

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE UMA LIGA AL-SI-CU EM MEIO DE ETANOL

S. M. Traldi, J. L. Rossi; I. Costa
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
Departamento de Engenharia de Materiais
Caixa Postal 11049, CEP 05422 – 970, São Paulo-SP
icosta@net.ipen.br

RESUMO

O comportamento frente à corrosão de uma liga Al-Si-Cu, utilizada em camisas de cilindro de motores a combustão, foi estudada em meios de etanol puro (PA) e de etanol com pequenas adições (1 mM) de ácido e cloreto. Estes meios foram utilizados com objetivo de estudar a influência destes contaminantes sobre o comportamento frente à corrosão da liga em meio alcoólico. Os estudos foram realizados por meio de técnicas eletroquímicas especificamente, curvas de polarização potenciodinâmicas e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Palavras chave: Corrosão, ligas de alumínio, álcool

ABSTRACT

In the present study, the corrosion behaviour of an Al-Si-Cu alloy used in cylinder liners in ethanolic solutions containing low concentrations (1 mM) of acid and chloride, has been investigated. The aim was to study the effect of these contaminants on the corrosion behaviour of the alloy in an alcoholic environment. The investigation was carried out by means of electrochemical techniques, specifically, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy.

Key words: Corrosion, aluminium alloys, alcohol

INTRODUÇÃO

A indústria automotiva vem continuamente desenvolvendo e aprimorando tecnologias para aumentar e melhorar cada vez mais o desempenho de seus veículos. Deste modo, proporcionando maior conforto, segurança e economia aos usuários. Neste aperfeiçoamento, alguns novos materiais têm sido desenvolvidos.

As preocupações ambientais com os veículos movidos a combustíveis derivados do petróleo, cresce a cada ano em decorrência da grande quantidade de poluentes emitidos. Os avanços na área tecnológica de controle de poluentes foram grandes, mas não o suficiente para amenizar os problemas de poluição ao meio ambiente ou melhorar as condições de poluição atuais. As pesquisas sobre formas de energia alternativas cresceu rápido, em relação tanto às antigas soluções de meios alcoólicos, como o metanol e o álcool combustível, quanto a outros combustíveis como o gás natural, o hidrogênio e o uso de energia elétrica.

Por estas razões, nos EUA tem havido grande interesse na pesquisa do comportamento de componentes automotivos em meios alcoólicos, especificamente o metanol, enquanto no Brasil, ocorreu uma grande concentração de esforços no sentido de se solucionar os problemas de corrosão causados pelo álcool combustível na década de 70 e até meados da década seguinte [1-5]. Apesar de vários problemas de corrosão causados pelo álcool terem sido solucionados, ainda há campo de pesquisa, principalmente sobre os mecanismos de corrosão e de efeitos de impurezas presentes nos combustíveis e este efeito em novos materiais.

As ligas de alumínio-silício, possuem características de boa resistência ao desgaste combinada com baixo coeficiente de expansão térmica e baixo peso, sendo estes fatores importantes para a sua utilização nas indústrias automotiva, aeroespacial e elétrica[6,7]. As ligas Al-Si possuem aplicações na área automotiva na forma de bloco de cilindros e partes de motores.

Na tentativa de melhorar as propriedades mecânicas de ligas Al-Si, encontrou-se composições hipereutéticas, possuidoras ainda de boas propriedades mecânicas em conjunto com excelentes características de resistência ao desgaste, devido às altas frações volumétricas da fase de silício primária. Um avanço tecnológico foi a introdução da conformação por "spray" que permitiu a produção de camisas de cilindro[8] com uma fina distribuição do silício primário. A utilização deste material resulta em determinadas vantagens como, redução em peso, menos emissões de gases e economia de combustível[9].

Muitos estudos têm sido realizados sobre as características das ligas Al-Si, em grande parte com respeito as propriedades mecânicas. O comportamento destas ligas em relação à corrosão foi pouco explorado, deste modo, o presente trabalho tenta obter uma maior quantidade de informações sobre o comportamento eletroquímico de corrosão das ligas hipereutéticas Al-Si, principalmente em meios alcoólicos.

Em razão da utilização desta liga na área automotiva concentrou-se os estudos em meios de álcool etílico puro e de álcool etílico puro com pequenas adições de cloreto e ácido, de modo a caracterizar a influência destes contaminantes, que normalmente são encontrados em álcool combustível, sobre o comportamento da liga em meio alcoólico.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Neste estudo foi avaliado o comportamento eletroquímico de uma liga Al-Si-Cu utilizada em camisas de cilindro de motores a combustão, cuja composição é dada na tabela 1.

Tabela 1. Composição da Liga Al-Si processada por Osprey

e utilizada em camisas de cilindro.

Elementos de liga	Al	Si	Cu	Mg	Ni	Fe	Outros
% (peso)	71,9	23,16	2,7	1,0	0,96	0,19	0,09

Soluções

Os meios utilizados para os ensaios foram etanol PA (99,9%) e etanol (99,9%) com pequenas adições (1mM) de cloreto e ácido. Os reagentes utilizados na adição de cloreto e de ácido foram o cloreto de lítio anidro (Merck) e o ácido sulfúrico PA, respectivamente.

Procedimento experimental

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado utilizando-se um analisador de resposta de frequência Solartron SI 1255 acoplado ao potenciostato E.G.&G. PAR (273 A), e controlado pelo “software” PAR modelo 398. Para o ensaio de polarização potenciodinâmica utilizou-se o equipamento AutoAC DSP (ACM) que permite a compensação de queda ôhmica. A compensação de queda ôhmica foi realizada utilizando-se um “software” que possibilita medir a resistência da solução através de um sinal de corrente alternada. Cada ponto da polarização foi então ajustado utilizando uma fórmula matemática para compensar os efeitos despolarizantes da resistência da solução. Os valores de densidade de corrente de corrosão foram determinados pela extrapolação de Tafel.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os meios alcoólicos apresentam uma alta resistividade e conseqüentemente os ensaios eletroquímicos a corrente contínua envolvem elevada queda ôhmica entre o material ensaiado (eletrodo de trabalho) e o eletrodo de referência. Isto pode ser diminuído pelo uso de um capilar de Luggin, porém não é eliminado, causando um erro significativo, caso a compensação de queda ôhmica não seja efetuada. Um dos artifícios utilizados para solucionar este problema consiste em se utilizar a adição de eletrólitos aos meios alcoólicos, os quais diminuiriam a resistividade do meio sem interferir nas reações eletroquímicas. A literatura todavia é controversa quanto à influência do eletrólito suporte no comportamento eletroquímico

Com o objetivo de aumentar a condutividade do meio alcoólico, alguns pesquisadores adicionaram substâncias, tais como ácido clorídrico[10] e perclorato de lítio[11]. Segundo Farina et al[12], como o perclorato é um íon simétrico de baixa densidade de carga, a tendência deste íon a ser absorvido na superfície do eletrodo e seu potencial complexante deveriam ser desprezíveis. Entretanto, Johnson et al[13], acreditam que eletrólito suporte à base de perclorato contamina o álcool, através de sua reação eletroquímica com o próprio álcool, gerando íons cloreto. Segundo Tanaka[10] a observação de corrosão por pites pelos pesquisadores que utilizaram ácido clorídrico[11] ou perclorato[12] como eletrólito suporte, deveu-se à contaminação do meio corrosivo com cloreto.

Inicialmente procurou-se investigar o efeito do uso de eletrólito suporte no meio alcoólico sobre o comportamento eletroquímico da liga estudada. O eletrólito escolhido como suporte foi o perclorato de lítio em concentração correspondente a 0,1 M. A figura 1 mostra as curvas de polarização da liga em etanol com e sem a adição do eletrólito suporte.

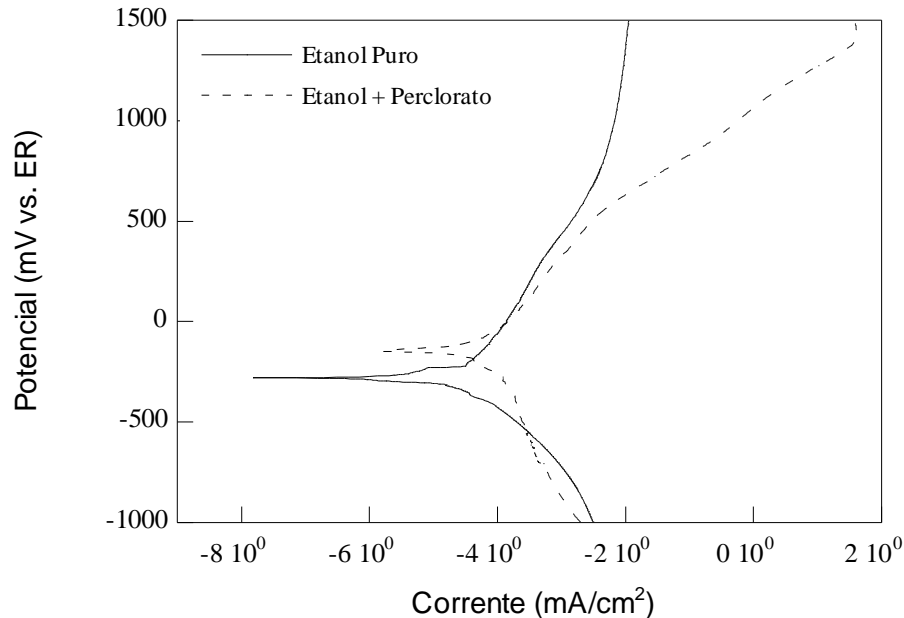


Figura 1 - Curvas de polarização da liga Al-Si-Cu em etanol com e sem adição de eletrólito suporte (perclorato de lítio).

É evidente na figura 1 que o eletrólito suporte (perclorato) exerceu uma influência significativa no comportamento eletroquímico da liga investigada. Observa-se o aparecimento de um potencial de pite em aproximadamente 500 mV (ECS) para a liga em etanol com o eletrólito suporte, enquanto que no meio correspondente ao etanol puro não se verifica um potencial de pite. Isto indica uma maior tendência à corrosão por pites no meio com o eletrólito suporte. Estes resultados apóiam a hipótese segundo a qual a observação de corrosão por pites pelos pesquisadores que utilizaram ácido clorídrico ou perclorato como eletrólito suporte, poderia ser devido à contaminação do meio corrosivo com cloreto. A adição de perclorato de lítio causou também um aumento no potencial de corrosão, por cerca de 120 mV. A influência do eletrólito suporte na densidade de corrente no potencial de corrosão, todavia foi pequena, causando um ligeiro aumento de aproximadamente $2 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $8 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este resultado poderia indicar a possibilidade do uso do eletrólito suporte, lembrando que o efeito deste seria principalmente no aumento da tendência ao aparecimento de corrosão por pites. As densidades de corrente no potencial de corrosão para os dois meios foram bastante inferiores a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicando a passivação da liga no etanol, com e sem eletrólito suporte.

A figura 1 também mostra que a liga Al-Si-Cu estudada não apresentou uma transição ativa passiva em nenhum dos dois meios, etanol com e sem eletrólito suporte. Todavia, os valores de densidade de corrente assumidos em potenciais próximos ao potencial de corrosão (inferiores a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), indicam a ocorrência de uma passivação espontânea. A adição de perclorato entretanto causou uma diminuição na região passiva.

A influência da adição do eletrólito suporte ao etanol no comportamento eletroquímico da liga Al-Si-Cu também foi confirmada pelo resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, conforme indica a figura 2.

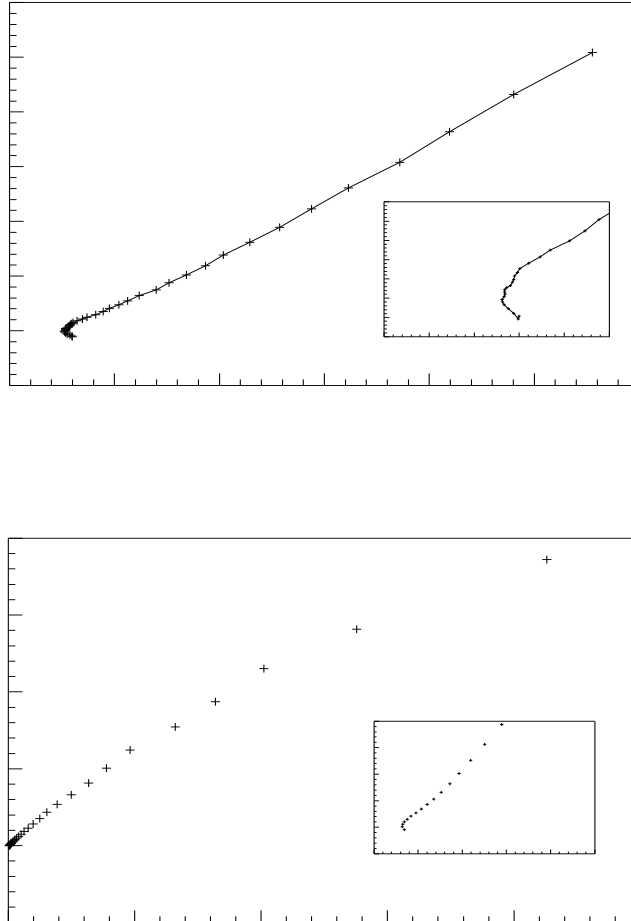


Figura 2 - Diagrama de Nyquist da liga Al-Si-Cu em meio de (a) etanol puro e (b) etanol com eletrólito suporte (perclorato de lítio)

Frequentemente, os ensaios de impedância eletroquímica apresentam resultados espúrios na região de alta frequência ($f > 1$ kHz), os quais não são relevantes aos processos do eletrodo em estudo. Em meios de condutividade extremamente baixa, caso deste estudo, a literatura[14] indica que estas relaxações também aparecem em faixa de frequência mais baixa (inferiores a 100 Hz). Neste trabalho, após análise dos resultados de impedância, a frequência de corte para o meio correspondente a etanol puro, foi de 79 Hz.

A figura 3 mostra os efeitos da adição de ácido (1 mM) e cloreto (1 mM) ao etanol. A adição de ácido causou um aumento na taxa de corrosão por um fator de cerca de 10 vezes, de aproximadamente $2 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $2 \times 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, e um aumento no potencial de corrosão de cerca de 100 mV. Um potencial de pite todavia não foi observado neste meio. O efeito do ácido ocorreu principalmente na reação catódica causando a sua despolarização. Brossia et al, conforme referenciado por Pawlick e Kelly[15], atribuíram os efeitos do ácido em metanol na corrosão do ferro a dois fenômenos separados. O primeiro destes fenômenos corresponderia à ativação da superfície do ferro originalmente passiva. O segundo, seria devido à redução do próton (H^+) que tem uma cinética mais rápida que a redução do oxigênio no metanol acidificado. Este último efeito dominaria, levando a um aumento no potencial de corrosão e subsequente aumento na taxa de corrosão.

O efeito do cloreto foi principalmente o de causar uma diminuição na região passiva pelo aparecimento de um potencial de pite em aproximadamente -100 mV (ECS), indicando uma maior tendência à corrosão por pites. O potencial de corrosão também diminuiu por cerca de 300 mV, porém a taxa de corrosão não foi praticamente afetada pelo cloreto na concentração utilizada, o que seria esperado considerando-se que a liga permanece passiva após a adição do cloreto.

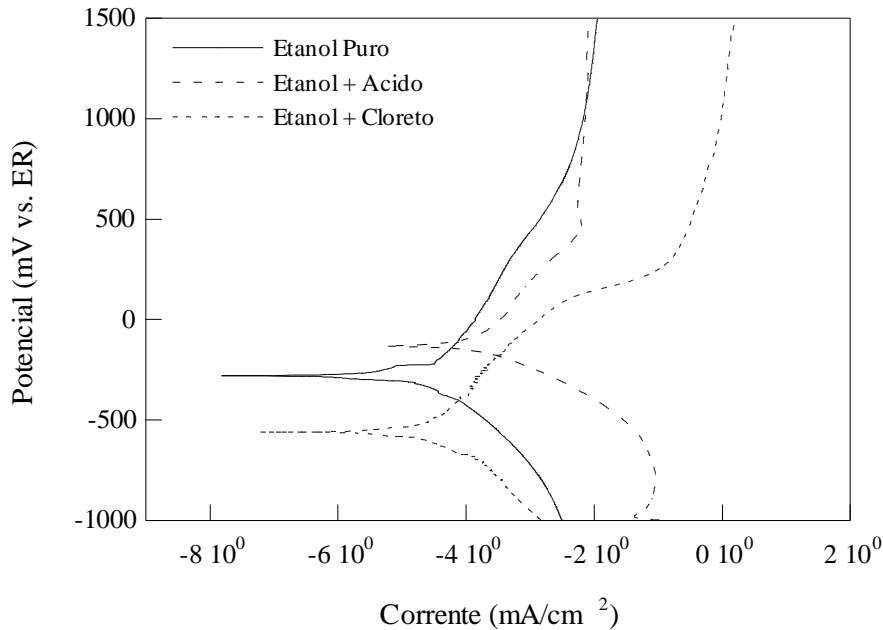


Figura 3 - Efeito da adição de ácido (1 mM) e cloreto (1 mM), separadamente, ao etanol, no comportamento eletroquímico da liga Al-Si-Cu.

A influência do cloreto e de ácido em baixas concentrações foi também testado em meio de etanol com o eletrólito suporte. A figura 4 mostra as curvas de polarização correspondentes a estes meios.

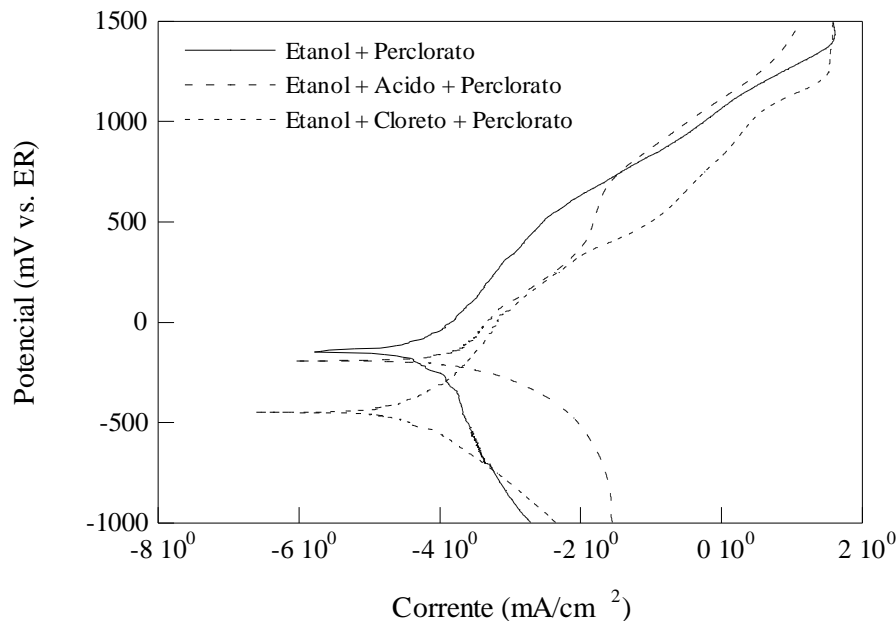


Figura 4 - Efeito da adição de ácido e cloreto, separadamente, ao etanol com eletrólito suporte, no comportamento eletroquímico da liga Al-Si-Cu.

Os efeitos do ácido e do cloreto foram similares aos observados no meio correspondente ao etanol sem eletrólito suporte, ou seja, a adição de ácido causou a despolarização da reação catódica e o aumento na taxa de corrosão, enquanto o cloreto adicionado causou uma redução no potencial de pite. A adição de ácido foi a responsável pelos maiores aumentos na densidade de corrente de corrosão em ambos os meios (com e sem eletrólito suporte). Apesar deste fato, as densidades de corrente no potencial de corrosão em todos os meios estudados foi inferior a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicando a passivação espontânea da liga nestes meios.

A comparação das figuras 3 e 4 permite concluir que um potencial de pite é apenas observado na presença de cloreto ou perclorato no meio. Nos outros meios, uma densidade de corrente anódica limite é estabelecida da ordem de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Em presença de cloreto no meio sem eletrólito suporte, verifica-se também o estabelecimento de uma densidade de corrente anódica limite em valores da ordem de $1 \text{mA}/\text{cm}^2$. Esta densidade de corrente limite todavia não foi verificada nos meios aos quais foi adicionado o eletrólito suporte. Este último foi adicionado em concentrações bem superiores ($0,1 \text{M}$) à do cloreto (1mM), e pode ser uma das prováveis causas para o aumento contínuo de corrente quando presente no meio, favorecendo a propagação dos pites.

Os resultados apresentados acima são preliminares, e este estudo está em andamento no sentido de melhor explicar o efeito de prováveis contaminantes do álcool combustível e seus mecanismos de atuação.

CONCLUSÕES

A liga Al-Si-Cu apresentou passividade espontânea em todas as soluções investigadas. O aparecimento de um potencial de pite foi condicionado à presença do cloreto ou perclorato (eletrólito suporte) no meio. O efeito da adição do ácido foi o de causar um aumento na cinética da reação catódica, provavelmente devido à introdução de uma reação catódica adicional, correspondente à redução do próton H^+ .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela bolsa de mestrado concedida a S. M. Traldi.

REFERÊNCIAS

- [1] WOLYNEC, S. , Anais do 10^o Semin-rio Nacional de Corros.,o, 16-20 maio 1983, Rio de Janeiro, RJ, p.17.
- [2] KAJIMOTO, Z. P., WOLYNEC, S., Anais do EBRATS 83, 3^o Encontro Brasileiro do tratamento de superfície, 3-6 outubro 1983, S.,o Paulo, SP, p.263.
- [3] TANAKA, D. K., WOLYNEC, S., Anais do 9^o Semin-rio Nacional de Corros.,o, 12-14 maio 1982, Rio de Janeiro, RJ, p.166.
- [4] WANDERLEY, V. G., BASTOS, S., WEXLER, S., ULLER, L., Anais do 9^o Semin-rio de Corros.,o, 12-14 maio 1982, Rio de Janeiro, RJ, p. 369.
- [5] R. O. VIANNA, H. A. A. A. REHIM, Anais do 10^o Seminário Nacional de Corrosão, 16-20 maio 1983, Rio de Janeiro, RJ, p. 86.
- [6] F. YILMAZ, F.; ELLIOT, R. J. Mater. Sci. 24, 1989. p. 2065.
- [7] ZHOU, J.; DUSZCZYK, J.; KOROVAAR, B. M. J. Mater. Sci. 26, 1991. p. 3041.
- [8] MOTOMURA, M.; HAGA, T.; SAKURAI, Y. J. Japan Inst. Light Metals 38, 1988. p. 528.
- [9] ESTRADA, J. L.; DUSZCZYK, J. J. Mater. Sci. 25, 1990. p. 1381.
- [10] TANAKA, D. K., Corrosão do aço carbono pelo etanol, São Paulo, EPUSP, 1984. 170 p. (Tese de doutorado).
- [11] MANSFELD, F., J. Electrochemical Soc., **118**, (9), 1971, p. 1412.
- [12] FARINA, C.A., FAITA, G., OLIVIANI, F., Corr. Sci., **18**, 1978, p. 465.
- [13] JOHNSON, J.W., et al., Corr. Sci., **17**, 1977, p. 813.
- [14] CHECHIRLIAN, S., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H., Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM STP 1188, J.R. Scully, D.C. Silverman, and M. Kendig, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, p. 23.
- [15] PAWLICK, L. A., KELLY, R.G., Journal of Corr. Sci. and Engineering, Vol. 1, paper 4.