al 111) produzida no Laboratório da Universidade de Rolla MI, com feixe mais colimado.

A liga 4 (Figura 4.43) só possui figuras de pólos como resultado das análises realizadas nos EUA, em razão de ser muito pequena a amostra que se tinha e o colimador do Laboratório de Difração de Raios X do IPEN ser menos colimado. Nesta liga, não se observa nenhuma semelhança com as demais ligas, o que se atribui ao processo de fabricação da liga. Acredita-se que a concentração observada no centro da esfera de referência seja em função da distribuição e tamanho não homogêneos da fase de silício primário.

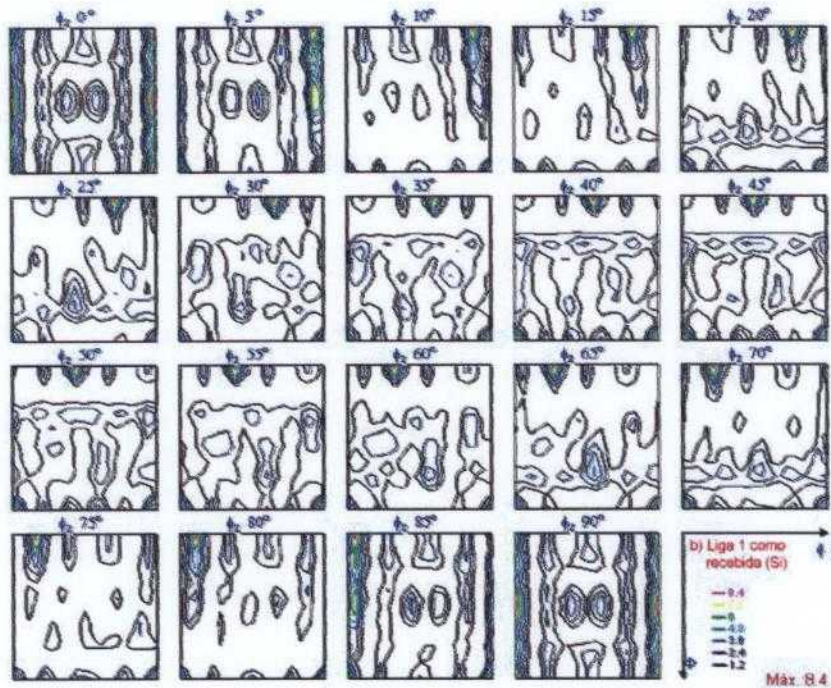
Sabe-se que para descrever a textura com auxílio de figuras de pólos diretas é um procedimento muito útil, mas as informações que elas contêm são incompletas e semiquantitativas, já que representam apenas os planos $\{hkl\}$ difratados pelo material.

Uma descrição mais completa da textura deve incluir informações sobre a distribuição das orientações dos cristais, o que é representado por um plano e por uma direção $\{hkl\}\langle uvw \rangle$, e a fração volumétrica de cada orientação presente. Isto pode ser obtido com o auxílio da função de distribuição de orientações cristalinas (FDOC), que especifica a frequência de ocorrência ou a probabilidade de encontrar determinadas orientações em uma amostra do material em estudo. Num material sem textura, esta probabilidade é igual à unidade.

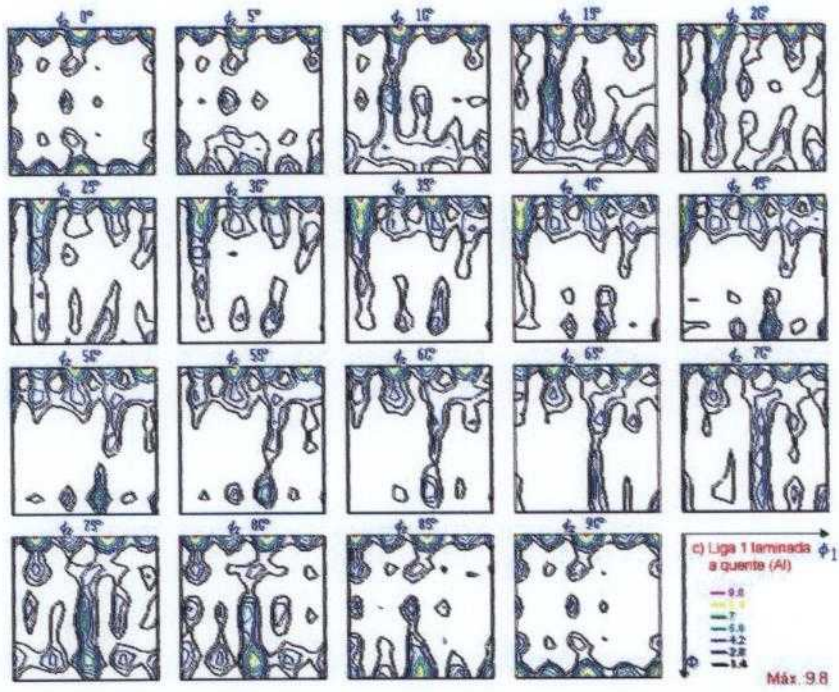
A FDOC de cada uma das três ligas (1, 2 e 3) aqui estudadas é apresentada nas Figuras 4.44 a 4.46. Não foi possível fazer a FDOC para a liga 4 porque o "software" dos dois laboratórios são incompatíveis, i.e., os dados obtidos não podem ser transportados de um software para outro.



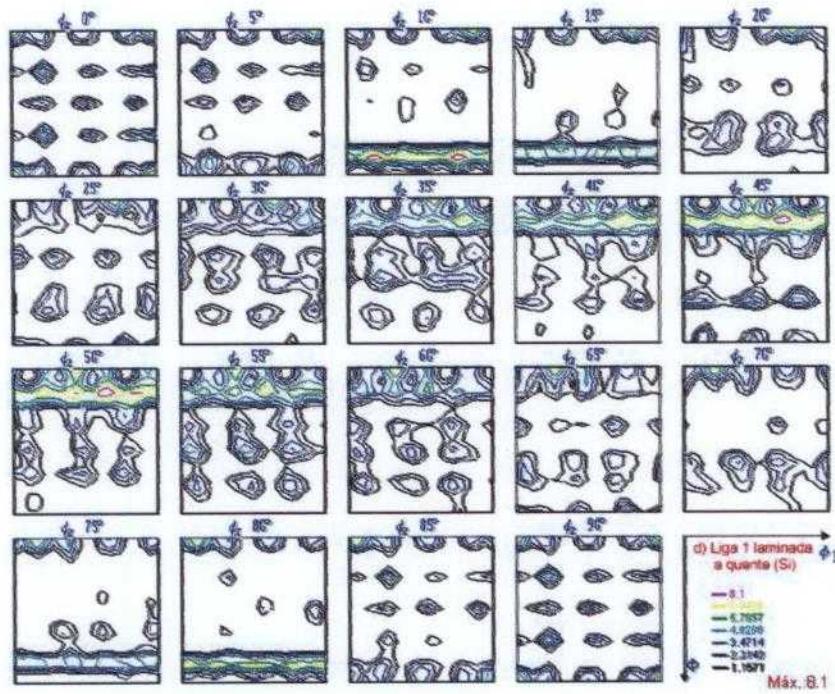
(a)



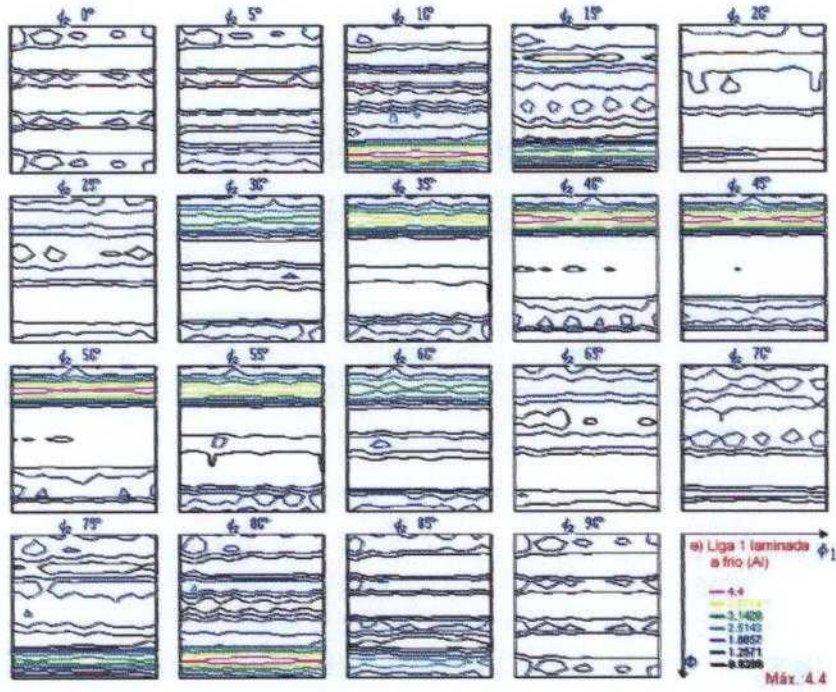
(b)



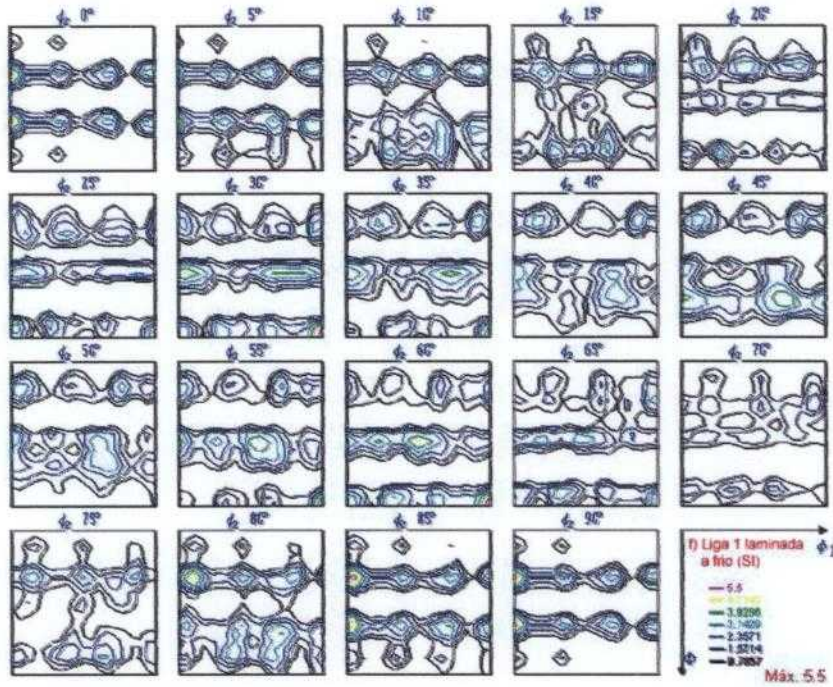
(c)



(d)

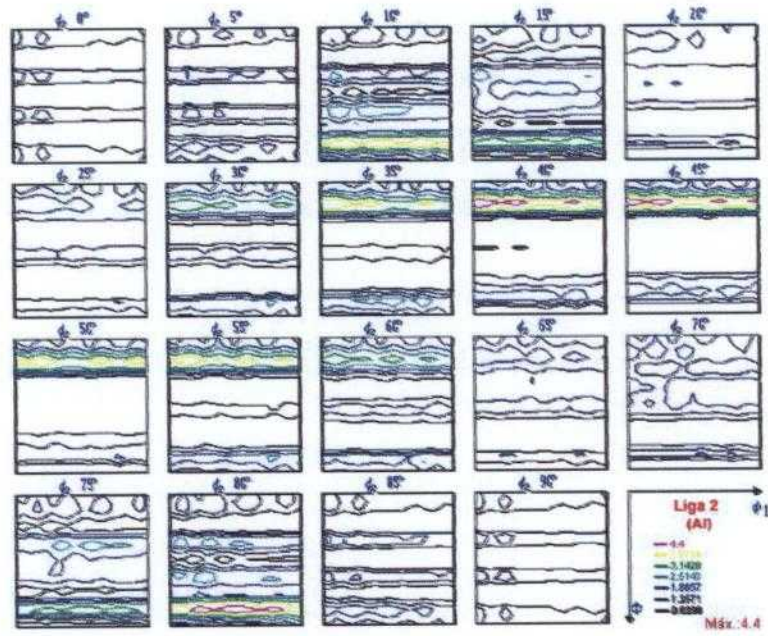


(e)

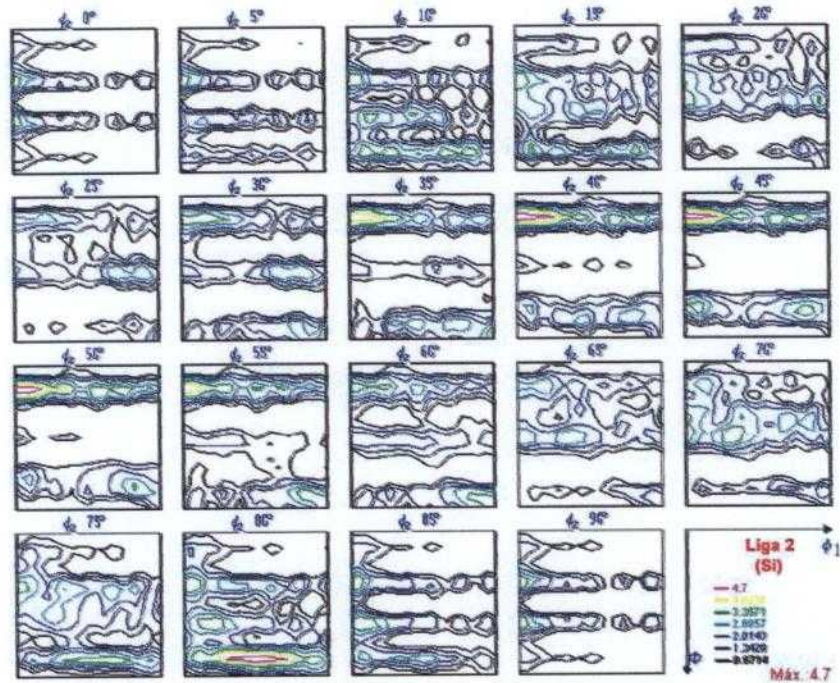


(f)

Figura 4.44. Mapas da função de distribuição de orientações da liga 1 com suas respectivas orientações cristalográficas: (a) como recebida (Al); (b) como recebida (Si); (c) laminada a quente (Al); (d) laminada a quente (Si); (e) laminada a frio (Al) e (f) laminada a frio (Si).

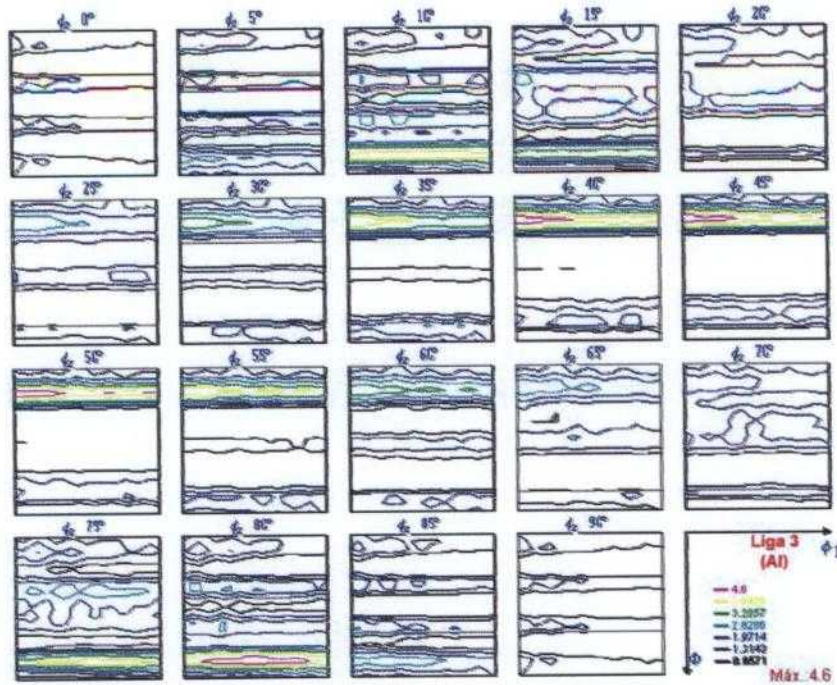


(a)

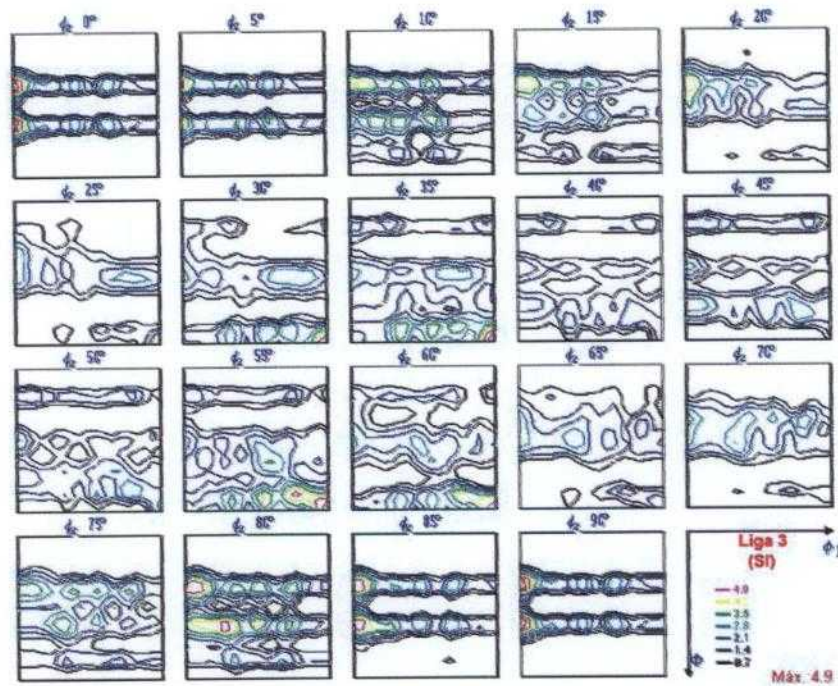


(b)

Figura 4.45. Mapas da função de distribuição de orientações da liga 2 e suas respectivas orientações cristalográficas: (a) como recebida (Al) e (b) como recebida (Si).



(a)



(b)

Figura 4.46. Mapas da função de distribuição de orientações da liga 3 e suas respectivas orientações cristalográficas: (a) como recebida (Al) e (b) como recebida (Si).

A FDOC pode ser calculada a partir das figuras de pólos diretas, obtidas por difração de raios X, ou pode ser medida diretamente, usando-se a técnica de

EBSD. Ela é, normalmente, representada graficamente por seções de φ_2 constante com curvas de nível de isovalor para ser interpretada pelos ábacos [71].

Para todas as ligas, as FDOC's apresentaram textura de fibra, cujos ângulos foram medidos com auxílio do software que as produziu, e a orientação cristalográfica foi calculada utilizando-se os ângulos de Euler [71], para $\varphi_1 = 0^\circ$, $\Phi = 15^\circ$ $\varphi_2 = 45^\circ$. A fibra mais intensa tem orientação em (115).

Esta orientação preferencial não está calculada diretamente nos ábacos, e por isso foi calculada com o uso dos ângulos de Euler [71].

4.2.5 Medidas de difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Para efeito de comparação, as Figuras 4.47 a 4.49 mostram micrografias de imagens orientadas (MIO) obtidas pela técnica de EBSD. Esta técnica é importante porque pela simples observação das imagens formadas, têm-se imediatamente informações sobre os grãos e sua orientação. Contudo, a preparação das amostras não é simples, principalmente no que diz respeito às amostras deste estudo. O objetivo da apresentação destas figuras é provar que é possível obter padrões para este tipo de liga, mas requer um estudo aprofundado de como preparar a superfície de tais ligas de forma confiável.

As figuras de pólos obtidas pela técnica de EBSD comprovam os resultados obtidos por difração de raios X, mostrando que os materiais deste estudo apresentam uma textura branda. Estas medidas foram realizadas com base no parâmetro de rede do alumínio, e acredita-se que as regiões que aparecem bem nítidas nas figuras são o silício. O padrão obtido para a liga 3 não tem tanta nitidez, mas, também, como as figuras geradas foram para o alumínio, provavelmente é o que a figura mostra. Como existem nesta liga outros elementos, o padrão acaba mostrando muitos pontos que não pôde identificar. A figura obtida para a liga 4 mostra regiões bem definidas que poderiam ser grãos ou regiões de silício. Na Figura 4.49 acredita-se que as áreas de maior definição são regiões ricas em silício. Como esta liga foi produzida por metalurgia convencional, vêem-se áreas com formatos irregulares, onde provavelmente encontra-se a fase de silício e outros precipitados não identificados pela técnica. Para esta liga, o índice de confiabilidade foi alto, mas apesar disso, sabendo que o equipamento não separa o alumínio e o silício, faz-se necessário, como já foi

dito, estudos mais avançados na preparação superficial destas.

Não foi possível obter padrão para a liga 1 devido à preparação da amostra. Como a liga 1 apresentou porosidade, a superfície não ficou homogênea o suficiente para se obter padrões de Kikuchi nem para o alumínio e nem para o silício.

A Figura 4.50 mostra a função de distribuição de orientações cristalográficas obtida pela técnica de EBSD para a liga 4.

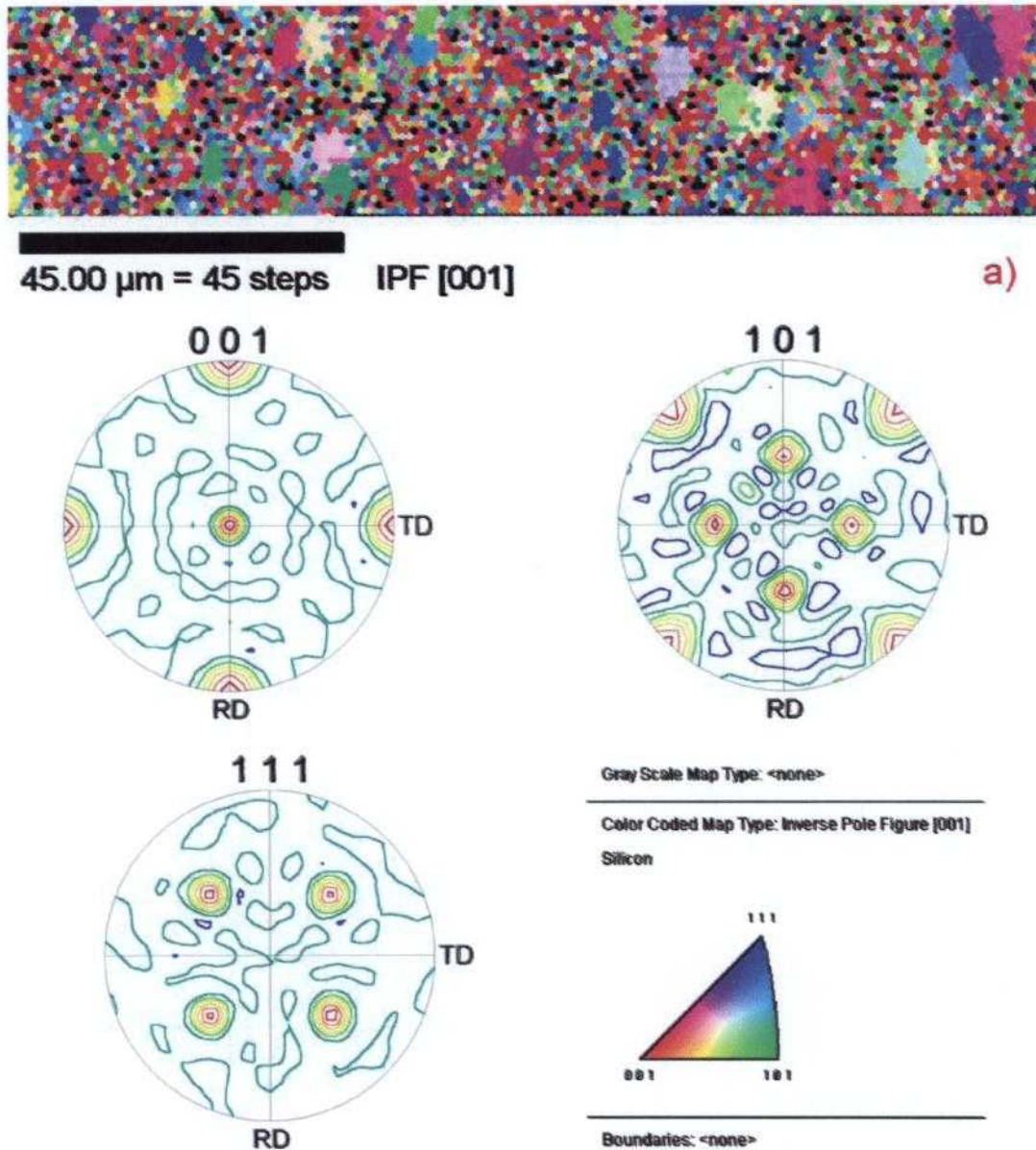


Figura 4.47. (a) Micrografia de imagem orientada (MIO) obtida por EBSD para a liga 2. (b) Figuras de pólos também obtidas pela técnica de EBSD para a liga 2.

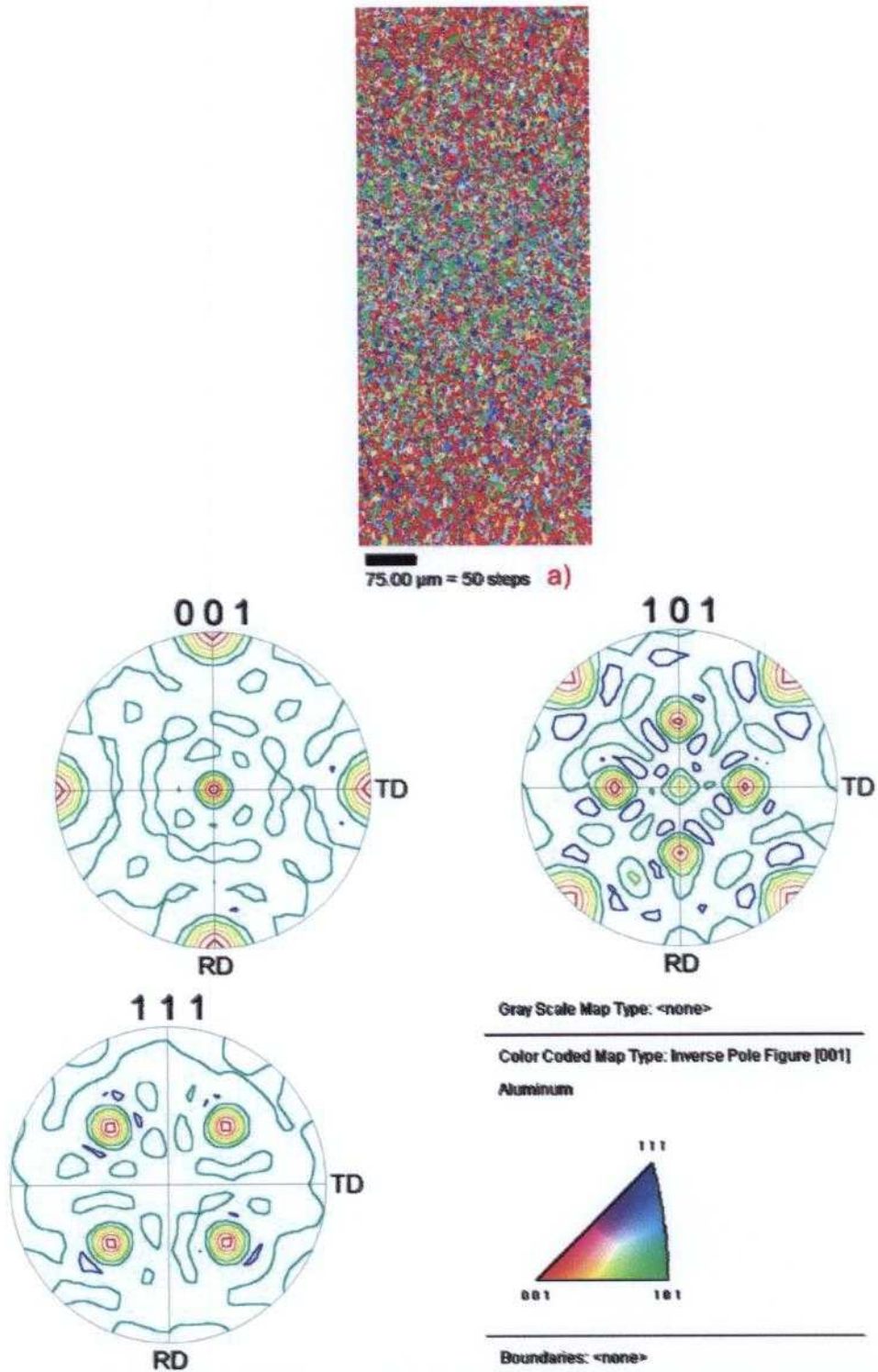


Figura 4.48. (a) Micrografia de imagem orientada (MIO) obtida por EBSD para a liga 3. (b) Figuras de pólos também obtidas pela técnica de EBSD para a liga 3.

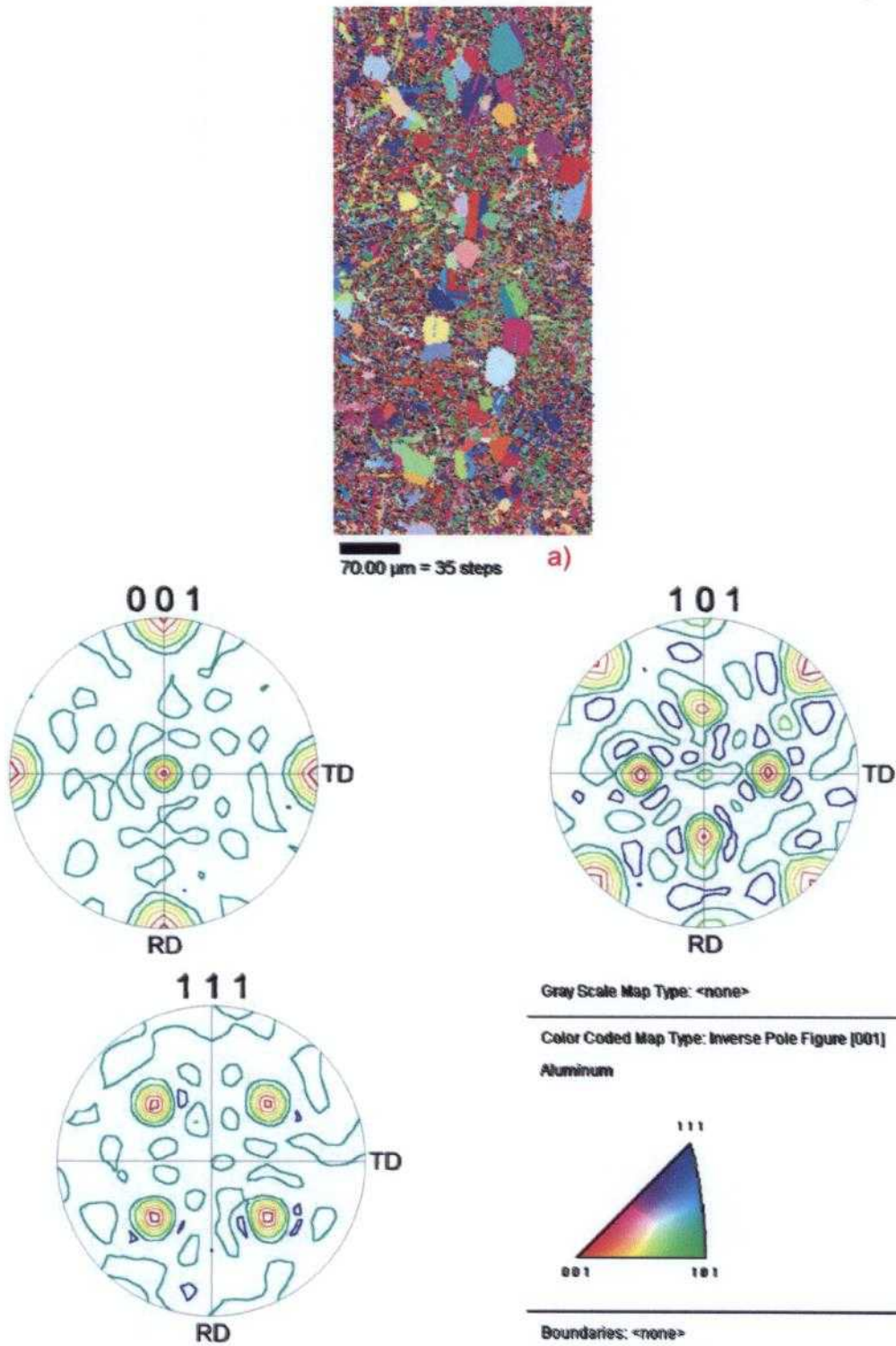


Figura 4.49. (a) Micrografia de imagem orientada (MIO) obtida por EBSD para a liga 4. (b) Figuras de pólos também obtidas pela técnica de EBSD para a liga 4.

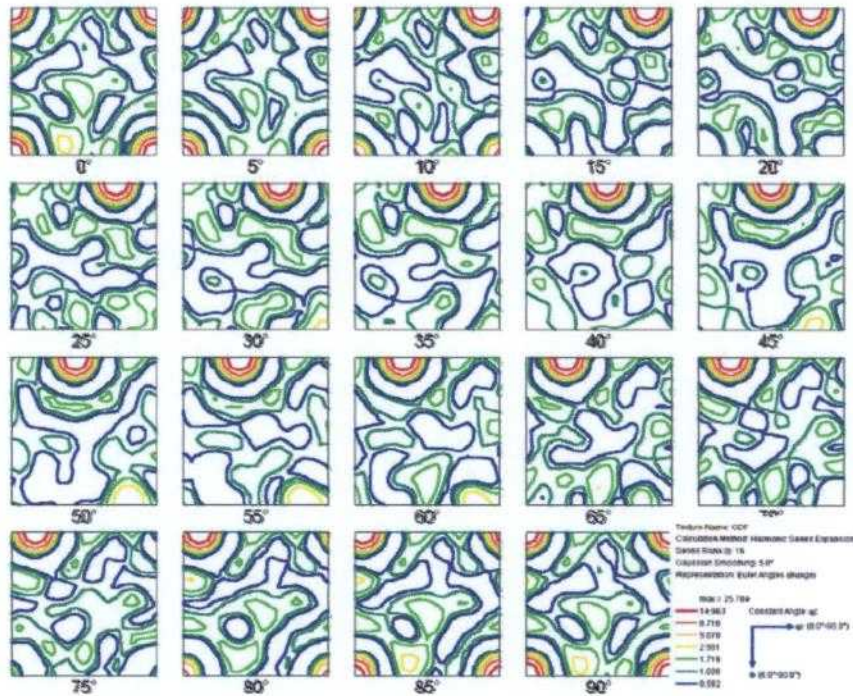


Figura 4.50. Mapa da função de distribuição de orientações da liga 4, apresentando em sua legenda as intensidades relativas, com "times random" em tomo de 2,99.

O mapa da função de distribuição de orientações da liga 4 obtido pela técnica de EBSD é apenas ilustrativo, uma vez que não podemos compará-lo com a FDO obtida por difração de raios X. O que se pode notar é que é muito diferente das FDO's obtidas para as demais ligas, havendo uma textura acentuada que não foi observada por outras técnicas.

A preparação das ligas deste estudo para utilização da técnica de EBSD ainda precisa ser aprimorada a fim de que se obtenha padrões confiáveis. O que se observa é que apesar do índice de confiabilidade ser alto, não foi conseguida uma preparação das ligas onde, o silício e o alumínio ficassem completamente nivelados, de tal forma a se obter um padrão geral da liga. Obteve-se um padrão muito bom para o silício, mas para o alumínio isso não foi possível. Há de se tentar obter com maior rigor uma preparação superficial onde, ao mesmo tempo, possa ser analisada a matriz de alumínio e as fases de silício primário.

4.3 Avaliação da resistência à corrosão

Para investigar a resistência à corrosão das ligas de alumínio-silício hipereutéticas deste estudo, foram realizados: medidas de potencial a circuito aberto versus tempo, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e o levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas.

4.3.1 Medidas de potencial a circuito aberto versus tempo

As Figuras 4.51 e 4.52 mostram a variação do potencial a circuito aberto (E_{ca}), para as quatro ligas, nos tempos iniciais de imersão (primeiros minutos), em meio de condensado sintético automotivo (CSA) com pH ajustado para 3,3 e 11, respectivamente. Todas as ligas submetidas aos ensaios eletroquímicos apresentavam o mesmo acabamento superficial, que correspondeu a polimento com pasta de diamante 1 μm .

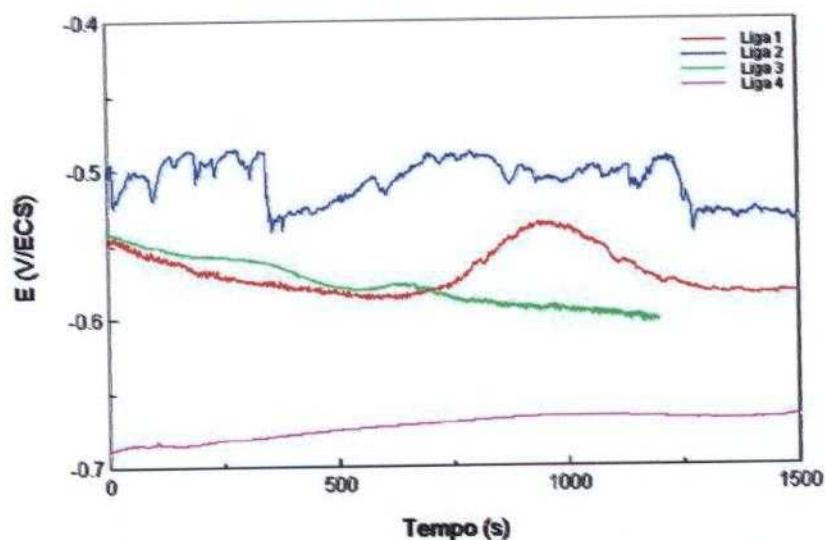


Figura 4.51. Variação do potencial a circuito aberto versus tempo para as ligas de 1 a 4 imersas em CSA pH 3,3.

A comparação dos valores de E_{ca} em função do tempo, para as várias ligas, mostrou que a liga 4 apresentou valores bem mais negativos, em relação às outras 3 ligas, durante o período monitorado. A liga 4 apresentou, também, comportamento bem mais estável, em comparação às outras testadas, e pequena tendência de aumento do potencial com o tempo de ensaio. O ataque seletivo das fases mais ativas na microestrutura desta liga, e o conseqüente enriquecimento

de fases mais nobres na superfície desta, deve ser a causa deste comportamento. As ligas 1 e 3 apresentaram comportamento de variação do potencial, e valores de potencial muito próximos do início da imersão até aproximadamente 700 s de ensaio. A partir deste período, o potencial da liga 1 apresentou oscilação suave, com aumento inicial do potencial seguido por diminuição deste após cerca de 1000 s, e estabilização após 1300 s. A diminuição inicial no potencial destas duas ligas deve-se, provavelmente, à dissolução do óxido superficial formado naturalmente ao ar, após imersão destas ligas na solução de pH 3,3, uma vez que o óxido de alumínio não apresenta estabilidade em meios com pH inferiores a 4 ou superiores a 9.

O potencial da liga 2 apresentou-se sempre mais nobre, em comparação às outras ligas, porém, também mostrou grande número de oscilações, típicas de nucleação de ataque localizado, seguido por recuperação/reforma do filme óxido. Esta liga apresentou o maior teor de níquel entre as ligas estudadas, sendo este encontrado tanto em solução sólida, como concentrado em alguns precipitados. Esta é uma das possíveis causas para os potenciais mais nobres associados a esta liga. Por outro lado, o ataque seletivo de precipitados mais ativos na liga em relação à matriz, e a eventual remoção destes com o tempo, possivelmente são a causa para as oscilações de potencial observadas. Inicialmente os precipitados menores devem ser dissolvidos e, com o tempo, os de dimensões maiores. O deslocamento das reações catódicas para as regiões vizinhas aos precipitados ativos deve causar aumento localizado do pH, e, possivelmente, a formação de um filme óxido na superfície, caso o pH atinja valores ligeiramente superiores a 4 na interface metal-meio. Deve-se salientar que o pH do meio encontra-se próximo ao limite de estabilidade do óxido de alumínio e, também, que a solução utilizada não se trata de uma solução tamponada.

Todas as amostras foram deixadas imersas durante 24 horas, e após este período, o potencial destas estava suficientemente estável para a realização dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A Figura 4.52 mostra que, desde os primeiros momentos de ensaio em meio de CSA pH 11, a liga 2 apresentava os valores menos negativos de E_{ca} , entre as quatro ligas ensaiadas. Este comportamento foi mantido durante toda a duração do ensaio. Com exceção da liga 1, que apresentou potenciais estáveis no início da imersão, a tendência observada para as outras ligas, foi de aumento do

potencial com o tempo de imersão. Para a liga 2, todavia, esta tendência só foi observada após uma pequena queda inicial de potencial. Esta diminuição deve ter sido causada pelo ataque do óxido superficial inicialmente presente na liga, pelas razões já apresentadas. Uma possível explicação para o fato desta diminuição de potencial inicial só ter sido observada para esta liga é que a cinética de dissolução do óxido nesta pode ser mais lenta do que nas demais ensaiadas, o que ocorreria caso o filme sobre esta apresentasse maior resistência, ou seja, caráter mais protetor em comparação às outras. Uma menor cinética de dissolução nesta liga pode estar relacionada com a composição da mesma, que apresenta níquel como elemento de liga, embora em baixos teores (cerca de 1%).

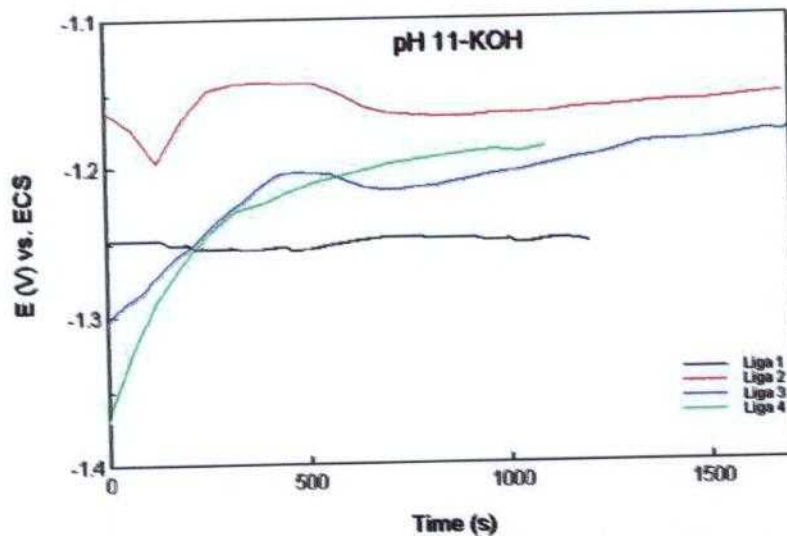


Figura 4.52. Variação do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão para as ligas 1 a 4 em CSA pH 11.

Uma provável razão para o aumento do potencial com o tempo para a maioria das ligas é dada a seguir. Considerando-se que em meios com pH superior a 9, o óxido de alumínio é instável, e que o alumínio, principal elemento desta liga, tende a apresentar corrosão com formação de AlO_2^- , seria esperado, neste meio, o ataque corrosivo da liga. Todavia, uma vez que a composição do eletrólito (CSA) é complexa, o aumento de potencial observado deve estar associado à deposição de produtos de corrosão, por exemplo, aluminatos, na superfície das ligas. De fato, a deposição de produtos de corrosão de coloração cinza brilhante foi identificada sobre todas as amostras expostas a este meio.

As diferenças observadas entre as ligas, no comportamento de variação do E_{ca} com o tempo, pode ser explicada por variações na cinética de dissolução e, conseqüentemente, deposição de produtos insolúveis de corrosão sobre estas. Na liga 1, a maior estabilidade inicial do potencial pode ter ocorrido por um equilíbrio entre os processos de dissolução da liga e deposição dos produtos de corrosão. Isto poderia ocorrer no caso de os produtos de corrosão sobre esta liga se apresentarem menos contínuos e, portanto, com características menos protetoras que os formados sobre as demais ligas. A observação da superfície desta liga por MEV, após 6 dias de imersão, apóia esta hipótese, notando-se que os produtos na liga 1 são mais descontínuos e porosos que sobre as outras ligas, conforme está apresentado mais adiante.

4.3.2 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Amostras das quatro ligas de Al-Si-Cu hipereutéticas foram submetidas a ensaios diários de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) por seis dias seguidos, sendo estes realizados em triplicata. Foi observada a repetibilidade dos resultados.

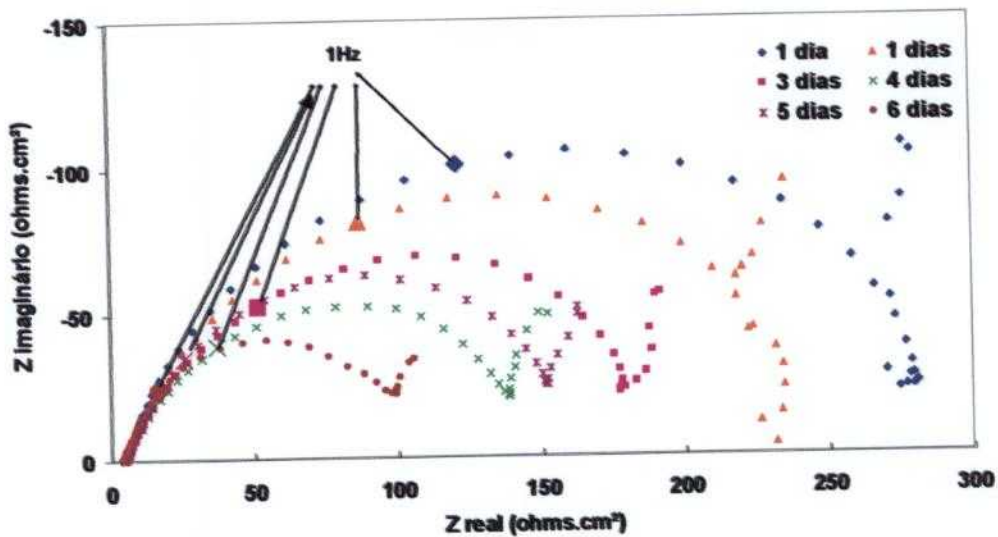
4.3.2.1 Ensaios em CSA pH 3,3

As Figuras 4.53 a 4.56 apresentam os diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode para as ligas de 1 a 4, respectivamente.

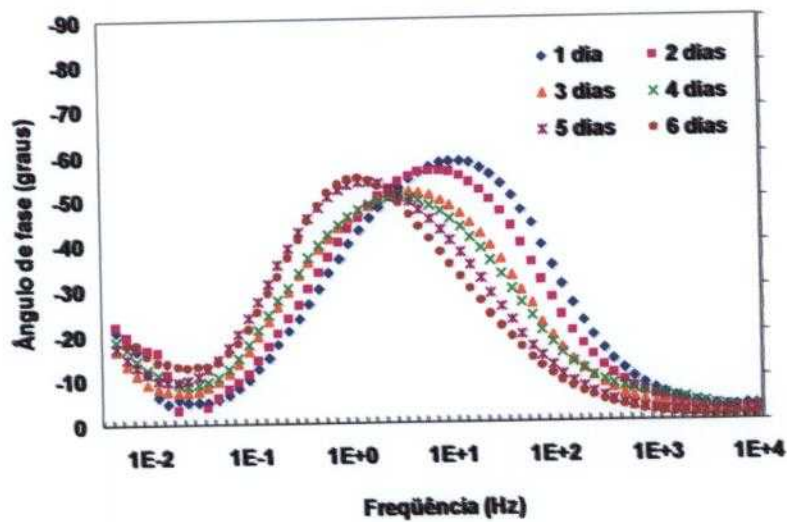
Os diagramas de Nyquist para a liga 1 são compostos por um arco capacitivo achatado na região de médias freqüências, cujo diâmetro diminui continuamente com o tempo de ensaio, entre 1 e 4 dias, apresentando um pequeno aumento entre 4 e 5 dias, e nova diminuição entre 5 e 6 dias. Em baixas freqüências, o diagrama assume uma forma típica de ataque localizado. A tendência do ângulo de fases no diagrama de ângulo de fase de Bode, nas baixas freqüências, apóia esta observação. Ataque localizado, conforme indicado pelos espectros de impedância na região de baixas freqüências, foi, de fato, associado com amostras da liga 1. Este ataque é conseqüência da microestrutura complexa desta liga que, além de um grande número de precipitados intermetálicos de

composição variada, apresenta também porosidades as quais foram associadas com início de processos corrosivos.

A constante de tempo na região de médias freqüências (ordem de 10 Hz ou inferiores), por sua vez, deve-se provavelmente a processos interfaciais associados com o carregamento da dupla camada elétrica e de transferência de carga.



(a)



(b)

Figura 4.53. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fases de Bode (b) para a liga 1 em CSA (pH 3,3) em tempos de imersão de 1 a 6 dias.

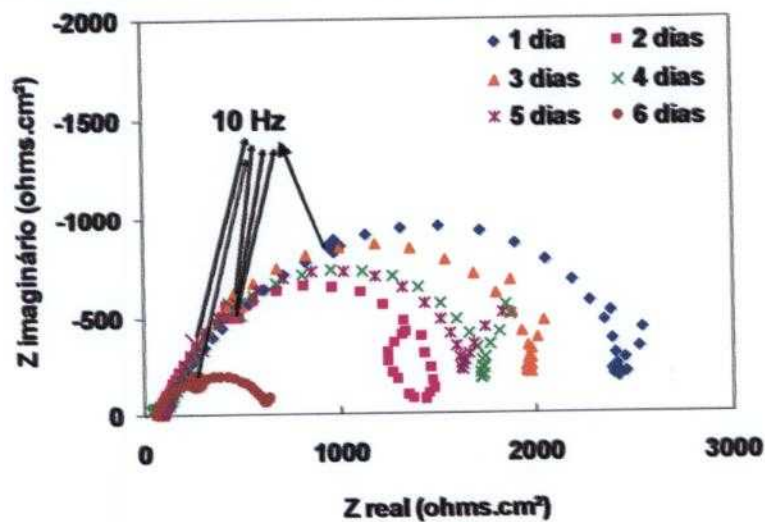
A análise dos diagramas de Nyquist e de ângulo de fases de Bode mostra a evolução da condição da interface sem que, aparentemente, haja mudança no mecanismo das reações interfaciais, já que a forma dos diagramas se mantém durante todo o decorrer do experimento. A diminuição do pico de ângulo de fases, a médias frequências entre 1 e 4 dias, mostra a diminuição do caráter capacitivo com o tempo, e o deslocamento deste o pico para mais baixas frequências indica a diminuição na cinética dos fenômenos interfaciais com o tempo. Este resultado pode ser explicado pela crescente eliminação de precipitados intermetálicos da superfície da liga, seja pela dissolução daqueles com caráter anódico em relação à matriz, ou pela remoção dos de caráter catódico, devido ao ataque da matriz em redor, causando a diminuição da cinética dos processos interfaciais, com o tempo de ensaio. Outra possível explicação para a diminuição da cinética destes processos é a polarização da reação catódica, pela formação de produtos de corrosão nestas regiões, como, por exemplo, na fase de silício primário. Entre 4 e 5 dias, o caráter capacitivo dos fenômenos interfaciais e a impedância aumentaram, provavelmente pela precipitação de produtos de corrosão os quais atuariam inicialmente como uma "barreira" parcial entre o metal e o meio, todavia, a diminuição da impedância entre 5 e 6 dias, sugere que esta camada de produtos de corrosão precipitados não apresentava caráter protetor, possibilitando o ataque nas regiões de defeitos da mesma, como, por exemplo, nos poros desta.

Comportamento similar ao da liga 1 foi obtido para a liga 2, porém esta última apresentou valores de impedância muito superiores ao da liga 1, durante todo o período de ensaio, conforme mostrado na Figura 4.54.

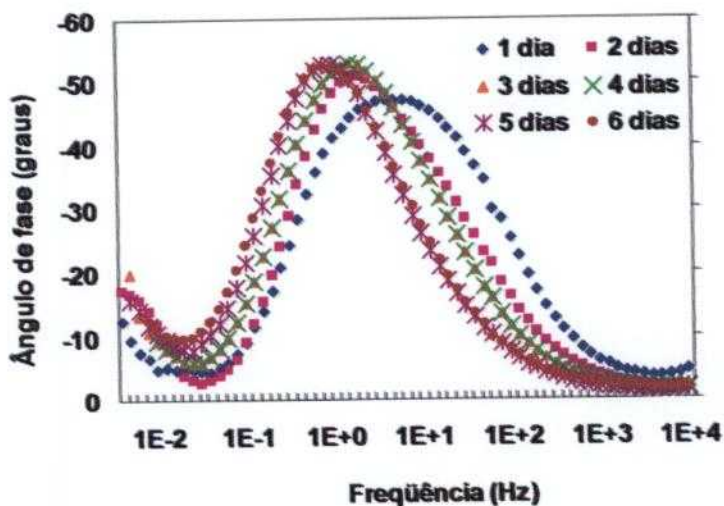
A liga 2 apresentou diminuição da impedância entre 1 e 2 dias, aumento entre 2 e 3 dias e, finalmente, diminuição contínua desta para períodos superiores há 3 dias. Uma grande diminuição da impedância ocorreu entre 5 e 6 dias, porém mesmo após esta diminuição, os valores de impedância associados com esta liga foram da ordem de 7 vezes maiores, em relação às demais ligas ensaiadas. O comportamento variável desta liga nos primeiros 3 dias de ensaio sugere uma maior instabilidade inicial da mesma, em comparação à liga 1.

A análise da constante de tempo na região de frequências médias, associada aos processos interfaciais, mostra um aumento do comportamento capacitivo acompanhado do deslocamento do pico de ângulo de fases para frequências mais baixas. Estes resultados indicam diminuição da cinética dos

processos interfaciais, como já explicado anteriormente, seja pela remoção de precipitados no meio ácido e, conseqüentemente, diminuição da atividade interfacial através da eliminação de pilhas entre a matriz e os precipitados, ou pela formação de produtos de corrosão precipitados no eletrodo, por exemplo, causando o bloqueio de regiões catódicas por produtos de corrosão.



(a)

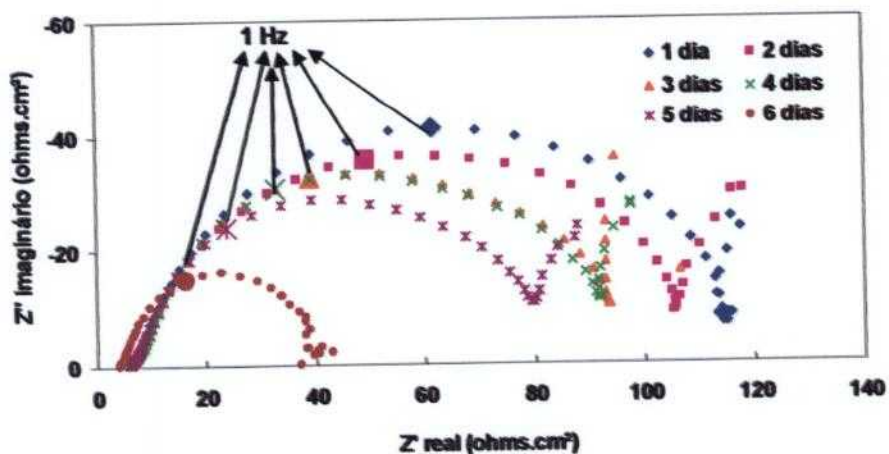


(b)

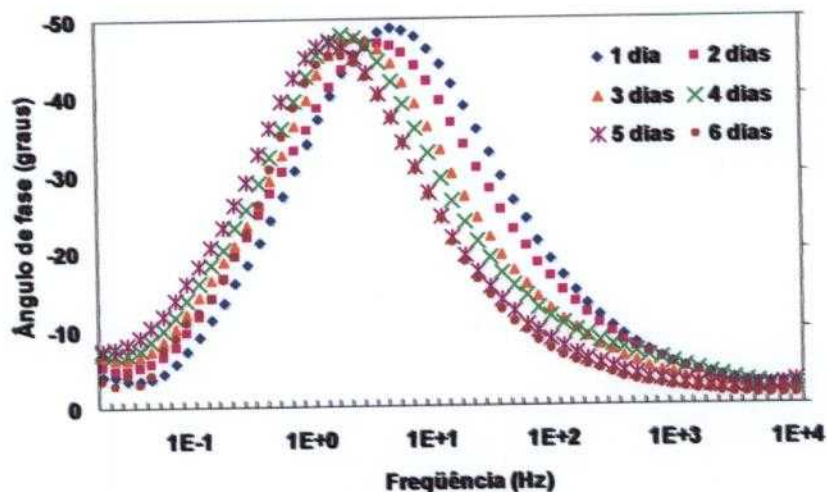
Figura 4.54. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 2 em CSA (pH 3,3) em tempos de imersão de 1 a 6 dias.

Os diagramas de Nyquist para a liga 3 também mostram um arco capacitivo menos achatado, e indicação de fenômenos associados à corrosão localizada na região de baixas frequências. Para esta liga, o diâmetro dos diagramas de Nyquist diminuem continuamente com o tempo de ensaio, entre 1 e 6 dias. Os valores de

impedância foram significativamente menores que para as duas ligas anteriores. Os diagramas de ângulo de fase de Bode mostram apenas um pequeno deslocamento do pico para mais baixas frequências, e uma pequena diminuição do pico com o tempo, sugerindo maior estabilidade desta liga. Deve-se, porém, observar que atividade desta liga foi bem superior à das demais, desde o primeiro dia de ensaio, indicando uma menor resistência à corrosão, em comparação às ligas 1 e 2.



(a)



(b)

Figura 4.55. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) da liga 3 em CSA (pH 3,3) para tempos de imersão de 1 a 6 dias.

A evolução dos diagramas de Nyquist e Bode para a liga 4, com o tempo de imersão em CSA pH 3,3, são mostrados na Figura 4.56. Nota-se pequeno aumento da impedância entre 1 e 3 dias de ensaio, seguido por diminuição

contínua desta entre 3 e 6 dias. O aumento inicial de impedância deve ter sido causado pelo ataque seletivo das fases mais ativas na liga, particularmente da fase mais ativa do eutético presente nesta liga, causando enriquecimento na fase mais nobre e, conseqüentemente, aumento de impedância. Entre 1 e 3 dias nota-se o aumento do pico de ângulo de fases nas freqüências médias, acompanhado pelo deslocamento deste pico para freqüências mais baixas, indicando diminuição da cinética dos processos interfaciais, pelos motivos já explicados. A dissolução seletiva da fase mais ativa do eutético, por sua vez, resulta na formação de porosidades na superfície, as quais podem atuar como frestas, sendo esta, portanto, a provável causa da diminuição da impedância entre 3 e 6 dias. Nos diagramas de Bode, para este período, ocorre apenas um pequeno deslocamento do pico para freqüências mais baixas, sugerindo uma razoável estabilização da cinética dos fenômenos interfaciais, o que poderia resultar do controle da reação pela difusão dos produtos de corrosão das regiões dos poros para o meio da solução.

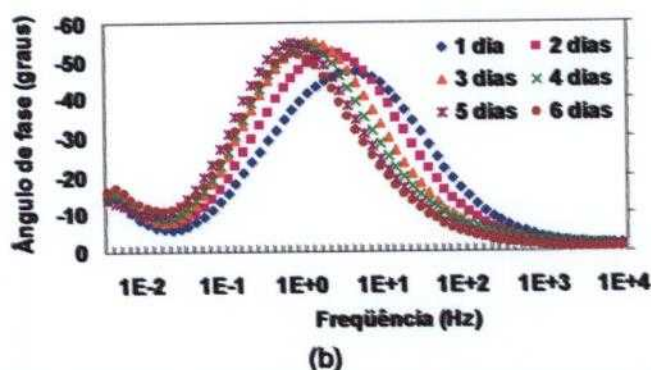
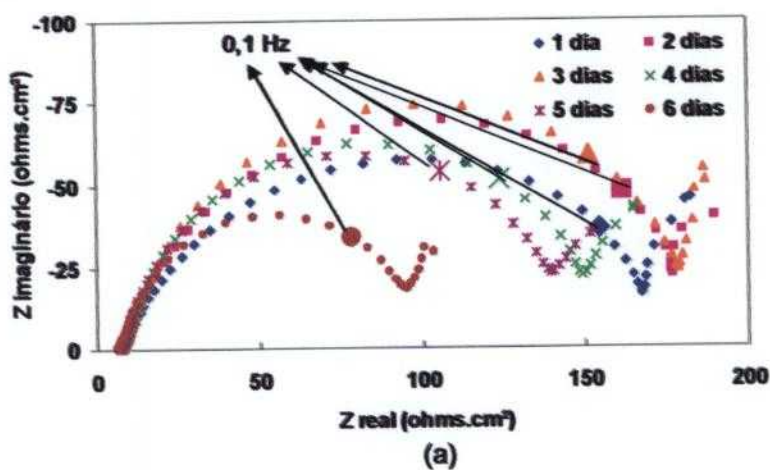


Figura 4.56. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 4 em CSA (pH 3,3) em tempos de imersão de 1 a 6 dias.

De forma geral, todas as ligas submetidas ao ensaio de EIE mostraram comportamento semelhante no eletrólito CSA pH 3,3. Todas exibiram tendência à diminuição da impedância com o tempo de imersão, conforme foi indicado nos diagramas de Nyquist das Figuras 4.53 a 4.56. Todas as ligas exibiram um arco capacitivo achatado, em médias freqüências, que foi seguido por um segmento, provavelmente relacionado com processos de ataque localizado na liga, os quais foram comprovados por observação da superfície por MEV. O formato dos diagramas nas baixas freqüências poderia também sugerir a presença de processos controlados por difusão. Todavia, neste meio (pH 3,3), o controle difusional dos processos de corrosão, é pouco provável. Considerando que o ataque localizado é facilmente justificado pela microestrutura das ligas estudadas, sendo, também, comprovado pela observação da superfície, assume-se que a resposta obtida nas baixas freqüências deve-se, principalmente, ao ataque localizado nas ligas ensaiadas. Entretanto, a influência de efeitos difusionais no processo de resposta a baixas freqüências não é totalmente descartada.

Os diagramas de ângulo de fase Bode podem também sugerir a existência de uma terceira constante de tempo, indicada na maioria dos diagramas por um "ombro" na região de freqüências entre 10 e 100 Hz, particularmente para as ligas de 1 e 2, nos primeiros dias de ensaio. Para as ligas 3 e 4, este "ombro" não é evidente, enquanto para a liga 1, este persiste para períodos mais longos de ensaio. Nota-se, portanto, a influência do tipo de liga neste possível processo.

Propõe-se neste trabalho que a ocorrência do processo associado a esta possível constante de tempo, freqüências mais altas (> 10 Hz) e, portanto, de maior cinética, possa estar relacionada com a reação:



cuja contribuição deve diminuir da liga 1 para a liga 4, considerando que o teor de Si nas ligas diminui nesta ordem. A indicação da presença desta constante de tempo para períodos mais longos de ensaio apenas na liga 1, apóia esta hipótese, provavelmente devido à necessidade de maiores tempos de ensaio para esta reação se completar na liga com maior teor de Si.

O alto suprimento de íons hidrogênio nesta solução (pH 3,3) e a alta fração volumétrica de partículas de silício primário nas ligas estudadas, deve evidentemente favorecer uma alta cinética para esta reação. Os resultados de EIE mostraram também que a contribuição do processo de cinética mais rápida

diminuiu com o tempo de ensaio, o que seria esperado após a formação do hidreto de silício.

A constante de tempo a freqüências médias deve-se provavelmente a processos interfaciais, relacionados inicialmente com a dissolução das fases mais ativas na matriz e, em seguida, pelo ataque da própria matriz. O intenso ataque da matriz de alumínio foi confirmado por observação da superfície das várias ligas após 6 dias de imersão no eletrólito de pH 3,3. Todas as ligas apresentaram elevado ataque da matriz de alumínio, o que justifica os baixos ângulos de fase obtidos em freqüências intermediárias, conforme indicado nos diagramas de ângulo de fase de Bode. As partículas de silício primário permaneceram não atacadas, aparecendo em relevo em relação à matriz.

Nos diagramas de ângulo de fase de Bode foi observado também que para todas as ligas, ocorre o deslocamento do pico de ângulo de fase em médias freqüências, para menores freqüências com o tempo de ensaio, sugerindo a diminuição da cinética dos processos interfaciais, o que poderia ocorrer também pela diminuição da cinética do processo catódico (4.1) com o tempo de ensaio.

Com relação ao processo em mais baixas freqüências, previamente associado a ataque localizado nas ligas, a contribuição de efeitos difusionais não foi totalmente desprezada, e é possível que processos difusivos associados com a difusão de oxigênio até a superfície metálica, onde a reação de redução do oxigênio ocorreria, segundo 4.2:



tenha alguma participação nos processos de cinética mais lenta. Entretanto, para a comprovação ou não deste efeito, ensaios em meio desaerado deveriam ser realizados.

Nas Figuras 4.57 a 4.60 são mostradas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as quatro ligas estudadas, antes da imersão no meio corrosivo, e após seis dias de imersão, respectivamente.

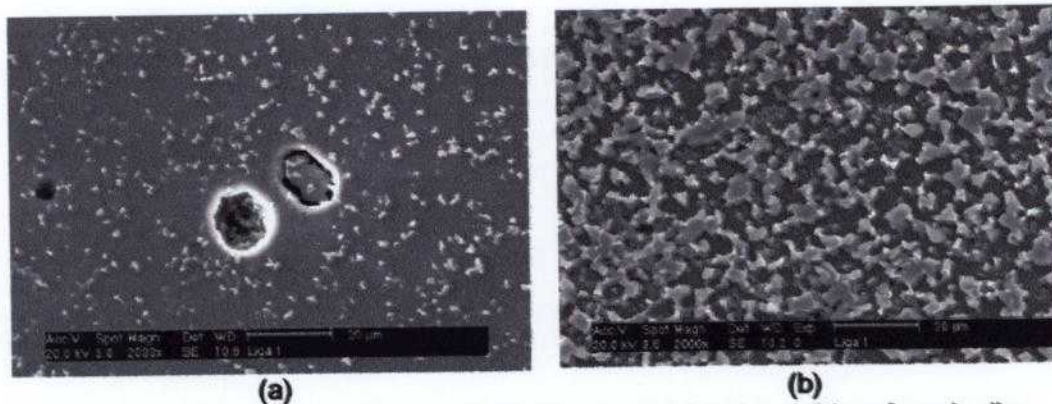


Figura 4.57. Micrografias obtidas por MEV da liga 1 (a) antes e (b) após seis dias de imersão em CSA pH 3,3.

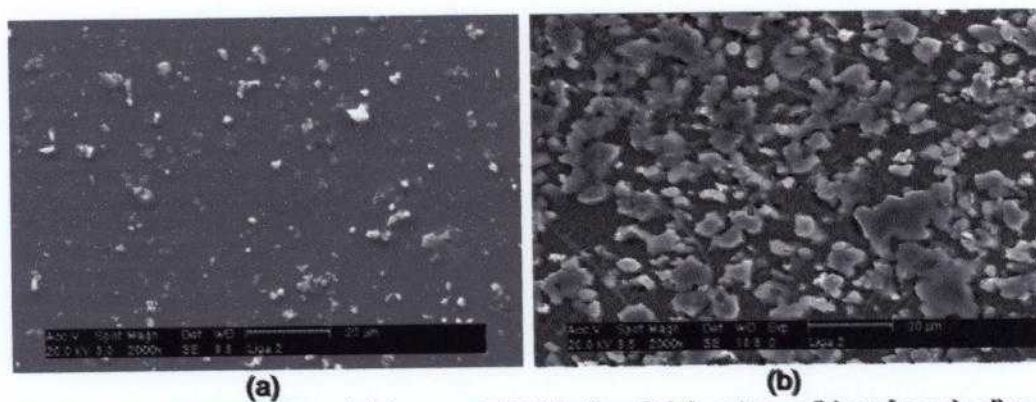


Figura 4.58. Micrografias obtidas em MEV da liga 2 (a) antes e (b) após seis dias de imersão em CSA pH 3,3.

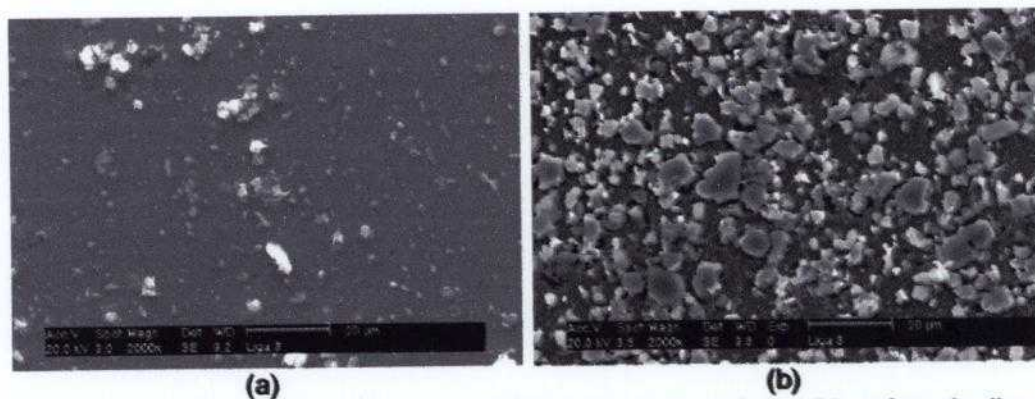


Figura 4.59. Micrografias obtidas em MEV da liga 3 (a) antes e (b) após seis dias de imersão em CSA pH 3,3.

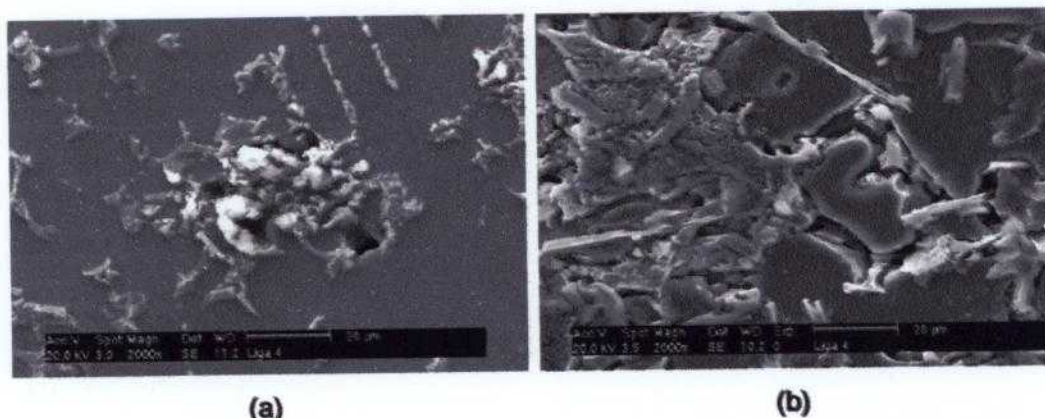


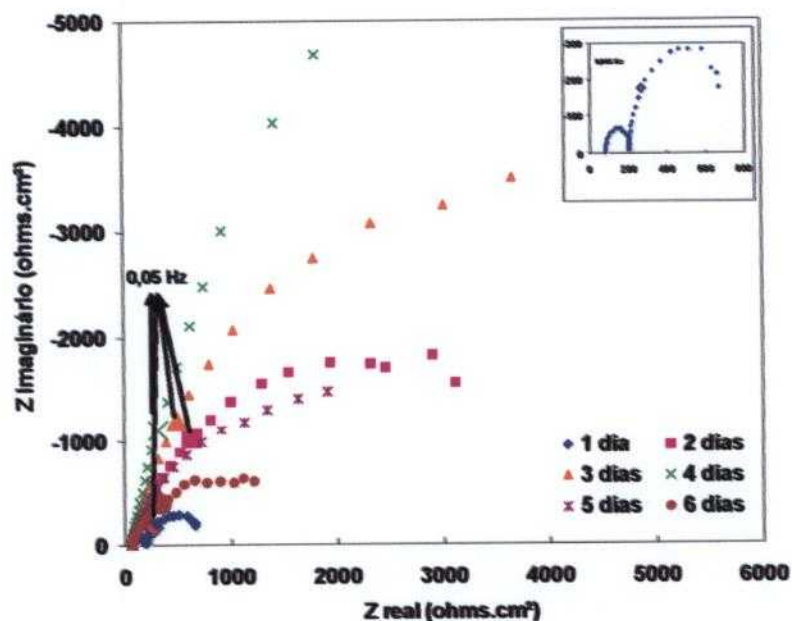
Figura 4.60. Micrografias obtidas em MEV da liga 4 (a) antes e (b) após seis dias de imersão em CSA pH 3,3.

Observa-se na Figura 4.57 que a liga 1 apresenta porosidades que aparecem antes do ensaio de imersão, após polimento da mesma. Estas regiões devem favorecer ataque localizado na liga. Em todas as ligas, ocorreu o ataque preferencial da matriz e após 6 dias nota-se grande quantidade de partículas em relevo na superfície da liga. As superfícies das ligas 1 a 3 após 6 dias de ensaio apresentaram aspecto similar, todas indicando intenso ataque da matriz de alumínio e a presença de grandes quantidades de partículas, muito provavelmente de silício primário e dos precipitados mais nobres que a matriz, que ficaram em relevo, sendo evidenciados com o tempo de ensaio.

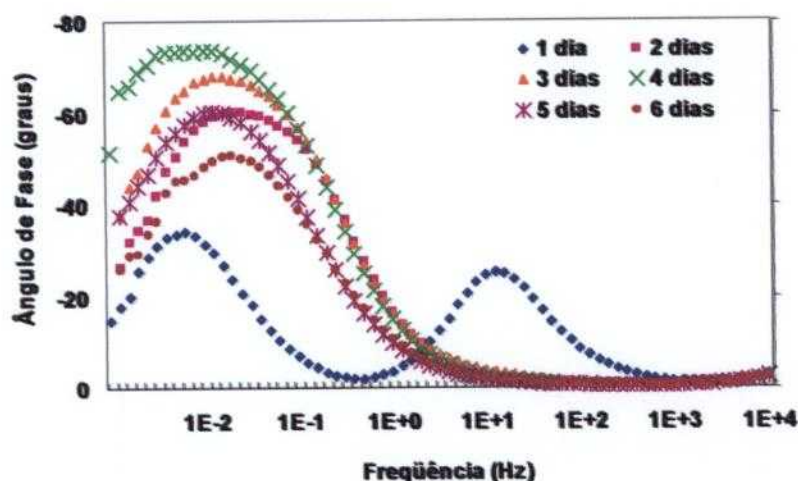
Na liga 4 observa-se claramente o ataque seletivo de uma das fases no eutético, revelando a estrutura dendrítica do eutético. Nota-se também nesta última liga a formação de porosidades em resultado do ataque seletivo no eutético.

4.3.2.2 Ensaio em CSA pH 11

As Figuras 4.61 a 4.64 mostram a evolução do comportamento de impedância por meio de diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode para amostras das ligas 1 a 4, para tempos entre 1 e 6 dias de imersão em CSA pH 11.



(a)



(b)

Figura 4.61. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 1 em CSA pH 11, em tempos de 1 a 6 dias de imersão. Inseto na Figura 4.61 (a) mostra o diagrama de Nyquist correspondente a 1 dia de imersão.

O diagrama de Nyquist da liga 1 para um dia de ensaio apresenta duas constantes de tempo bem distintas (como pode ser observado no detalhe ao lado da figura principal), a primeira delas em freqüências da ordem de 10 Hz, e a segunda em freqüências mais baixas, entre 0,1 e 0,01 Hz. Nota-se que a primeira constante de tempo não é identificada a partir do segundo dia de ensaio, e há um

aumento da impedância até 4 dias de ensaio, seguido de uma diminuição gradual entre 4 e 6 dias.

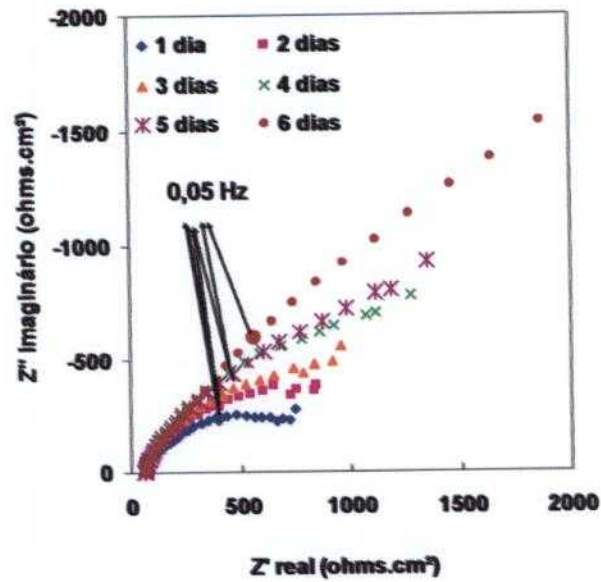
O comportamento na região de freqüências mais altas deve-se provavelmente ao rápido ataque da matriz de alumínio na solução de ensaio altamente alcalina. A segunda constante de tempo, por sua vez, está provavelmente relacionada à formação de uma camada de produtos de corrosão precipitada na superfície desta liga, a qual foi facilmente identificada por MEV, após 6 dias de ensaio, como um produto de corrosão poroso e irregular.

O desaparecimento da constante de tempo a altas freqüências é acompanhado por o aparecimento de um ombro associado ao pico em mais baixas freqüências para tempos de 2 a 4 dias de ensaio, indicando a presença de uma terceira constante de tempo. Esta não é facilmente identificada nos diagramas de Bode correspondentes a 5 e 6 dias de ensaio. Ambos os aspectos aumentam com o tempo entre 2 e 4 dias, tanto o ângulo de fases do pico a mais baixas freqüências quanto o ombro associado a este pico. O aumento da espessura da camada de produtos de corrosão com o tempo é a provável causa do aumento de impedância entre 1 e 4 dias de ensaio e do aumento do pico e ombro de ângulo de fases. Esta camada, todavia, mostrou-se altamente porosa e, conseqüentemente, com baixa capacidade de proteção. O aumento da agressividade do meio nos poros desta camada com o tempo de ensaio, explica a diminuição gradativa da impedância entre 4 e 6 dias de ensaio.

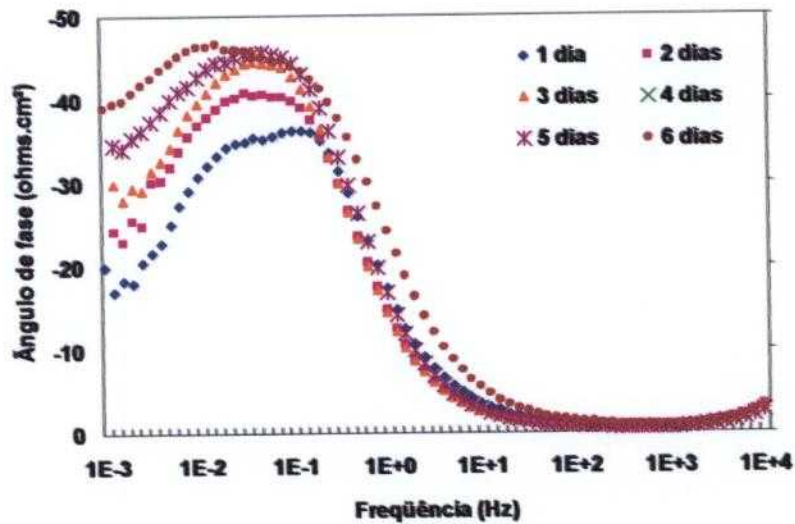
Os diagramas de ângulo de fase mostraram o aumento do caráter capacitivo da constante de tempo na região de baixas freqüências entre 1 e 4 dias, o que apóia a hipótese de aumento de espessura desta camada, seguido por diminuição do pico de ângulo de fases entre 4 e 6 dias, aqui associada à deterioração das características protetoras desta camada. O alargamento do pico nos diagramas de Bode após um dia de ensaio sugere um mecanismo de corrosão complexo para o sistema.

A evolução dos diagramas de Nyquist e de ângulo de fase de Bode para a liga 2 é mostrada na Figura 4.62. Os diagramas de Nyquist mostram o aumento contínuo da impedância com o tempo de ensaio, entre 1 e 6 dias, em CSA pH 11. Apenas um arco capacitivo achatado é indicado no diagrama de Nyquist correspondente a 1 dia de imersão para a liga 2. É possível que nesta liga a deposição dos produtos de corrosão tenha ocorrido de forma mais uniforme,

impossibilitando a detecção dos processos devidos à atividade da liga embaixo da camada depositada.



(a)



(b)

Figura 4.62. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 2 em CSA pH 11, em tempos de 1 a 6 dias de imersão.

Os diagramas de Bode para a liga 2, também sugerem a presença de duas constantes de tempo, bastante próximas, nas regiões de médias a baixas

freqüências, desde o primeiro dia de ensaio, a primeira delas ocorrendo a cerca de 0,1 Hz, e a segunda a 0,01 Hz, mostrando interação entre elas.

A resposta eletroquímica apresentada por esta liga nas mais baixas freqüências testadas, apresenta uma tendência para controle por difusão dos processos interfaciais para maiores tempos de ensaio, como pode ser observado nos diagramas de Nyquist e de Bode. Este resultado poderia ser explicado pela formação progressiva de uma camada inicialmente compacta de produtos de corrosão.

A observação atenta dos diagramas de ângulo de fase de Bode mostra a interação de duas constantes de tempo em freqüências inferiores a 1 Hz, a primeira destas (em freqüências da ordem de 10^{-1} Hz) provavelmente associada a processos de transferência de carga devido à dissolução lenta da matriz, através dos defeitos da camada, cujo pico aumenta entre 1 e 4 dias, e se desloca para menores freqüências, indicando a diminuição na cinética desta reação. Esta diminuição é causada provavelmente pelo aumento da espessura da camada. O espessamento desta camada com o tempo é a provável razão para o aumento gradativo da impedância. A segunda constante de tempo (em freqüências da ordem de 10^{-2} Hz) deve-se provavelmente aos processos difusivos através da camada depositada na superfície da liga. O espessamento da camada dificulta a chegada dos agentes corrosivos na superfície da liga, e explica o controle difusional indicado nos resultados de EIE.

A micrografia da superfície da liga 2 após 6 dias de ensaio mostrou apenas pequenas trincas em algumas regiões da camada depositada, provavelmente em consequência de crescimento mais lento desta, dando suporte ao mecanismo que sugere um controle por difusão.

Os diagramas de Nyquist e ângulo de fase de Bode para a liga 3, Figura 4.63, mostraram aumento de impedância entre 1 e 4 dias, e diminuição desta para períodos mais longos. Para a liga 3, um controle por difusão é indicado, desde os primeiros dias de ensaio, pelo patamar presente no diagrama de ângulo de fase de Bode, em freqüências entre 10^{-1} e 10^{-2} Hz, para períodos de imersão entre 1 e 4 dias. A formação de uma camada mais defeituosa de produtos de corrosão deve ser a causa deste comportamento. O aumento da impedância observado entre 1 e 4 dias deve, de forma análoga à liga 2, ter sido causado pelo

aumento da espessura da camada de produtos de corrosão com o tempo de ensaio.

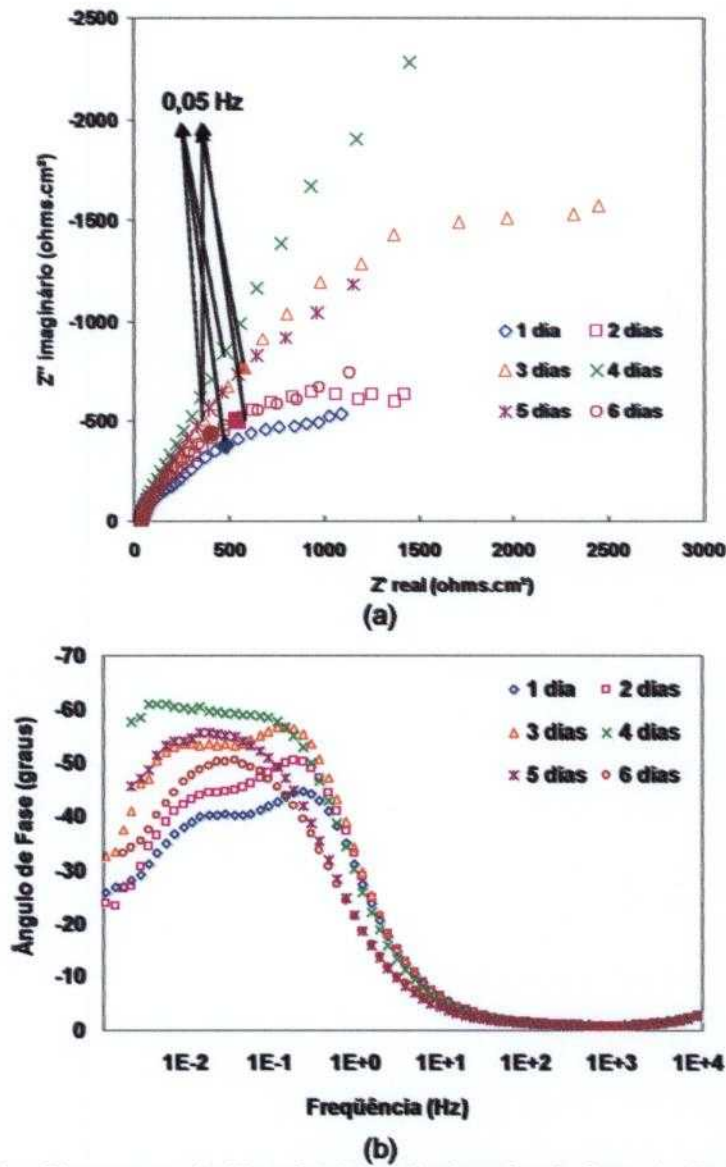


Figura 4.63. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 3 em CSA pH 11, em tempos de 1 a 6 dias de imersão.

Uma maior cinética dos processos interfaciais na liga 3 em comparação à liga 2 e, conseqüentemente, formação de maior quantidade de produtos de corrosão que com o tempo desenvolveriam maior quantidade de defeitos, como trincas e/ou poros, deve explicar a diferença observada entre o comportamento desta liga e a liga 2. O aumento progressivo das trincas, cuja presença foi confirmada por MEV, é a provável causa da diminuição da impedância verificada

entre 4 e 6 dias de ensaio. O deslocamento do pico de ângulo de fases para frequências mais elevadas, entre 5 e 6 dias de ensaio, apóia esta hipótese.

A liga 4 apresentou resultados similares aos obtidos pela liga 3, conforme mostra a Figura 4.64. Nesta nota-se aumento da impedância entre 1 e 4 dias de ensaio, diminuição entre 4 e 5 dias, e novo aumento entre 5 e 6 dias.

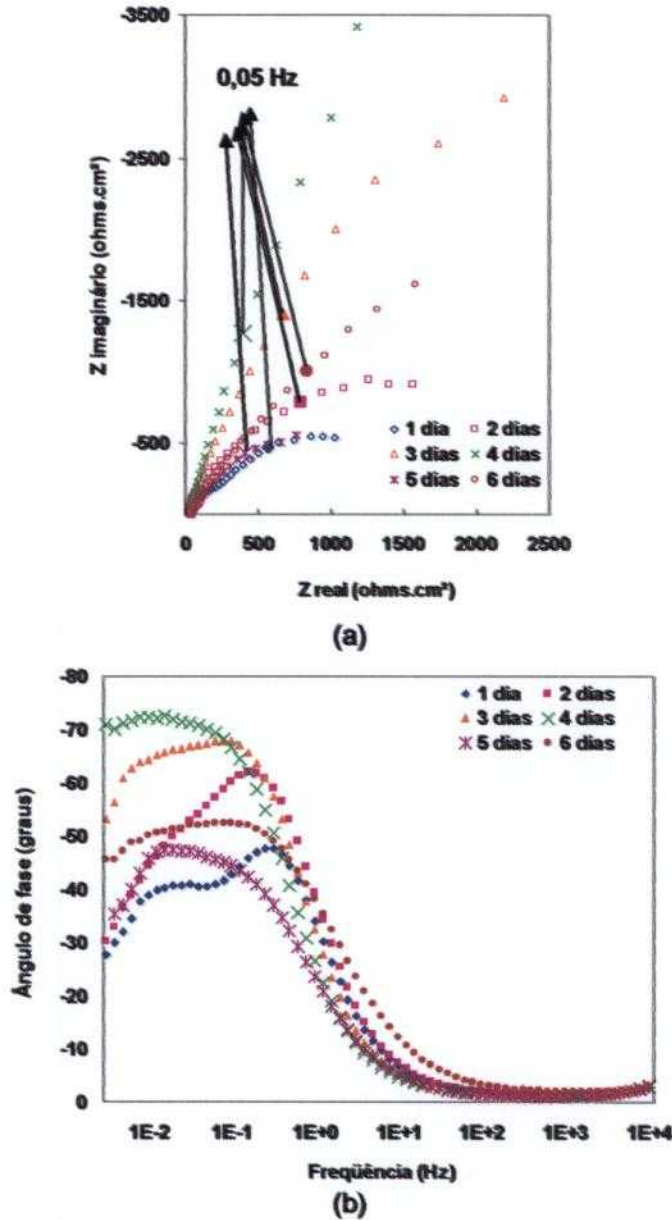


Figura 4.64. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para a liga 4 em CSA pH 11, em tempos de 1 a 6 dias de imersão.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode mostram a presença de duas constantes de tempo, ambas com picos em frequências inferiores a 1 Hz. A dissolução da fase mais ativa do eutético está provavelmente associada com a constante de tempo que aparece entre 1 e 10^{-1} Hz, enquanto processos controlados por difusão devem estar relacionados à constante de tempo em menores frequências. A precipitação de produtos de corrosão também sobre esta liga é a provável razão destes resultados. O aumento do primeiro pico de ângulo de fases (maiores frequências), acompanhado pelo deslocamento deste para menores frequências, indicam a diminuição da atividade interfacial entre 1 e 4 dias, causada muito provavelmente pelo espessamento da camada, enquanto que a deterioração desta camada entre 4 e 5 dias, com exposição de substrato metálico, explica a diminuição da impedância, e a formação de novos produtos de corrosão em consequência do ataque do material metálico exposto na base dos defeitos da camada, explica o aumento entre 5 e 6 dias de ensaio.

As Figuras 4.65 e 4.66 comparam os diagramas de Nyquist e de Bode das 4 ligas em tempos de 1 e 6 dias de imersão, respectivamente, em CSA pH 11.

Os diagramas da Figura 4.65 mostram que para 1 dia de imersão, as ligas 3 e 4 apresentam comportamento muito similar, com impedâncias e ângulos de fases muito próximos. Os diagramas de Bode sugerem, também, maior cinética de ataque da liga 1 em comparação às demais, e menor cinética, para a liga 2, resultando nesta última, provavelmente, menor quantidade de produtos de corrosão para este tempo de ensaio, e menor influência de processos difusivos neste período. Para períodos mais longos de ensaio (Figura 4.66), há uma mudança em relação ao comportamento observado após 1 dia.

Para 6 dias de ensaio, as maiores impedâncias foram obtidas para as ligas 2 e 4, e os diagramas de Bode indicaram maior espessamento da camada sobre a liga 4. De fato, sobre esta liga a camada de produtos de corrosão foi mais espessa, o que dificultou sua análise por EDX. Todavia, para esta liga, o diagrama de Bode indicou uma forte influência dos fenômenos de atividade superficial do substrato, provavelmente pela maior quantidade de defeitos na camada depositada na superfície desta liga.

A comparação dos diagramas de Bode de todas as ligas sugere mecanismos diferentes para o ataque da matriz de alumínio, e para o crescimento da camada depositada na superfície das ligas estudadas. Enquanto um rápido

ataque das fases mais ativas da matriz, seguido da precipitação de uma camada imperfeita de produtos de corrosão, ocorre inicialmente para a liga 1. Para a liga 2, o ataque inicial, aparentemente, ocorre mais lento na matriz, com a formação de uma camada mais uniforme de produtos de corrosão, estabelecendo um controle por difusão dos processos interfaciais para maiores períodos de ensaio. Por outro lado, para a liga 3, aparentemente, a formação de produtos de corrosão é rápida, o que implica a presença de mais defeitos na superfície desta liga, e, também, um menor controle da velocidade das reações interfaciais.

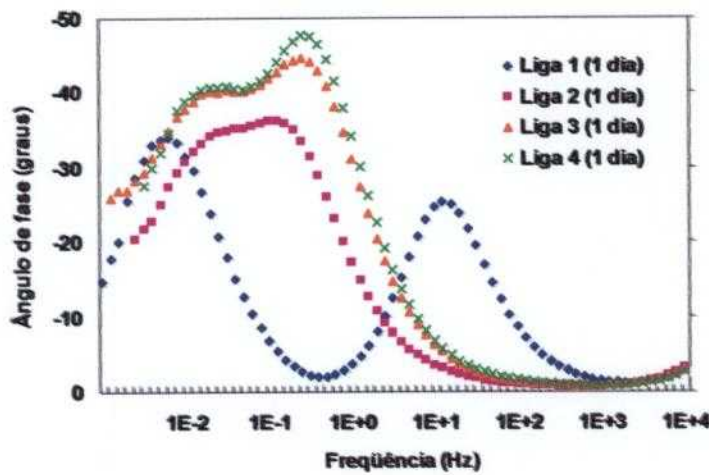
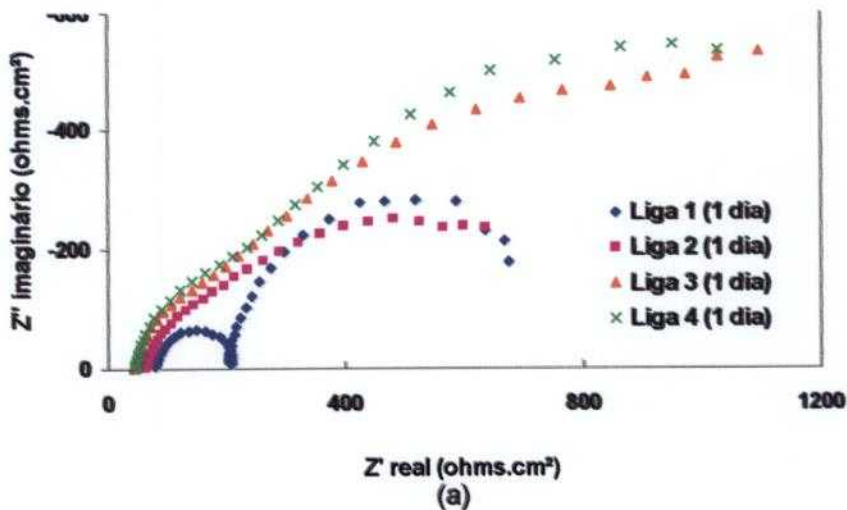


Figura 4.65. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) para as 4 ligas ensaiadas em CSA (pH 11), para tempo de imersão de 1 dia.

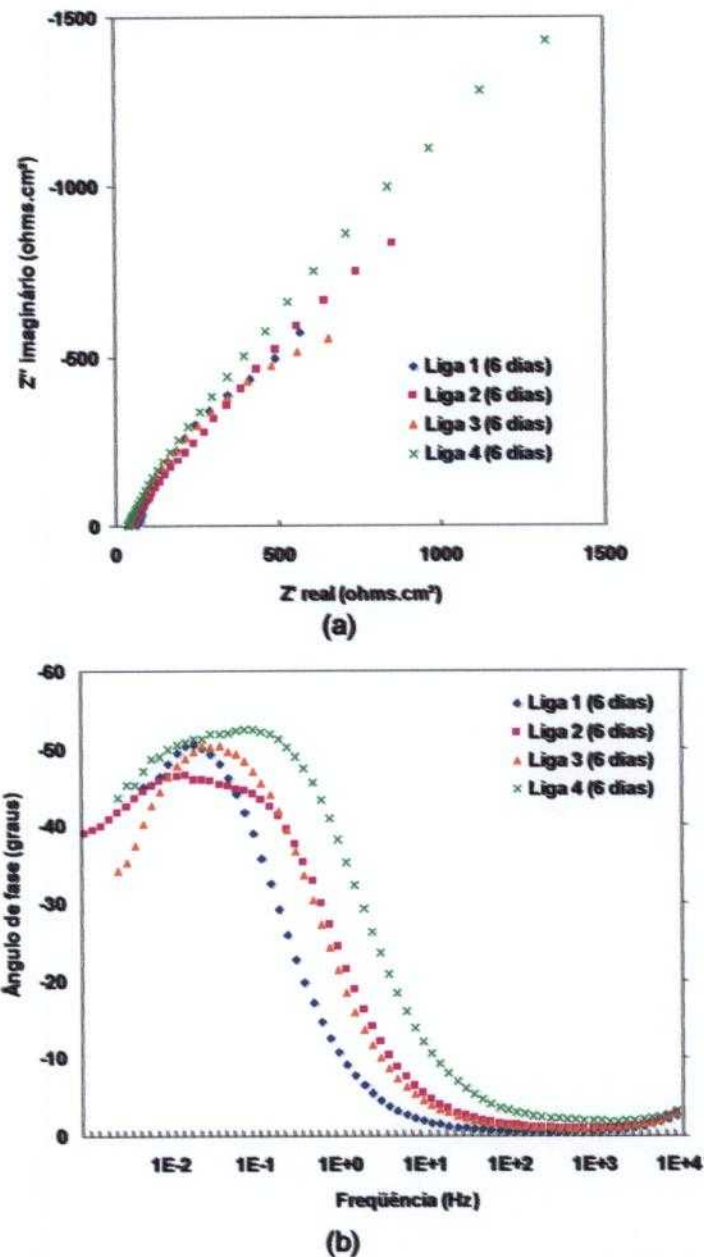


Figura 4.66. Diagramas de Nyquist (a) e de ângulo de fase de Bode (b) mostrando a evolução das 4 ligas imersas em CSA (pH 11), para o tempo de 6 dias.

As Figuras 4.67 e 4.68 mostram as micrografias por MEV das 4 ligas após 6 dias de imersão em CSA pH 11.

Observa-se claramente na Figura 4.68 que a camada formada sobre a liga 1 é bem mais porosa que sobre as ligas 2 e 3, sendo mais uniforme nestas duas últimas ligas. Já a camada de produtos de corrosão sobre a liga 4 apresenta-se

espessa, porém esta apresenta porosidades causadas pelo ataque seletivo da fase mais ativa do eutético nesta liga, evidenciando a microestrutura da liga. As trincas presentes podem ter se originado após remoção do meio de ensaio, durante o período de secagem.

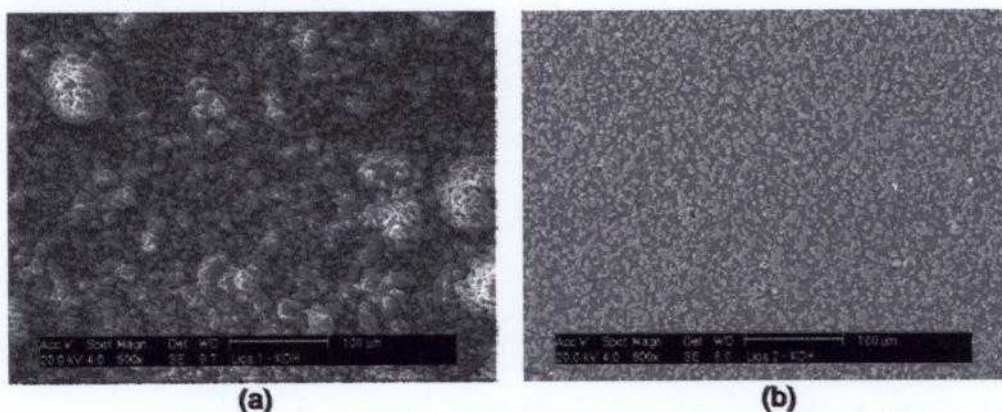


Figura 4.67. Micrografias obtidas em MEV das ligas hipereutéticas (a) liga 1 e (b) liga 2, após 6 dias de imersão em CSA pH 11.

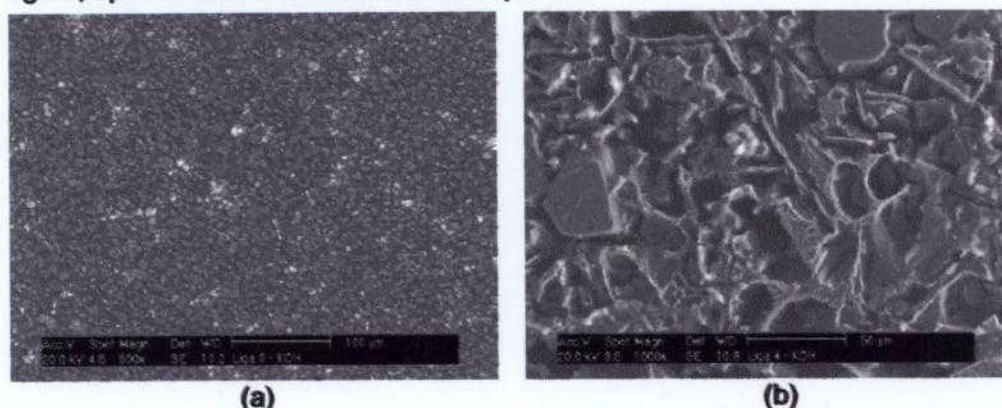


Figura 4.68. Micrografias obtidas em MEV das ligas hipereutéticas (a) liga 3 e (b) liga 4, após 6 dias de imersão em CSA pH 11.

4.3.3 Curvas de polarização potenciodinâmica

Curvas de polarização foram obtidas após um e seis dias de imersão em CSA, com o objetivo de analisar o comportamento eletroquímico de cada uma das quatro ligas hipereutéticas deste estudo.

4.3.3.1 CSA pH 3,3

As curvas de polarização das quatro ligas de alumínio em meio de CSA pH 3,3 mostraram comportamento similar para todas elas. Curvas de polarização

típicas destas ligas são mostradas na Figura 4.69, após 6 dias de imersão no eletrólito. Observa-se que os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) no potencial de corrosão (E_{corr}) são baixos (ordem de 10^{-6} A cm^{-2}), típicos de materiais passivos, todavia a reação anódica encontra-se altamente despolarizada neste meio. Para as ligas 1 e 4 nota-se um aumento brusco de corrente em potenciais da ordem de -450 mV e -300 mV, respectivamente, sugerindo maior tendência ao ataque localizado nestas ligas. De fato, a liga 1 foi que apresentou maior susceptibilidade ao ataque localizado, e este foi associado à presença de porosidades no material. Na liga 4, a microestrutura com precipitados mais ativos que a matriz concentrados no eutético, também deve ter favorecido o ataque localizado, enquanto para as ligas 2 e 3, a distribuição dos precipitados na microestrutura foi bem mais uniforme.

Todas as ligas apresentaram grande atividade neste eletrólito, devido, provavelmente, à alta reatividade destas ligas no meio de ensaio (pH 3,3). Uma das razões da elevada atividade das ligas foi a alta complexidade microestrutural destas, associada à agressividade do eletrólito usado.

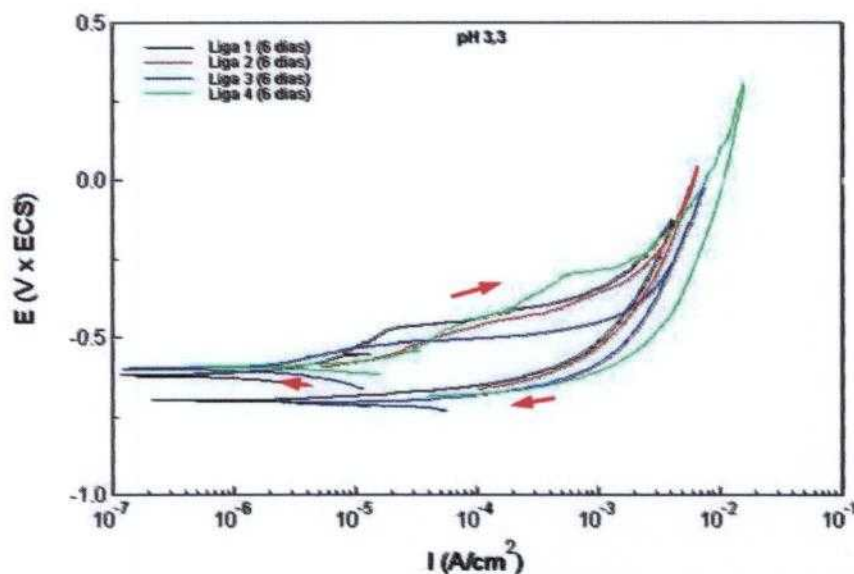


Figura 4.69. Curvas de polarização potenciodinâmica das quatro ligas hipereutéticas ensaiadas após seis dias de imersão em CSA pH 3,3.

Os resultados de polarização potenciodinâmica indicaram que esta técnica, juntamente com o eletrólito altamente agressivo usado, não possibilitou uma separação clara entre os comportamentos eletroquímicos das ligas ensaiadas,

não sendo possível diferenciar o comportamento eletroquímico das 4 ligas. Isto se deveu, provavelmente, tanto à alta corrosividade do meio ao qual foram expostas, quanto à maior agressividade do ensaio, em relação ao ensaio de EIE. Pode-se, entretanto, concluir que nas condições adotados neste ensaio, todas as ligas ensaiadas apresentaram alta atividade no eletrólito de ensaio.

4.3.3.2 CSA pH 11

A Figura 4.70 mostra as curvas de polarização das ligas hipereutéticas 1 a 3 em CSA pH 11, após 1 dia de imersão. Todas estas ligas apresentaram um período de estabilidade da corrente com o aumento de potencial, típico de passivação. Os valores de densidade de corrente na região passiva são relativamente altos (ordem de 10^{-5} A/cm² para as ligas 1 e 2, e 10^{-4} A/cm² para a liga 3), sugerindo que a camada passiva apresenta uma relativa condutividade iônica e, portanto, não é altamente protetora nest eletrólito.

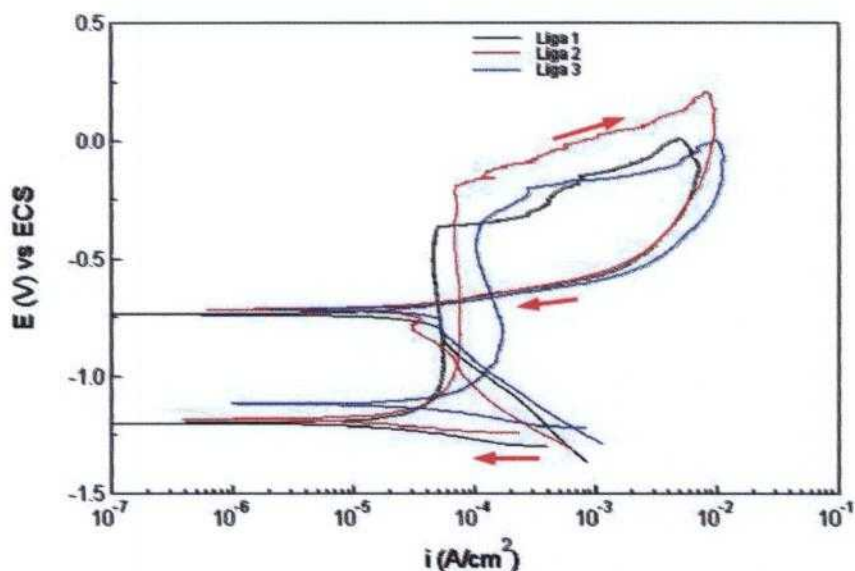


Figura 4.70. Curvas de polarização potenciodinâmica três das ligas hipereutéticas após um dia de imersão em CSA pH 11.

O comportamento típico de passivação indicado nas curvas da Figura 4.70 pode ter sido causado pela precipitação de produtos de corrosão na superfície dos eletrodos, os quais atuam como uma barreira entre o substrato metálico e o meio corrosivo. Esta figura mostra também que a densidade de corrente na região

"passiva" aumenta da liga 1 para a liga 3, indicando que as características da camada "passivadora" deve ser dependente da composição e/ou microestrutura da liga. Quanto ao potencial de quebra da película passiva, o maior valor foi associado com a liga 2, sendo estes bem próximos para as ligas 1 e 3, o que sugere uma maior resistência à dissolução da camada formada sobre a liga 2. A formação de uma camada de produtos de corrosão mais compacta e protetora sobre a liga 2 foi indicada pelos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica. Esta liga possui o menor teor de cobre e o maior teor de níquel entre as ligas ensaiadas. O níquel, embora presente em baixos teores nesta liga (cerca de 1% em massa), é geralmente adicionado a ligas para melhoria nas características de passivação destas, causando o aumento na resistência ao ataque localizado. Outra característica da liga 2 é seu menor teor de cobre em comparação às outras ligas ensaiadas. O cobre tende a formar precipitados em ligas de alumínio, e isto resulta em aumento de atividade pela formação de pilhas galvânicas. Menores quantidades de precipitados na liga devem, portanto, estar relacionadas com maior resistência à corrosão. O potencial de repassivação de todas as ligas, todavia, foi muito similar, da ordem de -0,75 V, conforme mostram as curvas de polarização.

A curva de polarização da liga 4, após 1 dia de imersão, apresentou comportamento muito diferenciado das demais, e esta é mostrada separadamente na Figura 4.71.

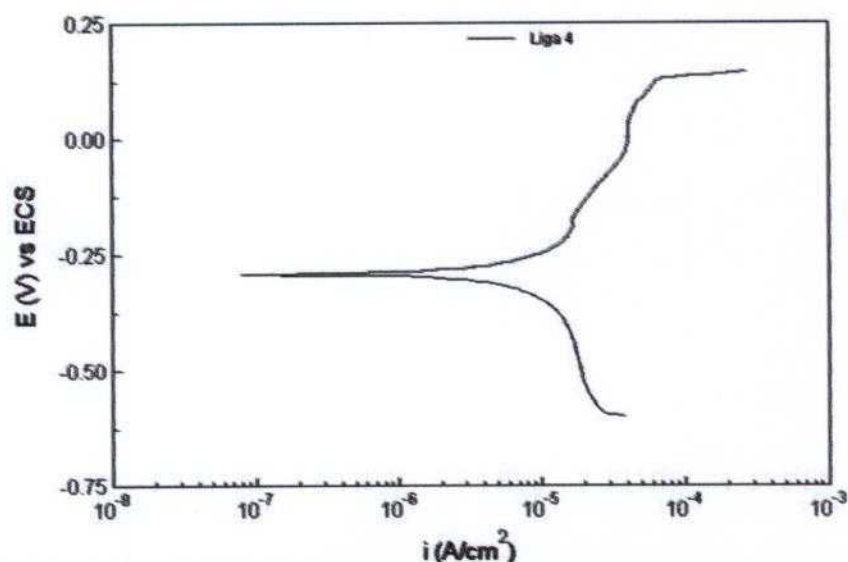


Figura 4.71. Curva de polarização potenciodinâmica da liga 4 após um dia de imersão em CSA pH 11.

Nesta curva, notam-se potenciais de corrosão bem mais altos e densidade de corrente de corrosão bem menor (ordem de 10^{-6} A/cm²) do que nas demais ligas ensaiadas. Uma cinética maior de formação de produtos de corrosão nesta liga pode ser a causa deste resultado. A parte catódica da curva sugere processo catódico controlado por difusão, provavelmente a difusão do oxigênio para a superfície da liga. A polarização da reação catódica nesta liga é evidenciada pela comparação desta parte da curva com as das outras ligas. O maior recobrimento das áreas catódicas por produtos de corrosão em comparação às outras ligas, apóia a hipótese de formação maior de produtos de corrosão e polarização desta reação.

A Figura 4.72 indica o efeito do tempo de imersão no meio de pH 11 no comportamento eletroquímico da liga 2.

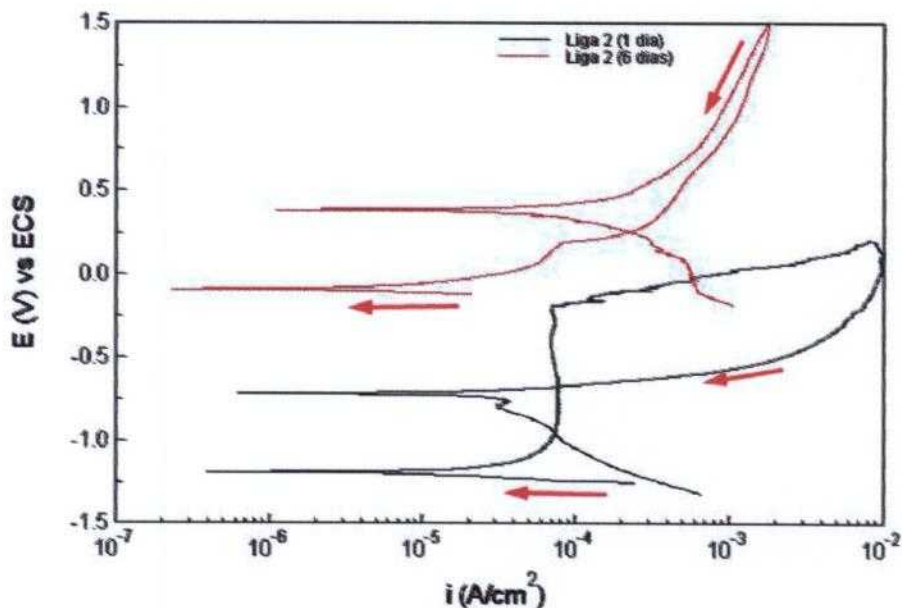


Figura 4.72. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 2 para um e seis dias de imersão em CSA pH 11.

Observa-se na Figura 4.72 que, com o tempo de imersão, ocorreu um grande deslocamento anódico do potencial de corrosão, o qual ultrapassou o potencial de quebra da camada passiva, levando o metal para a região ativa. A grande diminuição da impedância entre 1 e 6 dias de ensaio, apresentada anteriormente é apoiada, portanto, pelos resultados de polarização.

A comparação das curvas de polarização da liga 1 para 1 dia de imersão nos dois meios, pH 3,3 e pH 11, Figura 4.73, indica potenciais mais anódicos e densidades de corrente bem menores no meio ácido, porém, o comportamento neste último meio é tipicamente ativo. Os valores mais nobres de potencial no meio ácido, em comparação ao meio alcalino, para este período de ensaio, podem ter sido causados pelo ataque seletivo das fases mais ativas da liga, provavelmente a dissolução dos precipitados intermetálicos ricos em Mg, favorecida no meio ácido, causando o enriquecimento da superfície em cobre e alumínio, enobrecimento do potencial, porém, com maior atividade da superfície em relação ao meio alcalino.

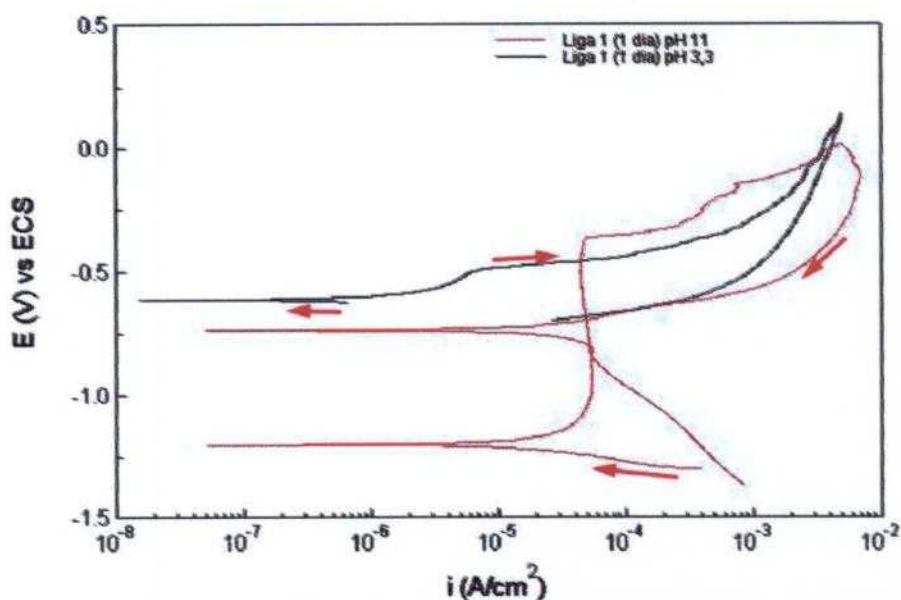


Figura 4.73. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga 1 após um dia de imersão em CSA pH 3,3 e em CSA pH 11.

A deposição de produtos insolúveis no meio com pH 11, também causam a polarização da reação anódica, pelo recobrimento, pelo menos parcial, da superfície metálica.

4.4 Correlação entre microestrutura e corrosão

Amostras das quatro ligas ensaiadas foram imersas por 1 minuto em CSA pH 3,3, com o objetivo de avaliar a correlação entre a microestrutura da liga e o

início da corrosão. Após esse período, a superfície das amostras foi observada por MEV, e as regiões atacadas foram analisadas por EDX. As Figuras 4.74 a 4.77 mostram, com diferentes aumentos, duas regiões da microestrutura da liga 1, após 1 minuto de imersão. Nesta liga, não foram detectados precipitados ricos em Mg, apenas precipitados ricos em cobre, de caráter catódico em relação à matriz. Esta liga apresentava o menor teor de Mg (0,02% em massa), e este elemento foi detectado apenas na matriz, em solução sólida.

Nas Figuras 4.74 e 4.75 observa-se corrosão localizada em duas áreas da superfície da amostra, observando-se ataque da matriz, nas regiões de interface entre esta e a fase de Si primário, e entre esta e precipitados ricos em cobre, como é mais facilmente visualizado na Figura 4.75. Este ataque pode, também, estar associado a regiões de porosidades internas nesta liga. O processo de corrosão tem início pela formação de pilhas galvânicas, devido às diferenças de composição química e, conseqüentemente, de potencial entre as fases de silício e a matriz, e entre esta última e os precipitados ricos em cobre. Especialmente nesta liga, dois tipos de precipitados ricos em Cu (em torno de 40% em massa), elemento muito mais nobre que a matriz de Al, são formados. Estes permanecem intactos, mesmo após períodos mais longos de ensaio, enquanto a matriz de Al é dissolvida preferencialmente aos precipitados ricos em Cu e a fase de Si primário.

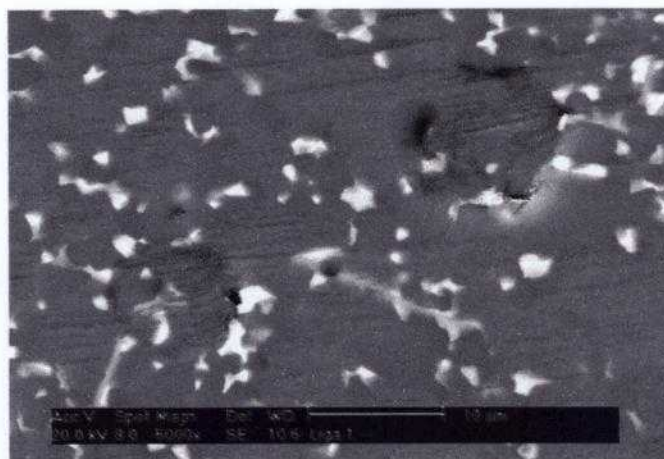


Figura 4.74. Microestrutura da liga 1 após 1 minuto de imersão em CSA pH 3,3, obtida por MEV, mostrando áreas da matriz onde está ocorrendo corrosão.

Nas Figuras 4.76 e 4.77, um outro aspecto da liga 1 é evidenciado, a presença de poros que aparecem já durante a fase do polimento da superfície desta liga, antes da imersão no meio corrosivo.

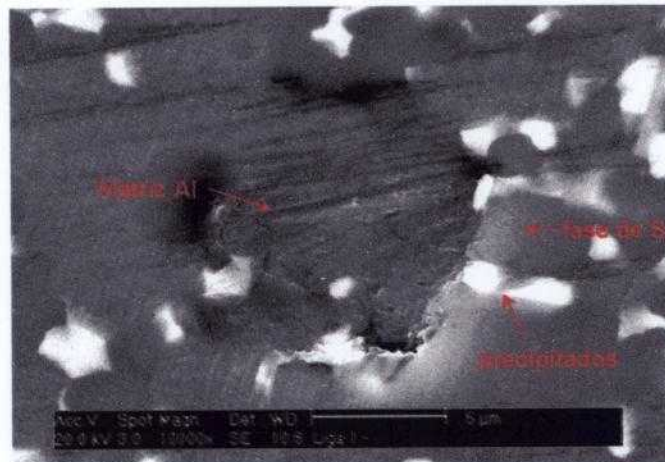


Figura 4.75. Detalhe da Figura 4.74, com aumento maior, para observação das diferentes fases: matriz de Al, fase de Si primário e os precipitados.



Figura 4.76. Micrografia obtida por MEV, mostrando uma outra região da microestrutura da liga 1, onde pode ser observado um poro.

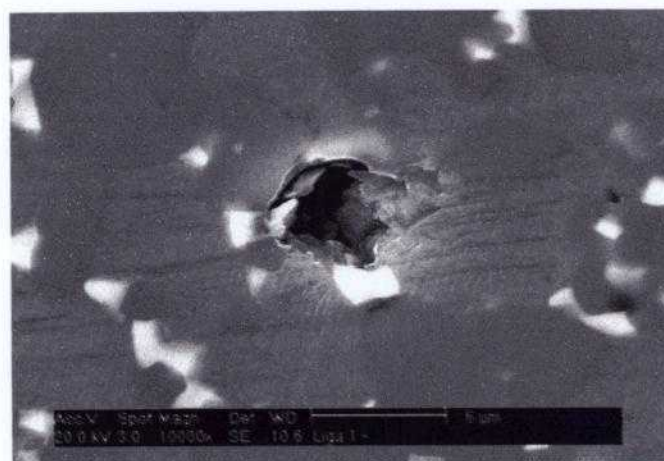


Figura 4.77. Detalhe da Figura 4.76, com aumento maior, para melhor observar o poro, que é resultado do processo de fabricação da liga.

A Figura 4.77 mostra que os poros na liga 1 são relativamente estreitos e apresentam profundidade significativa, podendo, portanto, atuar como regiões de frestas, promovendo o processo corrosivo localizado nestas regiões. A formação de uma camada de produtos de corrosão mais porosos sobre esta liga, em relação às ligas 2 e 3, e o acúmulo de produtos de corrosão em algumas regiões desta camada, conforme foi observado para esta liga quando em imersão em CSA pH 11, pode estar relacionado com esta característica microestrutural particular desta liga.

A liga 2 apresenta, em sua microestrutura, a matriz de Al, com teor de Cu em torno de 4,5% em massa, a fase de Si primário, três tipos de precipitados com teores de Ni entre 25-35% em massa e Cu entre 3-30% em massa, e um precipitado rico em Mg, com aproximadamente 12,5% em massa desse elemento. Dessa forma, os precipitados ricos em Ni e em Cu apresentam caráter catódico, enquanto que o precipitado rico em Mg é anódico em relação à matriz, sendo atacado preferencialmente, conforme indica a Figura 4.78.

As análises por microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDX, mostram que ocorre uma dissolução inicial do precipitado rico em Mg, em detrimento da matriz, da fase de Si e dos outros precipitados, conforme pode ser observado pelas Figuras 4.78 e 4.79.



Figura 4.78. Microestrutura da liga 2, mostrando que o processo de corrosão inicia-se pelo ataque ao precipitado rico em Mg.



Figura 4.79. Imagem de outra região da microestrutura da liga 2, mostrando também o ataque do precipitado rico em Mg.

Os resultados indicam que o ataque dos precipitados ricos em Mg é muito rápido no meio de CSA pH 3,3. A dissolução destes precipitados deve causar o enobrecimento do potencial da liga. Na superfície da liga, após a remoção destes precipitados, a fase mais ativa é a matriz de alumínio, enquanto as fases de silício e precipitados ricos em cobre, apresentam caráter catódico em relação à matriz. É esperado que, após o ataque aos precipitados ricos em Mg, o processo de dissolução passe a ocorrer na matriz, com os precipitados e fase de Si primário atuando como regiões catódicas.

A liga 3 também apresenta, em sua microestrutura, a matriz de Al, a fase de Si primário, dois tipos de precipitados, com teores de Cu entre 31-38% em massa, e precipitados ricos em Mg, com aproximadamente 27,5% em massa. Assim, o mecanismo da nucleação da corrosão deve ser similar ao observado na liga 2, e as análises por microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDX, mostram que nesta liga, o início do ataque corrosivo ocorreu também pela dissolução da fase rica em Mg, conforme pode ser observado pelas Figuras 4.80 e 4.81.

É proposto, também, para esta liga, que a matriz de alumínio atuará como anodo após a dissolução dos precipitados ricos em Mg, o que ocorre para períodos curtos de ensaio. Após este período, o mecanismo de corrosão deve ser similar nas ligas 1 a 3, o qual deve compreender o ataque anódico da matriz de alumínio, e as reações catódicas ocorrendo no silício primário e precipitados ricos em cobre.



Figura 4.80. Microestrutura da liga 3, mostrando que o processo de corrosão inicia-se pelo ataque ao precipitado rico em Mg.



Figura 4.81. Detalhe da Figura 4.80, com aumento maior, para melhor visualizar o ataque ao precipitado rico em Mg.

A liga 4, por ser produzida por metalurgia convencional, apresenta, em sua microestrutura dendrítica, a matriz de Al, a fase de Si primário, os quatro tipos de precipitados formados, com teores de Cu entre 10-35% em massa, e precipitados ricos em Mg, com aproximadamente 29% em massa. O início do processo de corrosão é similar ao observado nas ligas 2 e 3, ocorrendo, inicialmente, a dissolução dos precipitados ricos em Mg, conforme mostram as Figuras 4.82 a 4.85. Estes precipitados localizam-se no eutético, e após a remoção destes, o ataque corrosivo continua na fase de alumínio do eutético.



Figura 4.82. Microestrutura da liga 4, mostrando que o processo de corrosão inicia-se pelo ataque ao precipitado rico em Mg.

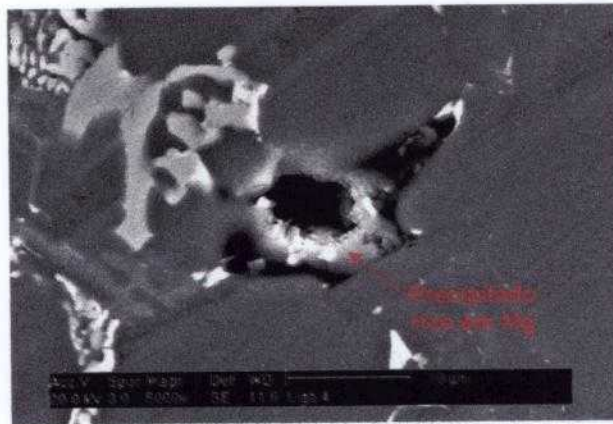


Figura 4.83. Detalhe da Figura 4.81, com aumento maior, para melhor visualizar o ataque ao precipitado rico em Mg.

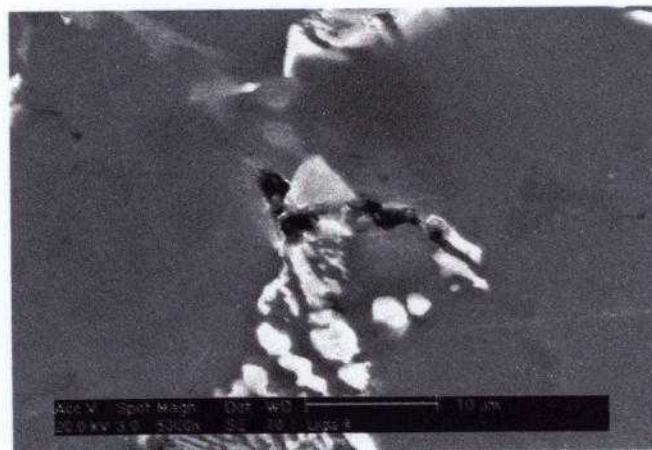


Figura 4.84. Imagem de outra região da microestrutura da liga 4, mostrando que o processo de corrosão inicia-se pelo ataque ao precipitado rico em Mg

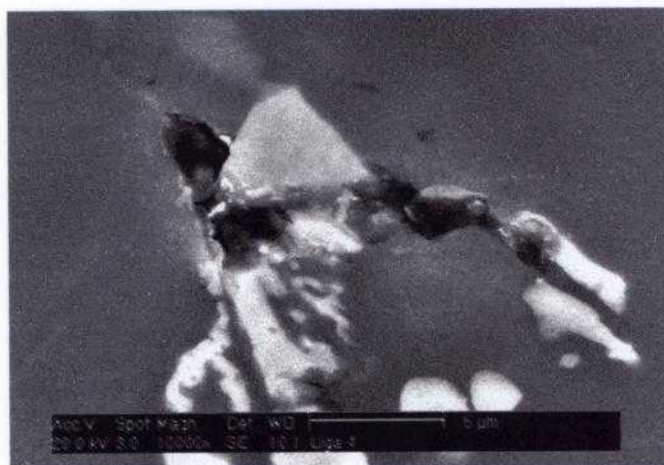


Figura 4.85. Detalhe da Figura 4.84, com aumento maior, para melhor visualizar o ataque à região onde são encontrados precipitados ricos em Mg.

Baseado nos resultados de MEV/EDX das amostras das quatro ligas, após 1 minuto e 6 dias de imersão em CSA pH 3,3, propõe-se o seguinte mecanismo: inicialmente, o ataque corrosivo ocorre nos precipitados ricos em Mg, nas ligas 2 a 4, enquanto na liga 1, estes não foram encontrados. O caráter anódico destas partículas em relação à matriz explica tal comportamento. Nesta última liga, já desde o início da imersão, a fase mais ativa corresponde à matriz de alumínio, a qual contém Mg em solução sólida. Para as outras ligas (2 a 4), com o tempo de ensaio e dissolução dos precipitados ricos em Mg, a fase mais ativa passa a ser a matriz de alumínio. Quando isto ocorre, a dissolução desta fase tem início com o deslocamento das reações catódicas para as outras fases remanescentes, quais sejam, fase de silício primário e precipitados ricos em cobre.

A observação por MEV de todas as ligas, após 6 dias de ensaio no meio de CSA pH 3,3, mostrou que a fase de silício primário foi deixada em relevo, enquanto a matriz de alumínio, foi intensamente atacada, apoiando a hipótese proposta acima.

5.0 CONCLUSÕES

1. As ligas 1 a 3 apresentaram microestrutura típica do processo de conformação por "spray", com distribuição homogênea do Si primário sobre toda a liga. A liga 4 apresentou eutético, o que indicou que esta foi fabricada por fundição convencional.
2. A rugosidade das camisas de cilindro na região não trabalhada pelos anéis apresentou valores de R_z dentro da faixa de especificação, i.e., 2 a 5 μm , independentemente do método de tratamento da superfície, brunimento ou ataque químico.
3. Os resultados dos ensaios de microdureza Vickers para o material da camisa de cilindro fundida foram maiores ($119 \pm 10 \text{ HV}_{0,1}$) do que para as ligas conformadas por "spray", os quais variaram entre 85 e 103 $\text{HV}_{0,1}$.
4. As ligas estudadas não apresentaram textura pronunciada, o que foi confirmado por todas as técnicas utilizadas.
5. A liga 1 apresenta porosidades oriundas do processo de fabricação e que aparecem antes dos ensaio de corrosão.
6. A microestrutura das ligas estudadas é complexa. As ligas 1 a 3 apresentam a fase matriz de alumínio, a fase de Si primário uniformemente distribuída pela liga, e vários tipos de precipitados, alguns ricos em Cu, e um tipo rico em Mg, este último não sendo encontrado na liga 1. A liga 4 apresenta eutético e dois tipos de precipitados, um rico em Cu e Mg, outro rico em Fe e Cu, contendo baixo teor de Mg. Os precipitados nesta liga concentram-se no eutético.
7. As quatro ligas hipereutéticas estudadas apresentaram mecanismo de corrosão similar em meio condensado sintético automotivo (CSA) pH 3,3. Em todas ocorreu o ataque intenso da matriz de alumínio, e as partículas de Si primário atuaram como regiões catódicas. A fase Si primário aparece em relevo na superfície das ligas, após o ensaio de corrosão.
8. A liga 2 apresentou maior resistência à corrosão entre as ligas ensaiadas em CSA pH 3,3. Esta liga contém o maior teor de Ni dentre todas, e este elemento apresenta-se nos precipitados, tanto os ricos em Cu, como em Mg.

9. A comparação dos diagramas de Bode de todas as ligas ensaiadas em CSA pH 11 sugeriu mecanismos diferentes para o ataque da matriz de Al e para o crescimento da camada depositada na superfície das ligas estudadas. Enquanto um rápido ataque das fases mais ativas da liga, seguido da precipitação de uma camada imperfeita de produtos de corrosão, ocorre inicialmente para a liga 1; para a liga 2 o ataque inicial é aparentemente mais lento na matriz, com a formação de uma camada mais compacta de produtos de corrosão, estabelecendo um controle por difusão dos processos interfaciais para maiores períodos de ensaio. Por outro lado, para a liga 3, aparentemente, a formação de produtos de corrosão é rápida, o que implica em mais defeitos na camada de produtos de corrosão e, também, um menor controle da velocidade das reações por processos difusionais.
10. Em CSA pH 11, apesar da indicação de mecanismos diferenciados, as quatro ligas apresentaram algumas similaridades no comportamento de corrosão. Em todas as ligas, uma camada de produtos de corrosão de cor cinza formou-se sobre a superfície da liga, a qual causou aumento da impedância com o tempo e diminuição do ataque do substrato metálico. Com o aumento da espessura desta camada, ocorreu o desenvolvimento de trincas e/ou poros e exposição de substrato metálico ao meio corrosivo, causando a diminuição da impedância e, eventualmente, nova formação de produtos de corrosão depositados.
11. Nas ligas 2 a 4, o início do processo de corrosão ocorreu com a dissolução dos precipitados ricos em Mg, os quais apresentam caráter anódico em relação à matriz. Na liga 1, este tipo de precipitado não sendo encontrado, o início da corrosão foi associado com a dissolução da matriz. Nas ligas 2 e 3, os precipitados anódicos (ricos em Mg) estão bem distribuídos na microestrutura, enquanto na liga 4, estes concentram-se no eutético. Os precipitados ricos em Cu não foram atacados, permanecendo na superfície das várias ligas após períodos longos de ensaio. Os resultados indicaram que após a remoção dos precipitados ricos em Mg, ocorre o ataque preferencial da matriz de alumínio, a qual apresenta caráter anódico em relação à fase de silício primário e precipitados ricos em cobre.

6.0 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1. Analisar os produtos de corrosão formados sobre a superfície das ligas estudadas em meio de condensado sintético automotivo utilizando XPS e espectroscopias Raman e Auger.

2. Análise detalhada por difração de raios X com o objetivo de medir os parâmetros de rede e estabelecer fichas JCPDS completas e confiáveis para estas ligas.

3. Usar metalografia quantitativa para determinar a fração de área de superfície correspondente às diversas fases / precipitados presentes nessas ligas.

4. Utilizar análise microscópica eletrônica de transmissão para caracterizar os vários tipos de precipitados encontrados nessas ligas.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Crivellone, G; Fuganti, A.; Mus, C.; Salinas, D. Permanent mold gravity casting cylinder block with hypereutectic aluminum liners. Powdered Metal Performance Applications. SAE, SP-1610, nº 402, Jan. 2001, p. 77-83.
- [2] Ozbek, S.; Singer, A. R. E. Some special metal matrix composites (MMCs) produced by spray co-deposition. The Institute of Metals. Abstracts conf. on. London, 23-24 November 1987. p. 9/1-9/3.
- [3] Lavernia, E. J.; Grant, N. J. Spray deposition of metals: a review. Materials Science Engineering, nº 98, 1988. p. 381-94.
- [4] Leatham, A. G.; Lawley, A. The Osprey process: principles and applications. The international journal of powder metallurgy. American powder metallurgy institute, vol. 29, nº 4, 1993, p. 321-9.
- [5] Leatham; A. G.; Ogilvy, A.; Chesney, P.; Wood, J. V. Osprey Process - production flexibility in materials manufacture. Metals and Materials, March, 1989. p. 140-3.
- [6] Jacobson, D. M. Spray-formed silicon-aluminum. Advanced Materials & Process, v.157, n. 3, March 2000, p. 36-9.
- [7] Leatham, A. G.; Elias, L.; Yaman, M.; Itami, T.; Kawashima, Y.; Brooks, P. J. S.; Hummert, K.; Tyler, D. E.; Cheskis, P.; Dalal, R. P.; Prichard, P. D. Spray forming - commercialisation and applications. Proc. of P/M World Congress, San Francisco, USA, June 23-24, 1992. p. 66-76.
- [8] Leatham; A. G.; Ogilvy; A.; Elias, L. The Osprey process current status and future possibilities. P/M in Aerospace, Defense and Demanding Applications Conference, San Diego, Feb. 7-10 - 1993. p. 165-75.
- [9] Fussel, P. S. Sprayed metal shells for tooling: phenomenology, microstructures and properties. Alcoa Technical Center, Report No. 02-94-07, May 2, 1994.
- [10] Estrada, J. L.; Duszczuk, J.; Leatham, A. G. Characteristics of Al-20Si-X preform processed by the Osprey route. Powder Metallurgy World Congress. Paris 6-9, Vol. III, July, 1994. p. 1945-8.
- [11] Stocker, P.; Rückert, F.; Hummert, K. The new aluminium-silicon cylinder barrel technology for die-cast aluminium crankcases MTZ Motortechnische Zeitschrift, v. 58, n. 9, 1997. p. 16-9.

- [12] Hermann, P.; Morris, D. G. Relationship between microstructure and mechanical properties of a spinodally-decomposing Cu-15Ni-8Sn alloy prepared by spray deposition. Powder Metallurgy World Congress. Paris 6-9 July 1994. Vol. III. p. 1851-4.
- [13] Ervknimovitch, V. & Baram, J. Critical study of the spray and co-deposition process for the production of metal - matrix composites. Powder Metallurgy World Congress, Paris 6-9 July 1994. Vol. III. p. 1889-93.
- [14] Leatham, A. G.; Coombs, J. S.; Forrest, J. B.; Ahn, S. The Osprey process: "an overview of the commercial developments for spray forming round billets in advanced ferrous and non-ferrous alloys". 2nd pacific rim int. conf. on adv. Materials and processing. Kyongju, Korea, june 18-22, 1995.
- [15] Gomes, E. G.; Rossi, J. L.; Ambrozio Filho, F. Planta de conformação por "spray": uma tecnologia disponível. 50^o congresso anual da ABM, 01 a 04 de agosto, São Pedro, 1995. p. 75-82.
- [16] Sano, H.; Tokizane, N.; Ohkubo, Y.; Sibue, K. Spray formed aluminum - alloy components for automotive applications. Powder Metallurgy, 36: (4) 250-1, 1993.
- [17] Zhou, J.; Duszczyk, J.; Korevaar, B. M. As-spray-deposited structure of an Al-20Si-5Fe Osprey preform and its development during subsequent processing. Journal of materials science, n^o 26, 1991. p. 5275-91.
- [18] Hogg, S. C.; Hetherington, C. J. O.; Atkinson, H. V. Aluminium precipitates in the primary silicon of as - spray-formed hypereutectic aluminium-silicon alloys. Philosophical Magazine Letters, 80: (7) 477-82, Jul. 2000.
- [19] Constantino, V. R. L.; Araki, K.; Silva, D. O.; Oliveira, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. Química nova, v. 25, n^o 3, p. 490-498, 2002.
- [20] Gomes, M. R.; Bresciani Filho, E. **Propriedades e usos de metais não-ferrosos**. Associação brasileira de metais-ABM, São Paulo, 1987, p. 1-94.
- [21] Hatch, J. E. **Aluminum, properties and physical metallurgy**. American society for metals, Metals park, Ohio, 1984.
- [22] Mondolfo, L.F. **Aluminum alloys: structure and properties**. Butter worths, London-Boston, 1976, p. 253, 282-286 e 368-373.

- [23] Lee, J. A. High-strength aluminum casting alloy for high-temperature applications (MSFC Center director's discretionary fund final report, Project n° 97-10), NASA/TM-1998-209004, Alabama-USA.
- [24] Weingaertner, W. L.; Schroeter, R. B. *Tecnologia de usinagem do alumínio e suas ligas*, 2ª ed., 1991.
- [25] *Metals Handbook*. American society for metals, Metals park, Ohio, 8th edition, v. 1, properties and selection of metals, p. 866-958.
- [26] Cottrell, A. H. *Introdução à metalurgia*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 2ª edição, 1975.
- [27] Leatham, A. G.; Rossi, J. L. A exploração comercial do processo Osprey. M&M Metalurgia & Materiais, Caderno Técnico, Vol. 53, n.º 461, janeiro, 1997. p. 34-8.
- [28] Leatham, A. G. Exploiting the metallurgical benefits of the Osprey process for commercial success. Materials World, Vol. 4, No. 6, June 1996. p. 317-20.
- [29] Rossi, J. L.; Ambrozio Filho, F. Planta de conformação por "spray" uma tecnologia disponível. Metalurgia e Materiais, Caderno de Ciência e Tecnologia, vol. 52, n.º 449 janeiro, 1996. p. 18-9.
- [30] Rossi, J. L.; Ambrozio Filho, F.; Bressiani, J. C.; Faria, R. N.; Genova, L. A.; Leal Neto, R. M.; Ramanathan, L. V. The Powder Processing Centre - a successful experience. Third Int. Conf. on Spray Forming, 9th-11th Sept. 1996, Cardiff, Wales, UK.
- [31] Rossi, J. L. Interfaces em material compósito produzido por infiltração metálica líquida. III MICROMAT, Rio de Janeiro, 1992. p. 305-9.
- [32] Ambrozio Filho, F.; Gentile, E. F.; Rossi, J. L.; Vatavuk, J. Tecnologia de pós metálicos e cerâmicos aplicada ao setor automotivo. SAE Technical Paper Series N. 962336. p. 1-11.
- [33] Gomes, E. G.; Rossi, J. L. Heat treatment effect on spray formed Al/SiC composite. Key Engineering Materials, vol. 189-91, 2001. p. 496-502.
- [34] Ambrozio Filho, F.; Goldenstein, H.; Gonçalves, M.; Rossi, J. L.; Souza, R. M.; Yoshimura, H. N. Desenvolvimento de compósitos de matriz metálica. 50º Congresso Anual da ABM, 01 a 04 de agosto, São Pedro, 1995. p. 129-44.
- [35] Ambrozio Filho, F.; Goldenstein, H.; Gonçalves, M.; Rossi, J. L.; Souza, R. M.; Yoshimura, H. N. Desenvolvimento de compósitos de matriz metálica. Metalurgia e Materiais, Cad. Técnico, vol. 52, n.º 452, abril, 1996. p. 248-52.

- [36] Horn, S. R.; Rossi, J. L. *Caracterização de ligas produzidas por conformação por "spray"*. (Trabalho de finalização de curso). Escola Politécnica/USP, Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais. Instituto, 1997.
- [37] Oliveira, W. F.; Rossi, J. L.; Costa, I. Corrosion of spray formed hypereutectic Al-Si-X alloys in alcoholic fuel. SAE Technical paper series. 11th international mobility technology congress and exhibition. São Paulo, 2002-01-3377 E, November 19-21.
- [38] Caicedo-Martinez, C. E.; Koroleva, E.V., Thompson, G. E., Skeldon, P.; Shimizu, K.; Hoellrigl, G.; Campbell, C.; McAlpine, E. Influence of impurities in aluminium on surface treatment. *Corrosion Science* 44 (2002) 2611-2620.
- [39] Young D. J.; Gleeson, B. Alloy phase transformations driven by high temperature corrosion processes. *Corrosion Science* 44 (2002) 345-357.
- [40] Schmidt, H.; Langenfeld, S.; Naß, R. A new corrosion protection coating system for pressure-cast aluminium automotive parts. *Materials & Design*, vol. 18, numbers 4/6, 1997, p. 309-313.
- [41] Gentil, V., – Corrosão – 2ª edição, RJ, Guanabara dois, 1983.
- [42] Guidelines on electrochemical corrosion measurements – published for the European Federation of Corrosion by Institute of Metals, number 4, 1990.
- [43] Anotações de aula da material PMT 5827, Prof. Neusa Alonso Falleiros – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [44] Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A. *Electroquímica – princípios, métodos e aplicações*. Publicado em 1993 nos EUA pela Oxford University press inc.. New York. Reimpressão pela livraria Almedina, Coimbra, 1996.
- [45] Sluyters-Rehbach, M. Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation. Part 1: cells with metal electrodes and liquid solutions. *Pure & appl. Chem.*, v. 66, nº 9, p. 1831-1891, 1994, IUPAC.
- [46] Macdonald, D. D. Some advantages and pitfalls of electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion*, v. 46, nº 3, 1990, national association of corrosion engineers.
- [47] Santos, H. O.; Kunioshi, C. T.; Rossi, J. L.; Reis, F. M.; Costa, I. Corrosion behavior of hypereutectic Al-Si-Cu alloys used in cylinder liners. SAE technical papers, v. 2005, nº 1, p. 1-5, 2005.

- [48] Santos, H. O.; Reis, F. M.; Kuniishi, C. T.; Rossi, J. L.; Costa, I. Corrosion performance of Al-Si-Cu hypereutectic alloys in a synthetic condensed automotive solution. *Materials Research*, v. 8, nº 2, p. 155-159, 2005.
- [49] Traldi, S. M.; Rossi, J. L.; Costa, I. An electrochemical investigation of the corrosion behavior of Al-Si-Cu hypereutectic alloys in alcoholic environments. *Revista de Metalurgia, Madri*, v. Supp S, p. 86-90, 2003.
- [50] Costa, I.; Oliveira, W. F.; Rossi, J. L. Corrosion of spray formed hypereutectic Al-Si-X alloys in alcoholic fuel. *SAE technical papers, Brasil*, v. 2002, nº 1, p. 1-4, 2002.
- [51] Traldi, S. M.; Costa, I.; Rossi, J. L. Corrosion of spray formed Al-Si-Cu alloys in ethanol automobile fuel. *Key engineering materials, Suíça*, v. 189-91, p. 352-357, 2001.
- [52] Santos, H. O.; Kuniishi, C. T.; Rossi, J. L.; Costa, I. Investigação do comportamento de corrosão da liga hipereutética Al-Si-Cu em meio aerado neutro. 8ª Coteq - Conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2005, Salvador, v. 1, p. 1-5.
- [53] Santos, H. O.; Reis, F. M.; Kuniishi, C. T.; Rossi, J. L.; Costa, I. Corrosion performance of Al-Si-Cu hypereutectic alloys in automotive synthetic condensed solution. Fourth international Latin-American conference on powder technology, 2003, Guarujá, PTECH 2003, v. 1.
- [54] Oliveira, W. F.; Rossi, J. L.; Costa, I. Monitoramento da corrosão de liga Al-Si-Cu em meios alcoólicos através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. 21º Congresso brasileiro de corrosão e 5ª conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2001, São Paulo. 21º CONBRASCORR e 5ª Coteq, 2001.
- [55] Traldi, S. M.; Rossi, J. L.; Costa, I. An electrochemical investigation of the corrosion behavior of Al-Si-Cu hypereutectic alloys in alcoholic environments. 7º Ibero-American congress of corrosion and protection and 4º NACE Latin-American region corrosion congress, 2000, Cartagena des Indias. LATINCORR 2000, v. CD.
- [56] Traldi, S. M.; Oliveira, W. F.; Brusamarelo, V. J.; Rossi, J. L.; Costa, I. 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. 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2000, São Pedro, v. CD.
- [57] Traldi, S. M.; Rossi, J. L.; Costa, I. Estudo do comportamento de corrosão de uma liga Al-Si-Cu em meio de etanol. 13º Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, 1998, v. CD.
- [58] Oliveira, W. F.; Rossi, J. L.; Costa, I. Comportamento de corrosão de uma liga hipereutética Al-Si-Cu em etanol com adição de cloreto. 8º Seminário internacional de iniciação científica da USP, 2000, São Carlos (8º SIICUSP-2000).
- [59] Gozzi, D. S.; Santos, H.O.; Kunioshi, C. T.; Rossi, J. L.; Costa, I. Correlation pitting-microstructure of Al-Si-Cu hypereutectic alloys. SBMM 2002 MICROMAT, 2002, Curitiba.
- [60] Gozzi, D. S.; Costa, I. Corrosão em meio alcoólico da liga hipereutética alumínio-silício-cobre. VII Seminário anual PIBIC/IPEN, 2001, São Paulo. VII seminário anual PIBIC/IPEN - Livro de resumos, 2001.
- [61] Electrochemical impedance spectroscopy theory: a primer http://www.gamry.com/G2/Appnotes/Reference/EISTheory/Theory/EIS_Theory.htm
- [62] Palomino, L. E. M. ***Caracterização microestrutural e estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica da resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3, utilizada na indústria aeronáutica, revestida com camada de conversão ambientalmente amigável.*** São Paulo: 2004. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [63] United States Patent, nº 6.096.143, Ag., 2000.
- [64] United States Patent, nº 5.916.390, Jun., 1999.
- [65] Mitutoyo (Departamento de Treinamento). ***Rugosidade superficial. Apostila do curso: A4- Rugosidade superficial.***
- [66] Tomanik, E. Liner honing quality main characteristics. SAE BRASIL 92. Mobility technology conference & exhibit, São Paulo, Brasil, 13-14 outubro, 1992.
- [67] Jocsak, J.; Wong, V. W.; Tomanik, E.; Tian, T. The characterization and simulation of cylinder liner surface finishes. Proceedings of ICES2005, ASME internal combustion engine division 2005 spring technical conference, 5-7 de abril, 2005, Chicago, IL, USA.

- [68] Rao, V. D. N.; Kabat, D. M.; Cikanek, H. A.; Fucinari, C.A.; Wuest, G. Material systems for cylinder bore applications – plasma spray technology. SAE international. International congress & exposition, Detroit, Michigan, 24-27 fevereiro, 1997.
- [69] Wuest, G.; Barbezat, G.; Keller, S. The key advantages of the plasma – powder spray process for the thermal spray coating of cylinder bores in automotive industry. SAE international. International congress & exposition, Detroit, Michigan, 24-27 fevereiro, 1997.
- [70] Sato, O.; Takiguchi, M.; Aihara, T.; Seki, Y.; Fujimura, K.; Tateishi, Y. Improvement of piston lubrication in a diesel engine by means of cylinder surface roughness. SAE international, 2004 SAE world congress, Detroit, Michigan. 8-11 março, 2004.
- [71] Bunge, H. J. *Texture analysis in materials science – mathematical methods*. Butterworth & Co (Publishers), 1982. Akademie-Verlag Berlin, 1969.
- [72] Serna, M. M. *Estudo comparativo da análise de macroestrutura pelas técnicas de difração de raios X e difração de elétrons retroespalhados*. São Paulo, 2002. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN), autarquia associada à Universidade de São Paulo.
- [73] Corseuil, H. X.; Fernandes, M. Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. Revista engenharia sanitária e ambiental, v. 4, nº 1 e 2, p. 71-75, 1999.
- [74] Powers, W. F.; Nicastrì, P. R. Automotive vehicle control challenges in the 21st century. Control engineering practice, v. 8, p. 605-618, 2000.
- [75] ACESITA, Comunicação Pessoal.
- [76] Santos, H. O.; Costa, I.; Rossi, J. L. Mechanical and microstructural characterisation of spray formed aluminium cylinder liners. Third international Latin-American conference on powder technology, 2001, Florianópolis. PTECH 2001, 2001.
- [77] Santos, H. O.; Serna, M. M.; Lima, N. B.; Costa, I.; Rossi, J. L. Crystallographic orientation – spray formed hypereutectic aluminium-silicon alloys. Materials Research, v. 8, nº 2, p. 1-5, 2005.
- [78] Santos, H. O.; Costa, I.; Rossi, J. L. Mechanical and microstructural characterisation of cylinder liners. Materials Science Forum, Suíça, v. 416-18, p. 407-412, 2003.

- [79] Santos, H. O.; Serna, M. M.; Lima, N. B.; Costa, I.; Rossi, J. L. Spray formed hypereutectic aluminium alloys – crystallographic orientation. Fourth international Latin-American conference on powder technology, 2003, Guarujá. PTECH 2003, v. 1.
- [80] Santos, H. O.; Lima, N. B.; Costa, I.; Rossi, J. L.; Santos, J. C.; Colosio, M. A. Crystallographic orientation study of spray formed hypereutectic Al-Si alloys used in the automotive industry. Second international conference on spray deposition and melt atomization (SDMA2003) and Fifty international conference on spray forming (ICSF V), 2003, Bremen. SDMA 2003/ICSF V, 2003, v. 1, p. 3/97-3/101.
- [81] Santos, H. O.; Serna, M. M.; Jesus, S. L.; Lima, N. B.; Costa, I.; Rossi, J. L. Ligas de alumínio hipereutéticas conformadas por “spray” – orientação cristalográfica. II Workshop sobre textura e relações de orientação, 2003, São Paulo, II Workshop sobre Textura e relações de orientação, 2003, v. 1
- [82] Santos, H. O.; Costa, I.; Rossi, J. L. Microstructural characterisation of spray formed alloys for cylinder liners. XVIII Congress of the Brazilian society for microscopy and microanalysis, 2001, Águas de Lindóia. ACTA MICROSCÓPICA, 2001, v. 1, p. 197-198.

PRODUÇÃO TÉCNICA

São apresentados neste anexo, os trabalhos diretamente relacionados a esta tese, produzidos durante a sua execução. Não estão relacionados os trabalhos submetidos ou em elaboração quando de sua apresentação, os quais deverão conter os principais resultados aqui apresentados.

- [01] Santos, H. O.; Kunioshi, C. T.; Rossi, J. L.; Reis, F. M.; Costa, I. Corrosion behavior of hypereutectic Al-Si-Cu alloys used in cylinder liners. SAE technical papers, v. 2005, nº 1, p. 1-5, 2005.
- [02] Santos, H. O.; Reis, F. M.; Kunioshi, C. T.; Rossi, J. L.; Costa, I. Corrosion performance of Al-Si-Cu hypereutectic alloys in a synthetic condensed automotive solution. Materials Research, v. 8, nº 2, p. 155-159, 2005.
- [03] Santos, H. O.; Kunioshi, C. T.; Rossi, J. L.; Costa, I. Investigação do comportamento de corrosão da liga hipereutética Al-Si-Cu em meio aerado neutro. 8ª Coteq - Conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2005, Salvador, v. 1, p. 1-5.
- [04] Santos, H. O.; Reis, F. M.; Kunioshi, C. T.; Rossi, J. L.; Costa, I. Corrosion performance of Al-Si-Cu hypereutectic alloys in automotive synthetic condensed solution. Fourth international Latin-American conference on powder technology, 2003, Guarujá, PTECH 2003, v. 1.
- [05] Santos, H. O.; Costa, I.; Rossi, J. L. Mechanical and microstructural characterisation of spray formed aluminium cylinder liners. Third international Latin-American conference on powder technology, 2001, Florianópolis. PTECH 2001, 2001.
- [06] Santos, H. O.; Serna, M. M.; Lima, N. B.; Costa, I.; Rossi, J. L. Crystallographic orientation – spray formed hypereutectic aluminium-silicon alloys. Materials Research, v. 8, nº 2, p. 1-5, 2005.
- [07] Santos, H. O.; Costa, I.; Rossi, J. L. Mechanical and microstructural characterisation of cylinder liners. Materials Science Forum, Suíça, v. 416-18, p. 407-412, 2003.

- [08] Santos, H. O.; Serna, M. M.; Lima, N. B.; Costa, I.; Rossi, J. L. Spray formed hypereutectic aluminium alloys – crystallographic orientation. Fourth international Latin-American conference on powder technology, 2003, Guarujá. PTECH 2003, v. 1.
- [09] Santos, H. O.; Lima, N. B.; Costa, I.; Rossi, J. L.; Santos, J. C.; Colosio, M. A. Crystallographic orientation study of spray formed hypereutectic Al-Si alloys used in the automotive industry. Second international conference on spray deposition and melt atomization (SDMA2003) and Fifty international conference on spray forming (ICSF V), 2003, Bremen. SDMA 2003/ICSF V, 2003, v. 1, p. 3/97-3/101.
- [10] Santos, H. O.; Serna, M. M.; Jesus, S. L.; Lima, N. B.; Costa, I.; Rossi, J. L. Ligas de alumínio hipereutéticas conformadas por “spray” – orientação cristalográfica. II Workshop sobre textura e relações de orientação, 2003, São Paulo, II Workshop sobre Textura e relações de orientação, 2003, v. 1
- [11] Santos, H. O.; Costa, I.; Rossi, J. L. Microstructural characterisation of spray formed alloys for cylinder liners. XVIII Congress of the Brazilian society for microscopy and microanalysis, 2001, Águas de Lindóia. ACTA MICROSCÓPICA, 2001, v. 1, p. 197-198.



M23311



Ministério
da Ciência
e Tecnologia



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000

Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148

SÃO PAULO - São Paulo - Brasil

<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.