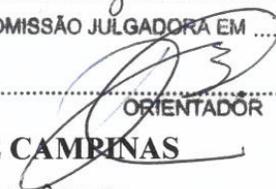


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR *Edison Almeida*  
*Rodrigues* E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM *19/04/2012*

  
.....  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Edison Almeida Rodrigues**

**Corrosão e Propriedades Mecânicas de Tração e Fadiga  
da Liga de Alumínio 7050-T73651 em Etanol Combustível**

**Campinas, 2012**

**55/2012**

Edison Almeida Rodrigues

# **Corrosão e Propriedades Mecânicas de Tração e Fadiga da Liga de Alumínio 7050-T73651 em Etanol Combustível**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação  
Orientador: Rodnei Bertazzoli

Campinas, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

R618c Rodrigues, Edison Almeida  
Corrosão e propriedades mecânicas de tração e fadiga da liga de alumínio 7050-T73651 / Edison Almeida Rodrigues. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Álcool. 2. Alumínio. 3. Corrosão. 4. Propriedades Mecânicas. I. Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Corrosion and mechanical properties tensile and fatigue of aluminum alloy 7050-T73651 in ethanol fuel

Palavras-chave em Inglês: Ethanol , Aluminum, Corrosion, Mechanical Propries

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Pablo Siqueira Meirelles, Itamar Ferreira, Christiane de Arruda Rodrigues, Otávio Fernandes Lima Rocha

Data da defesa: 19-04-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

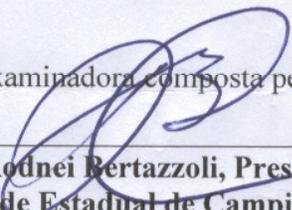
TESE DE DOUTORADO

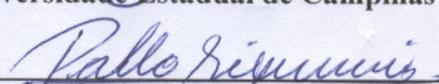
**Corrosão e Propriedades Mecânicas de Tração e Fadiga da  
Liga de Alumínio 7050-T73651 em Etanol Combustível**

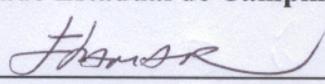
Autor: Edison Almeida Rodrigues

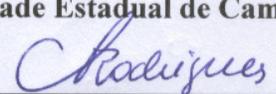
Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

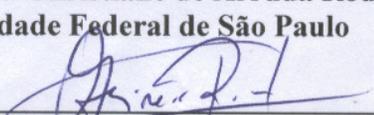
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente  
Universidade Estadual de Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Pablo Siqueira Meirelles  
Universidade Estadual de Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Itamar Ferreira  
Universidade Estadual de Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues  
Universidade Federal de São Paulo

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Otávio Fernandes Lima Rocha  
Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará

Campinas, 19 de abril de 2012

Dedico este trabalho,

A Deus e Nossa Senhora de Nazaré, pela proteção divina.

A Lourenço e Izaura, meus pais, por tudo que fizeram por mim.

Aos meus Filhos André e Arthur pelo incentivo permanente.

A Leonildes, minha mulher, pela compreensão, companheirismo ajuda e apoio nas horas mais difíceis.

## **Agradecimentos**

Agradeço a todos que colaboraram na elaboração deste trabalho.

Especialmente:

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, pela orientação, pela amizade, paciência e motivação constante.

Ao Prof. Dr. Otávio Rocha, idealizador do projeto DINTER IFPA/UNICAMP, pelo incentivo constante e apoio total nas diversas fases do curso.

Aos Professores, Amauri, Célia, Itamar, Cecília, e Rubens Caram pelo apoio e amizade.

Ao colega Rytney Costa, pelo apoio e incentivo.

A Rita, Claudinete, Lucia pela grandiosa colaboração.

Aos colegas Raul e Júlio pelo apoio e amizade.

A Leonildes, minha mulher, pelo apoio, compreensão e ajuda permanente.

A CAPES, mantenedora do projeto DINTER IFPA/UNICAMP.

A UNICAMP pelo suporte total.

## Resumo

Existe uma tendência promissora para uso de ligas à base de alumínio na indústria automotiva considerando vantagens relacionadas às características deste tipo de material. Entretanto, é necessário estudos para obter dados que permitam verificar a suscetibilidade desse material ao processo de corrosão, ao interagir com os diversos tipos de combustíveis que hoje são utilizados. Este trabalho visou estudar a corrosão da liga de alumínio 7050-T73651 em etanol combustível, enfatizando possíveis influências da corrosão nas propriedades mecânicas tração e fadiga da liga e estabelecer alternativas metodológicas para futuros estudos desta natureza. Foram realizados ensaios de imersão a longo prazo de amostras sob tensão e não tensionadas, para avaliação de perda de massa, que também foram acompanhadas por microscopia eletrônica de varredura e concomitantemente, corpos de prova foram submetidos a ensaios de tração e fadiga após exposição ao meio corrosivo. Os resultados mostraram perda de massa significativa associada à ação corrosiva do meio e densidades de correntes de corrosão que sugerem uma cinética de corrosão diferenciada a partir de 2160 horas de imersão para as duas condições estabelecidas. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram formação de pites já nas primeiras 240 horas de imersão, rápida e extensa propagação de áreas corroídas. O ensaio eletroquímico acelerado com utilização de microeletrodos com diâmetro de 100  $\mu\text{m}$  mostrou taxa de corrosão significativa, confirmando a susceptibilidade da liga de alumínio 7050 à corrosão na presença de etanol combustível. Os ensaios de tração não mostraram influência relevante da corrosão no limite de resistência à tração, limite de escoamento, deformação específica e módulo de elasticidade para as condições estabelecidas. No entanto, os ensaios de fadiga mostraram redução da resistência à fadiga, em função do tempo de imersão, utilizando como referencial a função de distribuição de probabilidade de Weibull e a durabilidade característica ( $\theta$ ), que serviu como parâmetro de referência, observando-se uma redução gradativa de  $\theta$  com o tempo de imersão. É evidente a influência da ação do meio corrosivo utilizado na resistência do material em estudo, supõe-se está relacionada à nucleação e evolução da quantidade de pites influenciada pela presença e ação de contaminantes presentes no meio.

Palavras-chave: Etanol combustível, liga de alumínio 7050, corrosão, propriedades mecânicas.

## Abstract

There is a promising trend to use in the automotive industry of aluminum alloys related advantages considering the characteristics of such material. However, it is necessary studies to obtain data to verify the susceptibility of this material to the corrosion process by interacting with different types of fuels that are used today. This work aimed to study the corrosion of aluminum alloy 7050-T73651 in ethanol fuel, emphasizing the possible influence of corrosion on the mechanical tensile and fatigue properties of the alloy and establish methodological alternatives for future studies of this nature. Tests of long-term immersion of samples under stress and non-tensioned, for evaluation of mass loss, which also were accompanied by scanning electron microscopy and concomitantly, the specimens were subjected to tensile and fatigue after exposure to the environment corrosive. The results showed significant weight loss associated with the action of the corrosive environment and corrosion current density suggesting a kinetic corrosion differentiated from 2160 hours of immersion for the two conditions. Images obtained by scanning electron microscopy (SEM) showed the formation of pits within the first 240 hours of immersion, rapid and extensive spread of corroded areas. The electrochemical assay using accelerated microelectrode having a diameter of 100  $\mu\text{m}$  etch rate showed significant, confirming the susceptibility of aluminum alloy 7050 corrosion in the presence of fuel ethanol. The tensile tests showed no relevant influence of corrosion on the limit of tensile strength, yield strength, modulus of elasticity and, specific elongation to the conditions. However, fatigue testing showed a reduction in fatigue resistance as a function of immersion time, using as reference the function Weibull probability distribution characteristic and durability ( $\theta$ ) which served as a parameter, observing a gradual reduction of  $\theta$  with increasing the time of immersion. Clearly the influence of the action of the corrosive medium used in the resistance of the material under study, we assume is related to the nucleation and evolution of the number of pits and action influenced by the presence of contaminants in the environment.

Keywords: Ethanol fuel, aluminum alloy 7050, corrosion, mechanical properties.

## Lista de Ilustrações

Figura 2.1: Diagrama de Pourbaix para o alumínio (POURBAIX, 1966). .....	10
Figura 2.2: Espectro de infravermelho de uma amostra de combustível E20, antes e após o teste de imersão (YOO, et al., 2010). .....	13
Figura 2.3: Superfície corroída de uma amostra de liga de alumínio A384 após teste de imersão por 24 horas em combustível E10, a 100 °C (YOO, et al., 2010). .....	14
Figura 2.4: Resistência do filme de óxido na liga de alumínio A384 em combustível.....	16
Figura 2.5: Variação relativa da corrosividade em função da temperatura e do conteúdo do etanol, (YOO, 2010).....	17
Figura 2.6: Efeito da água na perda de massa do aço em etanol grau combustível aerado (XIAOYUAN, 2010).....	19
Figura 2.7: Efeito da concentração de água na evolução do potencial do circuito aberto com o tempo em etanol grau combustível simulado (XIAOYUAN, 2010), empregando aço carbono.....	20
Figura 2.8: Efeito da acidez na perda de massa do aço em etanol grau combustível simulado(1% e 5% de água) (XIAOYUAN, 2010).....	22
Figura 2.9: Efeitos da acidez na densidade e tamanho do pite do aço carbono em etanol grau combustível (XIAOYUAN, 2010). .....	23
Figura 2.10: Mecanismo de quebra de passividade localizada impulsionada pela queda de potencial na interface óxido/eletrólito do limite inter-granular da camada passivadora (MARCUS, 2008).....	25
Figura 2.11: Pites localizados em uma placa de alumínio 7050, após imersão em uma solução de cloreto de sódio 0,1M (SANTANU, 2010). .....	27

Figura 2.12: Morfologia dos pites: (a) pite profundo, (b) pite ocluso e (c) pite hemisférico (GEMELLI, 2001).	28
Figura 2.13: Curvas S-N para dois tipos distintos de materiais (COLLINS, 1993).	32
Figura 2.14: Curvas de polarização potenciodinâmica para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis, (2) pseudo-passiváveis e (3) não-passiváveis (SHIPLOL, 2007).	36
Figura 2.15: Curvas de polarização anódica e catódica (SCHWEITZER, 2007).	38
Figura 3.1: Etapas da Metodologia Experimental	40
Figura 3.2: Taxa de corrosão em função do tempo de imersão (CALLISTER, 2006).	44
Figura 3.3: (a) Aspecto físico e geométrico de amostra. (b) Conjunto de amostras antes da imersão. (c) Conjunto de amostras da liga de alumínio 7050 imersas em recipiente contendo 2 litros de etanol combustível, sem tensão.	45
Figura 3.4: (a) Vão do suporte de polipropileno, (b) amostra fixada no suporte, (c) aspecto geométrico da amostra, (d) sistema de imersão (suporte + amostra) com 2 litros de solução de etanol combustível.	46
Figura 3.5: (a) aspecto físico da amostra, (b) dimensões da amostra na forma de corpo de prova para ensaio de tração (c) sistema de imersão com 2 litros de etanol combustível.	48
Figura 3.6: Máquina universal de ensaios (EMIC) utilizada no ensaio de tração.	49
Figura 3.7: : (a) aspecto físico da amostra, (b) dimensões da amostra na forma de corpo de prova para ensaio de fadiga (c) sistema de imersão com 2 litros de etanol combustível.	50
Figura 3.8: Máquina de flexão alternada simétrica, modelo RBF-200, utilizada no ensaio	52
Figura 3.9: Etapas de preparação do microeletrodo para o ensaio eletroquímico. (a) depósito de SiO <sub>2</sub> , (b) impressão de orifícios na superfície do fotorresiste, através da incidência de UV sobre a máscara e (c) ataque da camada de SiO <sub>2</sub> que está no interior dos orifícios com HF.	58

Figura 3.10: (a) Amostra litografada , (b) microárea de 100 $\mu\text{m}$ de diâmetro com aumento de 50 vezes. ....	58
Figura 3.11: Ilustração da célula eletroquímica utilizada.....	59
Figura 4.1: Curvas Tensão x Deformação para os corpos de prova 1 e 2 da amostra isenta do ataque corrosivo.....	63
Figura 4.2: Perda de massa por unidade de área de amostra não tensionada. ....	64
Figura 4.3: Perda de massa gravimétrica por unidade de área de amostras imersas até 4800 horas, em etanol combustível, sob tensão. ....	65
Figura 4.4: Curva de calibração para determinação de ácido acético, por cromatografia iônica. ...	67
Figura 4.5: Cromatogramas obtidos da análise de cromatografia de exclusão iônica, da solução padrão (a) e de soluções utilizadas nos ensaios de imersão: sem tensão (b), com tensão (c), tração (d) e fadiga (e). ....	68
Figura 4.6: Espectro de FT-IR de uma amostra do gel coletada na solução de etanol combustível após teste de imersão. ....	70
Figura 4.7: Curva de voltametria linear, E (volt) versus $\log  i  (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ .....	72
Figura 4.8: Curva de voltametria linear, E (volts) versus $\log i (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ obtidas com um arranjo de microeletrodos de 100 $\mu\text{m}$ de diâmetro. ....	72
Figura 4.9: Variação do potencial em circuito aberto, até 82 horas de imersão.....	74
Figura 4.10: Tensão em função da deformação das amostras com tempo de imersão 0, 1680, 3360, 5040 e 6.720 horas em etanol combustível.....	76
Figura 4.11: Variação do limite de resistência à tração versus tempo, de amostras de liga de alumínio 7050, obtida após a imersão em etanol combustível, até 6.720 horas.....	76

Figura 4.12: Alongamento específico até a fratura de amostras de liga de alumínio 7050 obtido após a imersão em etanol combustível, até 6.720 horas.....	77
Figura 4.13: Variação do limite de escoamento de amostras de liga de alumínio 7050, obtida após a imersão em etanol combustível. ....	77
Figura 4.14: Módulo de Elasticidade de amostras de liga de alumínio 7050, obtido após a imersão em etanol combustível, até 6720 horas.....	78
Figura 4.15: Micrografia obtida por MEV da superfície de amostra de liga de alumínio 7050, (a) imersa sem tensão e (b) imersa com tensão, após 240 h de imersão.....	79
Figura 4.16: Micrografia obtida por MEV da superfície de amostra de liga de alumínio 7050, (a) imersa sem tensão e (b) imersa com tensão, após 1200 h de imersão.....	80
Figura 4.17: Micrografia obtida por MEV da superfície de amostra de liga de alumínio 7050, (a) imersa sem tensão e (b) imersa com tensão, após 2400 h de imersão.....	80
Figura 4.18: Micrografia obtida por MEV da superfície de amostra de liga de alumínio 7050, (a) imersa sem tensão e (b) imersa com tensão, após 3600 h de imersão.....	81
Figura 4.19: Micrografia obtida por MEV da superfície de amostra de liga de alumínio 7050, (a) imersa sem tensão e (b) imersa com tensão, após 4800 h de imersão.....	81
Figura 4.20: Análise de dispersão de energia da região em destaque na imagem obtida.....	83
por microscopia eletrônica de varredura .....	83
Figura 4.21: Gráfico representativo do ensaio de cinco corpos de prova sem interação com o meio corrosivo (amostra de referência). ....	86
Figura 4.22: Variação da durabilidade característica ( $\theta$ ) com o tempo de imersão em etanol combustível.....	87
Figura I.1: Gráficos representativos do ensaio de cinco corpos de prova com imersão em etanol combustível, 672 horas de imersão.....	102

Figura I.2: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 1008 horas de imersão em etanol combustível.....	103
Figura I.3: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 1344 horas de imersão em etanol combustível.....	103
Figura I.4: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 1680 horas de imersão em etanol combustível.....	104
Figura I.5: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 2016 horas de imersão em etanol combustível.....	104
Figura I.6: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 2352 horas de imersão em etanol combustível.....	105
Figura I.7: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 2688 horas de imersão em etanol combustível.....	105
Figura I.8: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 3024 horas de imersão em etanol combustível.....	106
Figura I.9: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 3360 horas de imersão em etanol combustível.....	106
Figura I.11: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 4032 horas de imersão em etanol combustível.....	107
Figura I.10: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 3696 horas de imersão em etanol combustível.....	107
Figura I.12: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 4368 horas de imersão.....	108
Figura I.13: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 4704 horas de imersão em etanol combustível.....	108

Figura I.14: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 5040 horas de imersão em etanol combustível.....	109
Figura I.15: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 5376 horas de imersão em etanol combustível.....	109
Figura I.16: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 5712 horas de imersão em etanol combustível.....	110
Figura I.17: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 6048 horas de imersão em etanol combustível.....	110
Figura I.18: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 6384 horas de imersão em etanol combustível.....	111
Figura I.19: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 6720 horas de imersão em etanol combustível.....	111

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Composição química nominal da liga de alumínio 7050 (SAE INTERNACIONAL, STANDARDS, 2009).....	41
Tabela 3.2: Propriedades mecânicas nominais da liga 7050 (SAE INTERNATIONAL, STANDARDS, 2009).....	41
Tabela 3.3: Características principais da solução utilizada no teste de imersão e nos ensaios eletroquímicos .....	43
Tabela 3.4: Dados compatíveis com a dimensão da amostra e do suporte de fixação para avaliação de perda de massa sob tensão, equação 3.3 (ASTM G39-99), reprovada em 2005. ....	47
Tabela 3.5: Grau médio em função do número de ordem e do número de amostras ensaiadas (NBR 6742, 1987).....	55
Tabela 3.6: Descrição das amostras na condição de microeletrodos e área correspondente.....	<b>Erro!</b>
<b>Indicador não definido.</b>	
Tabela 4.1: Composição química da liga de alumínio 7050 (% peso) .....	62
Tabela 4.2: Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração de duas amostras da liga de alumínio 7050, isentas do ataque corrosivo.....	63
Tabela 4.3: Concentração em mg/L do ácido acético em etanol combustível, antes da imersão e após imersão, obtida na análise cromatográfica. ....	66
Tabela 4.4: Densidades de correntes e potenciais de corrosão calculadas na região de Tafel. ....	68
Tabela 4.5: Densidades de corrente de corrosão obtidas nos ensaios de perda de massa. ....	73
Tabela 4.6: Composição química dos elementos identificados nos espectros (EDS) da região em destaque na amostra de alumínio 7050 com tempo de imersão 1200 h. ....	84

Tabela 4.7: Resultados obtidos do ensaio de fadiga das amostras de referência. ....	85
Tabela II.1: Perda de massa gravimétrica de amostras da liga de alumínio 7050 não tencionadas, em função do tempo de imersão em etanol combustível.....	1023
Tabela II.2: Perda de massa gravimétrica de amostras de alumínio 7050 sob tensão, em função do tempo de imersão em etanol combustível. ....	<b>Erro! Indicador não definido.4</b>
Tabela II.3: Propriedades mecânicas características da liga 7050, obtidas por ensaio de tração. ....	<b>Erro! Indicador não definido.5</b>
Tabela II.4: Número de ciclos até a falha (N) de cinco corpos de prova de cada amostra.....	<b>Erro! Indicador não definido.6</b>
Tabela II.5: Dados obtidos do ensaio de fadiga, utilizando corpos de prova submetidos à imersão em etanol combustível. ....	<b>Erro! Indicador não definido.7</b>

## Lista de Abreviaturas e Siglas

### *Letras Gregas*

$\alpha$  – coeficiente de transferência

$\eta$  – sobrepotencial

$\theta$  – durabilidade característica

$\rho$  – densidade da amostra

$\sigma$  – tensão

$\sigma_t$  – limite de resistência à tração

### *Abreviações*

CST – corrosão sob tensão.

Cp – corpo de prova

D – diâmetro (mm).

e – espessura da amostra (mm).

E – potencial aplicado (V).

$E_{\text{corr}}$  – potencial de corrosão (V).

ECR – Electron Cyclotron Resonance.

$E_i^*$  – valor do potencial calculado pelo método da extrapolação da curva de Tafel (V).

ECS – eletrodo de calomelano saturado

$E_{\text{crit}}$  – potencial crítico (V).

$E_i$  – valor do potencial aplicado (V).

F – constante de Faraday.

$F_i$	– probabilidade de uma falha.
GPa	– giga pascal.
GM	– grau médio.
H	– largura do vão de suporte (mm).
I	– corrente elétrica (A).
$i$	– densidade de corrente elétrica ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).
$i_a$	– densidade de corrente anódica ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).
$i_c$	– densidade de corrente catódica ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).
$i_{\text{corr}}$	– densidade de corrente de corrosão ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).
$I_{\text{min}}$	– corrente mínima (A).
$i_o$	– densidade de corrente de troca ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).
L	– comprimento da amostra.
M	– massa molar
MPa	– mega pascal.
N	– número de ciclos até a falha.
$P_M$	– profundidade média dos pites.
$P_{\text{pm}}$	– profundidade de penetração máxima.
R	– constante geral dos gases
A	– área da amostra ( $\text{mm}^2$ ).
S-N	– curva tensão-número de ciclos
t	– tempo
T	– temperatura absoluta (K)
$T_c$	– taxa de corrosão, $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$
TPC	– taxa de penetração de corrosão
V	– volt
W	– massa

### ***Siglas***

ANP	– Agência Nacional do Petróleo
ASTM	– American Standard Testing Materials

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão
- AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível (Etanol Combustível)
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)
- HMDS – Hexa Metil di Silana.
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura.
- OPEP – Organização dos países exportadores de petróleo
- PROALCOOL – Programa Nacional do Álcool
- SAE – Society of Automotive Engineers
- UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Considerações Gerais .....	1
1.2. Objetivos do trabalho.....	6
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
2.1. Alumínio e suas ligas, aplicações industriais .....	7
2.2. Comportamento eletroquímico do alumínio .....	9
2.3. Corrosão em meio alcoólico .....	11
2.4. Contaminantes do álcool combustível.....	17
2.4.1. Água .....	17
2.4.2. Ácido acético.....	21
2.4.3. Cloretos .....	23
2.5. Corrosão localizada .....	26
2.5.1. Corrosão por pite.....	26
2.5.2. Corrosão sob tensão (CST) .....	28
2.6. Propriedades Mecânicas .....	31
2.6.1. Fadiga.....	31
2.6.2. Tração .....	34
2.7. Ensaio Eletroquímico de Corrosão .....	34
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
3.1. Material Utilizado.....	40
3.1.1. Liga de Alumínio .....	40

3.1.2. Solução alcoólica .....	42
<b>3.2. Ensaio de Perda de Massa.....</b>	<b>43</b>
3.2.1. Ensaio de Perda de Massa sem Tensão.....	45
3.2.2. Ensaio de Perda de Massa com Tensão .....	46
<b>3.3. Ensaio Mecânico de Tração .....</b>	<b>47</b>
<b>3.4. Ensaio de Fadiga.....</b>	<b>49</b>
3.4.1. Corpo de prova e características do ensaio .....	51
3.4.2. Considerações gerais para interpretação do ensaio .....	53
3.4.3. Levantamento Gráfico.....	56
<b>3.5. Análise Micro Estrutural .....</b>	<b>56</b>
<b>3.6. Ensaio Eletroquímicos e Curvas de Polarização .....</b>	<b>56</b>
<b>3.7. Análise química das soluções utilizadas no ensaio de imersão.....</b>	<b>60</b>
3.7.1. Análise de cromatografia de exclusão iônica .....	60
3.7.2. Análise de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	61
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>62</b>
<b>4.1. Caracterização da composição química da liga e suas propriedades mecânicas .....</b>	<b>62</b>
<b>4.2. Ensaio de perda de massa .....</b>	<b>64</b>
<b>4.4. Ensaio potenciodinâmico e curvas de polarização.....</b>	<b>71</b>
<b>4.2. Ensaio de imersão .....</b>	<b>74</b>
4.2.1. Potencial em circuito aberto <i>versus</i> tempo de imersão obtidos a longo prazo .....	74
<b>4.3. Ensaio de tração após imersão em etanol combustível .....</b>	<b>75</b>
<b>4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>79</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>91</b>

**ANEXO A..... 102**

**ANEXO B..... 112**

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações Gerais

No início da década de 1970, o Brasil importava 80% do petróleo consumido. Na época, com a decisão da OPEP de reduzir a produção para provocar uma alta de preços entre 1973 e 1974, o país viu aumentar o desequilíbrio na sua balança comercial, ao mesmo tempo em que foi obrigado a preconizar uma mudança de paradigmas no consumo de combustíveis para veículos movidos com motores ciclo-Otto. Como resposta a esse primeiro choque de escassez de petróleo fora de períodos de guerra, o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool).

O Proálcool, criado em 1975, é o maior programa comercial de utilização de biomassa para produção de energia no mundo e representou a iniciativa de maior sucesso mundial, na substituição de derivados de petróleo no setor automotivo, mediante o uso do álcool hidratado como combustível único nos veículos. Além disso, contribuiu em parte, para uma solução importante para um problema ambiental e de saúde pública: a substituição do organometálico chumbo tetraetila usado nas operações de craqueamento para manter a octanagem da gasolina, solução hoje aceita e usada em praticamente todo o mundo.

Durante décadas, o Proálcool agiu como facilitador de mudanças de procedimentos no campo, na usina e no desenvolvimento de tecnologias. Criou condições que estimularam o aumento da produtividade na cultura da cana de açúcar, o desenvolvimento e seleção genética de novas espécies, modernização e otimização energética do processo de produção do álcool combustível, melhoria da qualidade do combustível e desenvolvimento contínuo de tecnologia veicular e sistemas de injeção de combustíveis. Como resultado, o Brasil tornou-se também o pioneiro na produção de veículos biocombustíveis, que podem funcionar com misturas de qualquer proporção entre álcool hidratado e gasolina.

No entanto, a solução brasileira trouxe alguns desafios que precisaram ser rapidamente equacionados. Até a década de 1970, os problemas de corrosão apresentados pelos veículos estavam circunscritos à lataria. Na década seguinte os componentes e materiais em contato com o combustível alcoólico, que até então não apresentavam qualquer problema de corrosão, passaram a serem responsáveis pelo mau funcionamento de carburadores, bombas de combustível, entupimento de dutos, corrosão de tanques, sistemas de exaustão de gases, etc. Em maio de 1983, em uma das palestras de abertura do 10º Seminário Nacional de Corrosão, no Rio de Janeiro, o Prof. Stephan Woly nec anunciava que até aquele momento, mais de 300 componentes dos carros a álcool já eram diferentes daqueles que desempenhavam a mesma função nos carros movidos à gasolina (WOLYNEC, 1983). Afirmava que após a chegada do carburador de zamaq revestido com níquel químico, o carro a álcool atingia o estágio de competitividade com o carro a gasolina.

Em função destes problemas, a comunidade científica, algumas vezes em colaboração com as montadoras da época, Volkswagen, Ford, Chevrolet e Fiat, passou a desenvolver pesquisas sobre a corrosividade do álcool etílico hidratado combustível (etanol combustível), que já foi chamado de álcool carburante, álcool de bomba e álcool combustível. Rapidamente, em 1980 e nos 10 anos que se seguiram, os pesquisadores identificaram as razões da corrosividade do álcool pela presença de água, pH, acidez medida como ácido acético, presença de cloreto e sulfato, e pela presença de íons de metais como Fe, Cu, Zn e Pb. A presença de íons metálicos no etanol combustível pode aumentar seu poder corrosivo, acelerando a degradação dos componentes metálicos (TANAKA, 1981) ou promover a formação de gomas e sedimentos nos motores que utilizam etanol como combustível (PEREIRA, 2005; TAYLOR, 1993).

A principal fonte de contaminação do etanol combustível por espécies metálicas é o processo corrosivo sofrido pelas colunas de destilação, reservatórios das destilarias e distribuidoras de postos de abastecimento (BRUNING, et al., 1982). Hoje, essas fontes de contaminação têm um controle muito maior nas refinarias e distribuidoras. No entanto, os íons metálicos podem ser gerados dentro do próprio sistema de combustível. Por exemplo, no exame da corrosão de bombas elétricas de combustível foram encontrados depósitos de cobre, sendo estes oriundos da corrosão dos contatos elétricos e do rotor das próprias bombas (RUSCO, 2005).

A partir de 1980, o evento anual Seminário Nacional de Corrosão, organizado pela Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), desempenhou um papel importante como fórum de discussão dos problemas e soluções para a corrosão causada pelo uso do álcool combustível. Um dos primeiros problemas detectados pelos pesquisadores na elucidação das questões colocadas pela corrosão em meio alcoólico foi a baixa condutividade do meio. Para os eletroquímicos e pesquisadores da área de corrosão a varredura linear de potencial, que resulta nas curvas de polarização, tem sido ferramenta indispensável desde sempre. No entanto, os pares  $i/E$  obtidos no meio alcoólico mostraram-se pouco confiáveis devido à influência da queda ôhmica nas medidas.

O artifício usado foi a adição de um eletrólito suporte, e a escolha recaiu sobre o perclorato de sódio (OLIVEIRA, et al., 1980; CASTRO et al., 1982; KURI et al. 1987), acetato de sódio (ENGLERT, 1981) e, surpreendentemente, HCl na concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de álcool (NOGUEIRA, 1984). Com a adição de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de perclorato de sódio, a condutividade pode aumentar em três ordens de grandeza, por exemplo, de  $2,8 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (NAGOSHI, 1989) para  $3,2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (OLIVEIRA et al., 1980).

O problema associado à adição de um eletrólito suporte reside na alteração da condutividade da solução, da força iônica e da mobilidade iônica, levando à obtenção de taxas de corrosão que não correspondem aos valores obtidos nos ensaios de perda de massa. Além disso, a contribuição do íon acetato e do cloreto para a corrosividade do álcool hidratado já é conhecida. Até o insuspeito perclorato, considerado eletroquimicamente inerte nas regiões de potencial dos ensaios de polarização, mantém um equilíbrio com íons cloreto. A crítica à adição de eletrólito suporte para viabilizar os ensaios de polarização em meio de etanol hidratado veio em 1985. Foi observado que a diferença na resposta de corrente durante a polarização não se explicava apenas pela presença ou ausência do perclorato, mas também pelo efeito potencializador deste sal na formação de pites em amostras de ferro (ATHAYDE et al., 1985). Se a execução de experimentos por varredura de potencial apresentava problemas devido à baixa condutividade do álcool, a imposição de um valor de corrente anódica estacionária, alternada com a medida da perda de massa parecia solucionar a questão. Foi realizado experimentos em etanol/ $\text{NaClO}_4$  onde, após cada duas horas de imposição de um valor de corrente, a amostra de aço AISI 1020 era limpa e pesada. Foi constatado que a perda de massa, convertida em corrente pela lei de Faraday era

menor que a corrente imposta. Essa diferença foi atribuída à oxidação do etanol. Foi realizada pesquisa dos produtos de oxidação mais característicos como aldeídos, cetonas e ésteres por via química e UV-VIS sem, no entanto, encontrá-los após dois dias de polarização (ALKAINE, et al., 1980). Essa é outra questão importante nos ensaios eletroquímicos em meio alcoólico: quais são de fato as reações anódica e catódica? Quem se reduz ou oxida, quais os produtos formados e em quais concentrações?

Mesmo assim, os experimentos de polarização com eletrólitos suporte e de perda de massa foram os responsáveis pelo debate sobre a corrosão pelo álcool combustível na década de 1980. A concentração de água no etanol foi uma das primeiras variáveis investigadas (OLIVEIRA, 1980; NOGUEIRA, 1984) revelando que teores crescentes de água aumentam a corrosividade do combustível.

A ação de íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cu}^{++}$  e  $\text{H}_3\text{C-COO}^-$  sobre aço AISI 1005 também foi avaliada em álcool hidratado (95% v.v.), com acidez de  $28,8 \text{ mg.L}^{-1}$ , com  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloreto e  $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  (TANAKA et al, 1981). Nestes experimentos, apenas ensaios de perda de massa foram realizados, fornecendo respostas sobre a influência desses contaminantes na velocidade de corrosão e no período de incubação para o início do processo corrosivo. Com solução alcoólica semelhante, foi feito estudo da influência da concentração de ácido acético, apontando para o aumento da corrosividade do álcool com o aumento da concentração de ácido acético (WEXLER et al., 1981). Com teores de cloreto de 3 a  $80 \text{ mg.L}^{-1}$ , adicionado como cloreto de lítio, a influência deste íon na corrosão do aço carbono também foi estudada através de ensaios de perda de massa durante 14 dias, apontando para uma redução do tempo de incubação em função da concentração crescente de cloreto e, como consequência, um aumento da quantidade de pites (CARBONEL, et al., 1982). A influência dos ânions cloreto, sulfato e do pH também foram objeto de investigação (BASTOS et al., 1982). Neste estudo foi constatado que, para uma taxa de corrosão aceitável ( $\leq 10^{-4} \text{ mm.ano}^{-1}$ ), o pH não deve ser menor que 8, o teor de cloreto deve ser menor que  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  e, no caso das duas condições estarem satisfeitas, o teor de sulfato pode ser maior que  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  (WANDERLEY et al., 1989).

Hoje, ainda considera-se que os fatores mais críticos na corrosividade do álcool etílico hidratado combustível (etanol combustível) são o teor de água, pH, teor de cloreto e da presença de íons metálicos. De fato, estes últimos já não são encontrados em teores significativos para catalisar processos corrosivos. Ferro e cobre, dificilmente são encontrados nos dias de hoje em função do controle de processos feitos nas refinarias e pelas novas normas de prevenção à corrosão em postos de abastecimento. A concentração de oxigênio dissolvido também é um parâmetro importante, considerando a maior capacidade do meio alcoólico em solubilizar gases quando comparado com a água (WEXLER et al.,1981); (WANDERLEY et al.,1989).

Os limites impostos pela portaria ANP 02 de 2002 estabelecem valores máximos das concentrações de impurezas e de condutividade etanol combustível. Esses limites são 500  $\mu\text{S}/\text{m}$  de condutividade, 7,4 % (v/v) de água, teor de cloretos de 1 mg/L, 4 mg/L de sulfatos e 5 mg/L de ferro total. O pH deve estar compreendido entre 6 e 8. A condutividade do álcool na usina nunca é superior a 300  $\mu\text{S}/\text{m}$ , o que abranda a sua corrosividade. O pH, no entanto, situa-se entre 4-5, o que agrava a corrosividade do combustível.

Apesar da intensa atividade de pesquisa dessa época na identificação dos problemas de corrosão e na proposta de soluções, esse parece ter sido um problema de interesse exclusivamente nacional. Em uma consulta às bases de dados ISI Web of Science e Compendex, os resultados encontrados não refletem o número de trabalhos apresentados em reuniões científicas na década de 1980. Nesse período, nenhum dos nomes que protagonizaram a história do estudo da corrosão em álcool combustível no Brasil aparece como autor de publicações tratando desse assunto. No entanto, a relevância dos trabalhos da época reside na contribuição para a compreensão dos processos de corrosão, e para o estado atual da arte que resultou na tecnologia bicombustível tal como a conhecemos hoje.

## 1.2. Objetivos do trabalho

O presente trabalho teve como meta investigar o comportamento da liga de alumínio 7050-T73651 quando em presença de etanol combustível. Para tal, foram realizados ensaios de imersão de corpos de prova em etanol combustível, ensaios eletroquímicos, tração e fadiga, que permitiram:

- Estudar o processo de corrosão da liga de alumínio 7050-T73651 em álcool etílico combustível hidratado (etanol combustível).
- Determinar a corrente de corrosão através de ensaios gravimétricos de perda de massa para a liga de alumínio 7050 em etanol combustível.
- Associar a perda de massa e o tempo de exposição da liga de alumínio 7050 em etanol combustível às propriedades mecânicas de fadiga e tração.
- Caracterizar eletroquimicamente o material, utilizando ensaios de polarização e calcular a corrente de corrosão para comparação com os ensaios de perda de massa.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Alumínio e suas ligas, aplicações industriais

Alumínio e suas ligas são materiais frequentemente utilizados em diversas áreas da engenharia, pelo fato destes materiais apresentarem propriedades que estão associadas aos fatores durabilidade e economia, na indústria de um modo geral. O alumínio também se caracteriza pela boa condutividade térmica e elétrica. Seu ponto de fusão ocorre a 660 °C, tornando-o muito desejado para a produção de peças fundidas. Sua densidade é de aproximadamente 2.770 kg/m<sup>3</sup> e seu módulo de elasticidade equivale a 71,7 GPa (SHIGLEY, 2005).

O alumínio também se destaca pelo fato de poder combinar-se com a maioria dos metais e quando fundido dissolve outros metais e não metais como o silício (que atua como metal). Quando o alumínio se resfria e se solidifica, alguns dos constituintes da liga podem ser retidos em solução sólida e como consequência a estrutura atômica do metal se torna mais rígida. Os átomos podem ser visualizados como sendo arrançados em uma rede cristalina regular formando estruturas ou células de tamanhos diferentes daqueles do elemento principal da liga. Cada elemento tem sua função na liga e esta se altera de acordo com a quantidade e com a interação com outros elementos. Dentre estas funções destaca-se aumento da resistência mecânica e resistência à corrosão. Existem outras funções acessórias que determinam o controle de microestruturas, de impurezas e traços que prejudicam a fabricação ou a aplicação do produto, os quais devem ser controlados no seu teor máximo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007).

As características da liga de alumínio são determinadas principalmente pela presença dos elementos cobre, silício, magnésio, zinco e manganês. Adições de cromo, níquel, vanádio, boro, prata, chumbo, bismuto, zircônio e lítio conferem propriedades especiais às ligas básicas, como resistência à corrosão sob tensão, controle de recristalização ou usinabilidade. Outros elementos como ferro, titânio, sódio, estrôncio e antimônio são considerados impurezas cuja presença deve ser controlada. Dependendo do grupo de ligas, um elemento que é considerado como benéfico em

uma liga poderá ser deletério em outra, e vice-versa (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE, 1992).

As indústrias automobilística e aeronáutica desenvolveram numerosas ligas de alumínio que apresentam valores de resistência à tração bem elevados. Isto foi possível com a adição de certos elementos de liga e adequados tratamentos térmicos e mecânicos.

Frente às mudanças ocorridas nos últimos tempos no transporte de massa e com o desenvolvimento de novos produtos, exige-se uma disponibilidade maior de novos materiais aos quais se tenha quantidade de informações suficientes para seu processamento (HEINZ et al., 2000). O alumínio e suas ligas sempre foram considerados materiais aeronáuticos por excelência. Sua baixa massa específica aliada a propriedades mecânicas intermediárias lhes conferem elevada resistência mecânica específica. A tendência de utilização do alumínio na construção aeronáutica foi progressiva até a década de 80, quando se registraram índices da ordem de 78%, em peso, de ligas de alumínio na constituição estrutural de aviões (CARVALHO, 1999).

Pesquisas realizadas pela indústria do setor automobilístico revelam utilização cada vez mais frequente do alumínio porque oferece cerca de 60% de redução de peso, comparado com aço e ferro fundido na fabricação de veículos. Isso na prática significa que o uso desses materiais contribui significativamente na economia de combustíveis e redução da emissão de poluentes no meio ambiente global (CARVALHO, 1999).

A liga de alumínio 7050, baseada nos elementos Al, Zn, Mg e Cu foi desenvolvida pela ALCOA em 1970. O zinco e magnésio aumentam a formação de precipitados que levam ao endurecimento por precipitação e o cobre melhora a resistência à corrosão. Além disso, essa liga contém zinco que forma dispersóides  $Al_3Zn$ , retardando a recristalização. O ferro e o silício são tidos como impurezas, formando fases intermetálicas com o alumínio e outros elementos ligantes. Ainda, fases remanescentes interdendríticas contendo elementos ligantes, por exemplo,  $Al_2CuMg$  e  $MgSi$ , podem ser encontradas na forma de partículas constituintes (MAZZOLANI, 1995).

A liga 7050 apresenta boa resistência à corrosão sob tensão (CST) (BUCCI, 1979) sendo que essa característica pode ser atribuída à presença de traços de Zn que é responsável pela microestrutura na zona de Guinier-Preston (GP) durante o tratamento de endurecimento por precipitação. Essa fase contribui para resistência à CST (CONSERVA, et al., 1971). Para condições de elevada resistência mecânica, o tratamento térmico T6 (solubilização com envelhecimento artificial), melhora as propriedades mecânicas, mas torna o material mais susceptível à corrosão sob tensão (CST) (SPEIDEL, 1975; GRUHL, 1984).

Por outro lado, o tratamento térmico T73 (têmpera de superenvelhecimento) aumenta a resistência à fadiga causada pela CST (HSUEH-LUNG et al., 2009). Um processo de reprocessamento foi patenteado para aumentar a resistência a CST em detrimento da resistência mecânica da liga 7050 (CINA, 1974).

Embora o alumínio apresente características susceptíveis ao processo de corrosão, estes materiais tendem a formar uma camada de óxido passivante, que é produzida naturalmente na superfície do metal e tendem a reduzir a taxa de corrosão, mas dependendo do meio, esta camada de óxido é vulnerável à ação externa que pode provocar danos localizados, resultando na dissolução acelerada do material (UHLIG, 1967).

## 2.2. Comportamento eletroquímico do alumínio

A elevada resistência à corrosão do alumínio a diversos ambientes pode ser atribuída à presença de um filme protetor que se forma rapidamente ao ar ou em soluções neutras, a qual se mantém estável em meios com pH entre 5 e 8. A condição de estabilidade termodinâmica do metal alumínio em soluções aquosas pode ser expressa pelos diagramas representados na Figura 2.1 (POURBAIX, 1966).

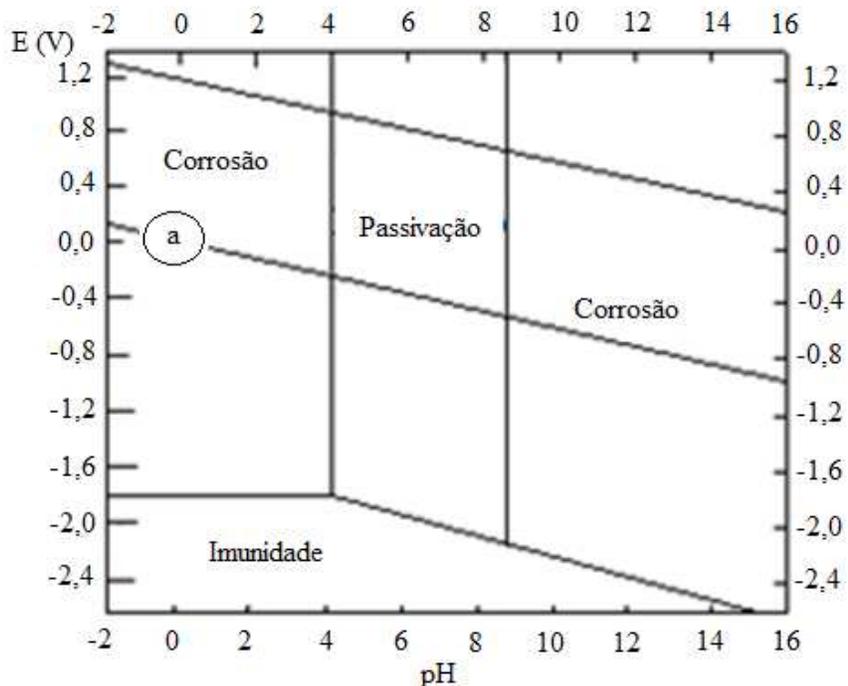


Figura 2.1: Diagrama de Pourbaix para o alumínio (POURBAIX, 1966).

O diagrama mostra as condições teóricas de corrosão, imunidade e de passivação do alumínio na presença da água. O limite da faixa de estabilidade varia com a temperatura, composição do filme presente e com a presença de substâncias que podem formar sais solúveis ou insolúveis com o Al (POURBAIX,1966).

Em soluções ácidas, tem-se a dissolução do filme de óxido, equação 2.1. Em soluções alcalinas ocorre a formação do íon aluminato, equações 2.2 e 2.3 (HURLEN, 1984).



Também já foi observado que para valores de pH onde o óxido é estável, presença de ânions agressores pode resultar em ataque localizado (pite) (HURLEN, 1984). Pode ocorrer corrosão do alumínio em meios orgânicos isentos de água, por decomposição do eletrólito sobre a

superfície do metal ou por quebra do filme passivo em potenciais positivos (SHIMIZU, et al., 1981), incluindo nesta condição a reação de hidratação do óxido que pode contribuir para o aparecimento de corrosão generalizada e pites.

O processo de hidratação do óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  envolve a ruptura da ligação Al-O-Al formando espécies Al-O, gerando modificações de rede, “stress” no filme de óxido e gás hidrogênio na interface Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O óxido hidratado é predominantemente  $\text{AlOOH}$  e/ou  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , exceto na interface Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde o hidróxido é reduzido pelo Al para regenerar o óxido e gerar  $\text{H}_2$ . Quando a velocidade de produção de gás hidrogênio na interface Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  é maior que a velocidade de difusão, ocorre a nucleação de bolhas de gás hidrogênio dentro do filme passivo, promovendo a corrosão (LICHT et al., 2000).

Experimentos de espectroscopia de massa (SIMS) e eletroquímicos revelaram que a capacidade do filme passivo atuar como barreira à difusão depende do seu grau de hidratação o que por sua vez, está intimamente ligado com a natureza do processo corrosivo (LICHT et al., 2000).

### 2.3. Corrosão em meio alcoólico

O etanol tem se mostrado viável na substituição da gasolina no que diz respeito aos motores flex-fuel. No entanto, as características deste meio em relação a sua corrosividade diferem de outros meios que contém basicamente água ou gasolina, e continuam as preocupações quanto à corrosão e problemas que possam ocorrer nos materiais metálicos que formam componentes e peças do motor, particularmente formados por ligas de alumínio. Existem poucas literaturas específicas sobre as características da corrosão de materiais componentes automotivos quando se trata de combustível modificado, principalmente quanto ao regime de funcionamento de um motor em temperaturas mais elevadas (SCHOLZ et al., 2006; SKOROPINSKI, 1996).

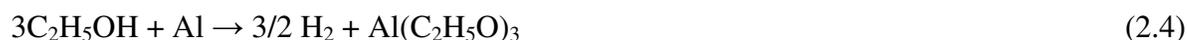
Abriu-se um leque para estudos da compatibilidade de metais que entram em contato com etanol combustível, embora, estudos já realizados evidenciem que na sua forma mais pura o etanol não apresenta considerável perigo à integridade dos metais (BIOMASS PROGRAM, WASHINGTON, 2010).

O álcool etílico hidratado combustível constitui um sistema aprótico e unifásico, onde a influência das impurezas tem uma grande representatividade na sua corrosividade. As impurezas resultantes do processo de produção, transporte e armazenamento, tornou-se um meio com potencial grau de corrosividade, principalmente quando associados a efeitos internos do metal, tais como defeitos cristalinos e tensões.

Os estudos devem levar em consideração, a exclusividade de mecanismos de dissolução anódica de metais paralelamente à oxidação do álcool etílico a ácido acético. Na redução a evolução do H<sub>2</sub> ocorre a partir da água e do álcool (TANAKA et al., 1983).

O emprego de técnicas eletroquímicas são extremamente importantes para o estudo da corrosividade do álcool etílico hidratado combustível. Entretanto uma grande barreira para o uso destas técnicas é a baixa condutividade do meio. Recursos, como adição de eletrólito suporte e compensação da queda ôhmica, são métodos usados para diminuir os efeitos da alta resistência do álcool combustível. Uma técnica que tem se mostrado eficiente na redução do efeito de baixa condutividade do meio nos ensaios de varredura linear de potencial é o uso de micro eletrodos para imposição de potencial. Utilizando eletrodos de aço 1020 com diâmetros variando de 1000 a 35 µm, foi obtida corrente na ordem de *pA* e *nA* (OLIVEIRA, 2011). Foi constatada a hipótese de que a queda ôhmica diminui exponencialmente à medida que a área do eletrodo é reduzida.

No que se refere à interação do metal com o etanol combustível, foi mostrado que no combustível E20 (mistura de álcool na gasolina na proporção de 20%) a corrosão da liga de alumínio pode ser consequência da reação entre o metal e o álcool etílico. A equação 2.4 é representativa desta reação (VARGEL, 2004; YOO, et al., 2010).



Neste processo, um composto orgânico do metal, alcóxido de alumínio, e gás hidrogênio são produzidos, pela substituição de um átomo de hidrogênio do grupo OH do etanol por um átomo de alumínio do metal. O alcóxido de alumínio formado aparece na forma de gel (colóide) e inicialmente fica agregado à superfície do metal formando uma falsa película de proteção, no entanto, este produto é solúvel no meio e apresenta alta viscosidade. Como consequência, à medida que ocorre formação da camada do alcóxido, esta se desfaz e desta forma o metal não fica protegido e será atacado continuamente (VARGEL, 2004).

A presença do alcóxido de alumínio como produto da reação de corrosão, da liga de alumínio A384 em solução alcoólica, pode ser confirmada pela análise de amostras de álcool das soluções utilizadas nos ensaios de imersão por FT-IR (Infravermelho com transformada de Fourier) onde as bandas observadas na Figura 2.2 (YOO, et al., 2010), em 1043 e 1073  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas a ligação Al-O-C e que correspondem ao isopropóxido de alumínio e alumínio 2-pentóxido, respectivamente (GUERTIN et al.,1965; WILHOIT et al., 1962).

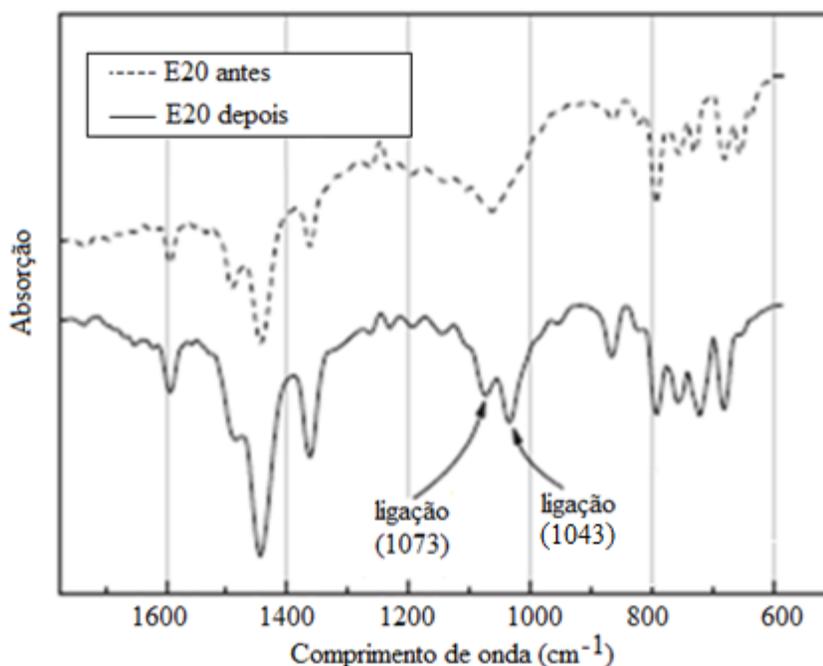


Figura 2.2: Espectro de infravermelho de uma amostra de combustível E20, antes e após o teste de imersão (YOO, et al., 2010).

Os alcóxidos de alumínio dissolvido confirmam a reação química entre o alumínio e o etanol e uma provável condição para constatação da reação de corrosão que provoca o ataque seletivo na formação do pite.

Foi constatada evidência adicional para a reação e formação do alcóxido de alumínio, que pode ser pela desidratação do filme de óxido próximo do pite como mostra a Figura 2.3. (YOO, et al., 2010).

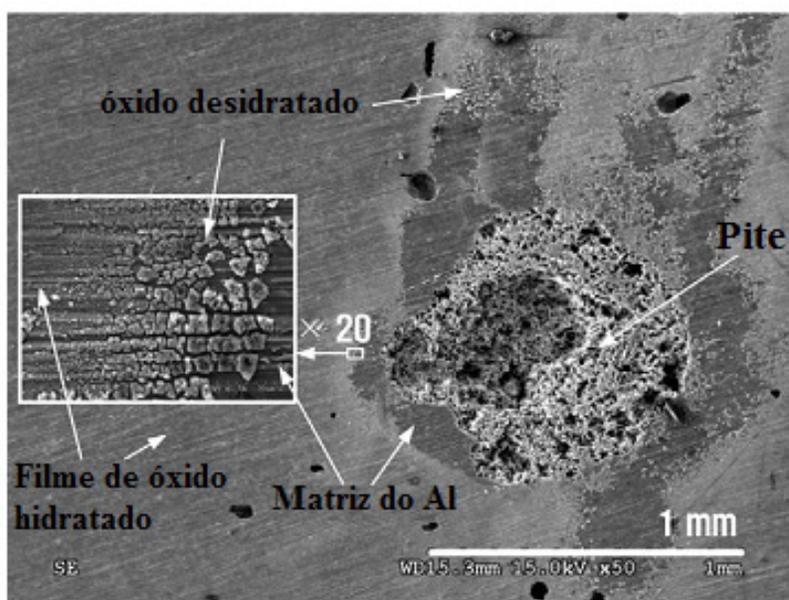


Figura 2.3: Superfície corroída de uma amostra de liga de alumínio A384 após teste de imersão por 24 horas em combustível E10, a 100 °C (YOO, et al., 2010).

A extração de água do filme de óxido hidratado deve ocorrer pela hidrólise de alcóxido de alumínio ou pela afinidade característica hidrofílica do etanol produzido na reação de hidrólise, equação 2.5 (YOO, 2010). A reação de hidrólise produz  $\text{Al}(\text{OH})_3$  que apresenta aspecto esbranquiçado cobrindo a área do pite, e a equação (2.5) é representativa deste processo (SCHOLZ, 2006).



A corrosão de uma liga de alumínio em soluções alcoólicas pode ser também influenciada pelas reações do óxido superficial com água, que está presente no combustível como um subproduto a partir da oxidação do etanol (VARGEL, 2004; MARINOV, 1999). A película de óxido hidratado, na superfície do metal em contato com água, tem estrutura dependente da temperatura, e na temperatura no intervalo de 60-80 °C a película de óxido cresce em três fases (VARGEL, 2004):

1. Crescimento de um filme amorfo formado com o tempo de imersão;
2. Crescimento e transformação do filme amorfo para cristalino na forma de oxi-hidróxido de alumínio (boemita –  $\text{AlOOH}$ );
3. Formação de hidróxido de alumínio (baritita –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), na superfície;

O tempo necessário para formação dessas fases depende da temperatura e da camada de hidróxido que é formada no final de 5 horas a 60 °C. Por outro lado, acima dessa faixa de temperatura, o aumento da mobilidade dos íons que reagem devido à energia térmica suficiente, permite que os íons possam organizar uma orientação preferencial de crescimento de cristais de oxi-hidróxido de alumínio de modo que o oxi-hidróxido de alumínio cresça continuamente, independente da fase 3. A superfície do filme que cresce a oxi-hidróxido de alumínio é mais protetora do que o filme de hidróxido de alumínio e oferece maior proteção por espessamento com o aumento da temperatura (VARGEL, 2004).

A Figura 2.4, mostra a resistência do filme em  $\text{ohm/cm}^2$  obtido pela análise espectroscópica de impedância eletroquímica, onde E10, E15 e E20, representam respectivamente as proporções 10, 15 e 20% de álcool no combustível (YOO, 2010).

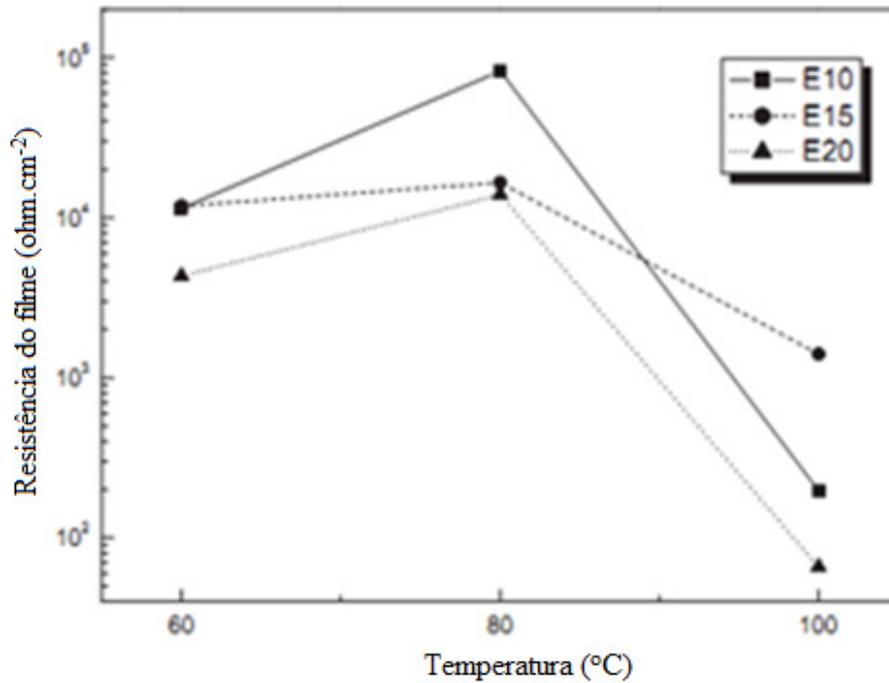


Figura 2.4: Resistência do filme de óxido na liga de alumínio A384 em combustível

O aumento da resistência do filme na faixa de 60-80 °C confirma que o filme de oxi-hidróxidos de alumínio formado a 80 °C tem a capacidade de proteção superior ao filme de hidróxido de alumínio formado a 60 °C (YOO, 2010). Embora a capacidade de proteção do filme de oxi-hidróxido deva aumentar devido ao espessamento na temperatura mais elevada, a resistência do filme se reduz drasticamente a 100 °C devido à corrosão localizada ser afetada por outros mecanismos de corrosão, ativadas termicamente (YOO, 2010). Em geral, etanol e a superfície do filme do alumínio atuam como corrosivo primário e fator de proteção, respectivamente, dependendo da temperatura. A Figura 2.5 mostra a corrosividade do etanol em função da temperatura.

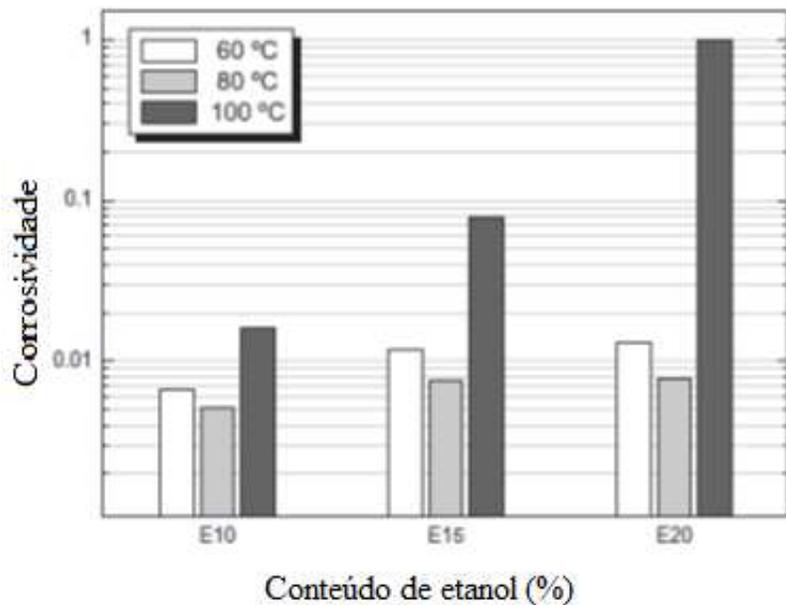


Figura 2.5: Variação relativa da corrosividade em função da temperatura e do conteúdo do etanol, (YOO, 2010).

Foi constatado que a reação de corrosão e as propriedades do filme de óxido de superfície podem ser afetadas por impurezas ou aditivos, tais como oxigênio dissolvido, ácido acético, água, sulfato, íons de cloro e outros contaminantes orgânicos incorporados no combustível (OLIVEIRA, 1980; XIAOYUAN, 2010).

## 2.4. Contaminantes do álcool combustível

### 2.4.1. Água

A água é uma substância de interesse relevante, pelo fato de estar presente no álcool etílico em diferentes proporções. O teor de água no combustível alcoólico pode ser consequência da característica hidrofílica do etanol ou resultante do processo de oxidação do álcool combustível,

considerando a presença natural de oxigênio no sistema. O oxigênio é considerado um aditivo no combustível, que melhora o desempenho de motores reduzindo a emissão de substâncias nocivas (PARK, 2011; FAIZ, 1996; SENDZIKIENE, 2006). A oxidação do etanol produz para cada mol oxidado, 1 mol de ácido acético e 1 mol de água, sendo que cada um destes produtos pode afetar a corrosão do alumínio. A equação 2.6 é representativa da reação de oxidação do etanol (MARINOV, 1999; PARK, 2011; JØRGENSEN, 2007).



A evidência da oxidação do etanol combustível foi confirmada pela análise de água presente no sistema, por titulação Karl Fischer com indicador metil orange, para ácido acético após aquecimento da mistura etanol-gasolina a 100 °C. No entanto, o efeito indireto do oxigênio sobre a corrosão de componentes metálicos em etanol não é claramente entendido considerando que a concentração do mesmo, no álcool combustível é relativamente baixa (PARK, 2011).

Foi sugerido que a água presente no combustível pode afetar a corrosão da liga de alumínio de diferentes maneiras, facilitando o processo de corrosão, ou inibindo-a contribuindo para formação de uma película superficial de óxido hidratado de proteção, como a barita,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou boemita,  $\text{AlOOH}$ , pelas reações representadas respectivamente pelas equações 2.7, 2.8 e 2.9 (PARK, 2011; VARGEL, 2004), respectivamente.



Não tendo um estudo detalhado da água na função de contaminante do álcool para a liga de alumínio 7050, foi observado o comportamento do aço 1010 em álcool etílico hidratado combustível (etanol combustível) com diferentes proporções de água, e a suposição de que em soluções com maiores proporções de água ocorre uma redução da velocidade de dissolução do metal não foi confirmada no sistema aço-etanol, que mostra uma indiferença para estas condições

em meio não aerado. No entanto, é observado um aumento das correntes críticas de passivação e de corrente residual (OLIVEIRA et al., 1980).

Por outro lado já foi observado que água influencia de forma significativa o processo de corrosão por pite e que em baixo conteúdo de água (cerca de 5%), a densidade e o tamanho do pite aumentam com o aumento da concentração de água. A Figura 2.6 mostra a perda de massa em função da concentração de água em solução, durante 192 dias de imersão (XIAOYUAN, 2010).

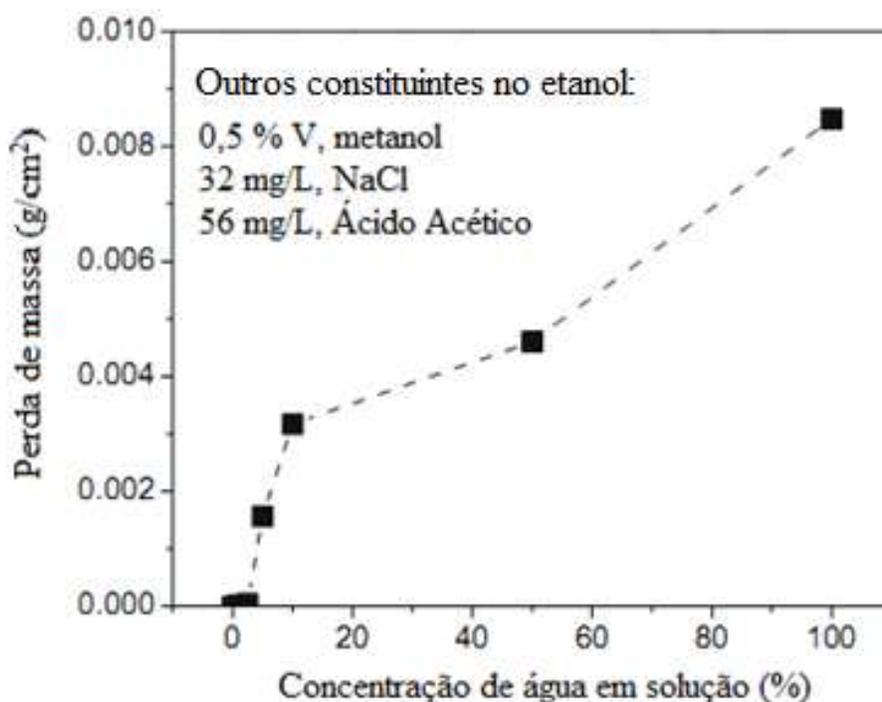


Figura 2.6: Efeito da água na perda de massa do aço em etanol grau combustível aerado (XIAOYUAN, 2010).

O gráfico da Figura 2.6 mostra claramente o aumento da perda de massa devido ao aumento do conteúdo de água. Uma solução sem a presença do etanol, resulta numa perda de massa alta ao redor de  $8,5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ , após 8 dias.

Mudanças no potencial de circuito aberto com o tempo para o aço carbono em função da concentração de água no sistema etanol combustível são mostradas na Figura 2.7 (XIAOYUAN, 2010).

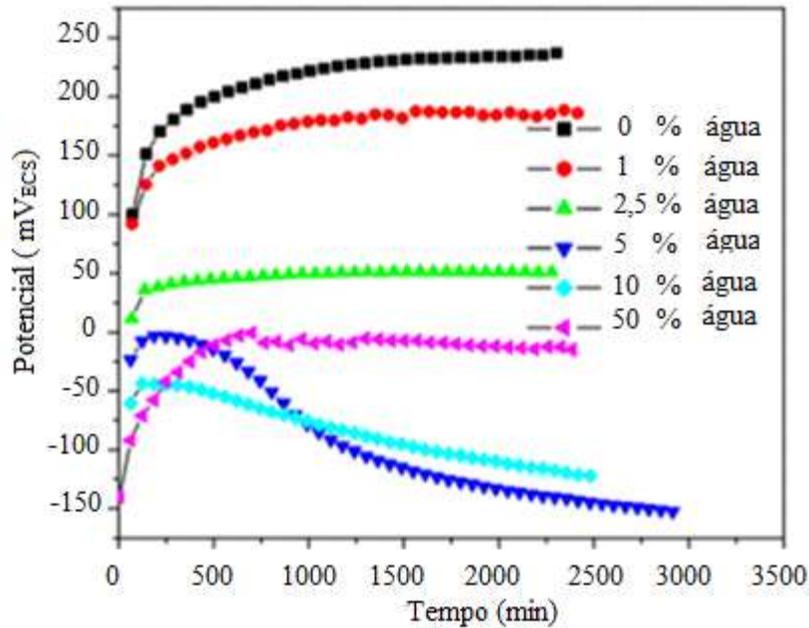


Figura 2.7: Efeito da concentração de água na evolução do potencial do circuito aberto com o tempo em etanol grau combustível simulado (XIAOYUAN, 2010), empregando aço carbono.

Na Figura 2.7 é observado que sistemas com 0% e 1% de água exibiram um contínuo crescimento do potencial de circuito aberto (PCA). Estes aumentos podem ser explicados pelo crescimento do filme na superfície, entretanto este filme não seria completamente passivo (CAVALCANTI, 1987), (BANAS et al., 2009). Com o aumento de conteúdo de água o PCA decresce. Sistemas de etanol grau combustível, simulado em laboratório, com 2,5% de água, alcança o equilíbrio rapidamente com níveis de potencial em torno de 50 mV<sub>ECS</sub>.

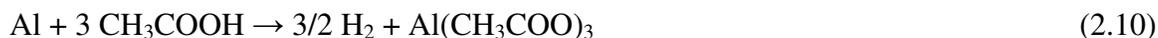
Sob estas condições, algumas áreas da superfície do metal mostram pites pequenos e isolados, e outras áreas remanesçam passivas. O meio com cerca de 2,5% de água exibe uma competição no crescimento do filme e sua quebra. Sistema com etanol grau combustível, simulado em laboratório, com 5 a 10% de volume de água produz uma rápida diminuição do (PCA) do aço carbono, devido à rápida corrosão por pite e corrosão uniforme. Embora o metal em etanol grau

combustível simulado com 5% de água comece com potencial elevado, este exibe uma diminuição mais rápida da taxa de potencial e alcança o mais baixo potencial após 900 min (XIAOYUAN, 2010).

#### 2.4.2. Ácido acético

A acidez do álcool é expressa em ácido acético e indica a quantidade de impurezas que dão caráter ácido ao álcool e é medida por neutralização com solução diluída de soda cáustica, em presença de fenolftaleína. O ácido acético pode dar um caráter muito ácido ao álcool, ocasionando corrosão e modificação de cor ou estabilidade do produto.

O ácido acético pode causar a corrosão da liga de alumínio A384 de acordo com a reação química mostrada na equação 2.10, acelerando a corrosão quando presente no etanol combustível misturado à gasolina, indicando que o ácido acético age como ativador da corrosão da liga de alumínio A384 (PARK, 2011; VARGEL, 2004).



Também foi constatado o efeito das condições ácida, neutra e alcalina, com exposição muito longa do aço carbono no etanol combustível. Os efeitos são mostrados na Figura 2.8 (XIAOYUAN, 2010).

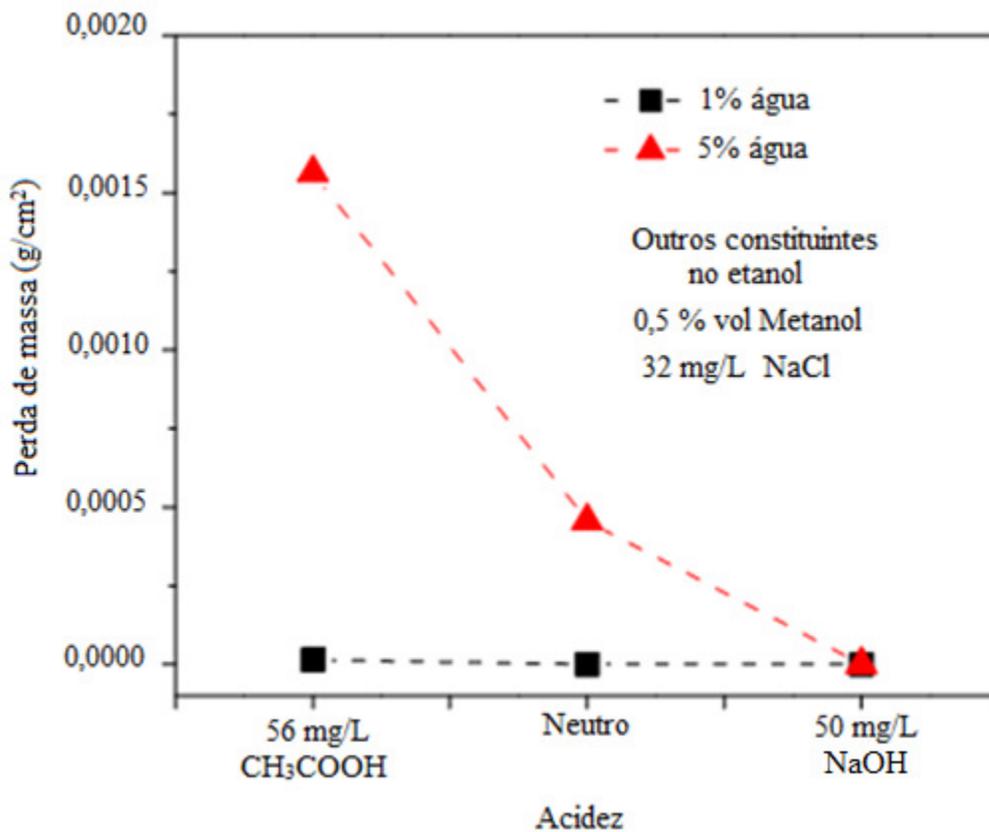


Figura 2.8: Efeito da acidez na perda de massa do aço em etanol grau combustível simulado (1% e 5% de água) (XIAOYUAN, 2010).

Ambos, a densidade de pite e a redução da espessura decrescem com a diminuição da acidez. Dados na Figura 2.9 (XIAOYUAN, 2010), mostram que a perda de massa de aço carbono diminui com a diminuição da acidez na solução de etanol contendo 5 % de água. Ambiente alcalino inibe o aço carbono da condição de corrosão geral ou localizada no etanol combustível.

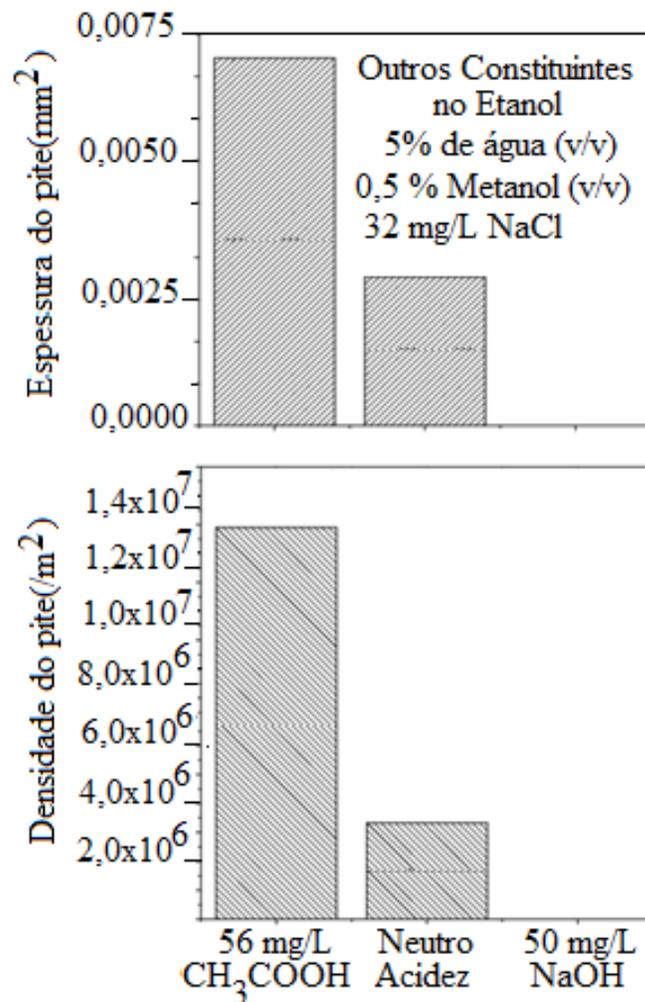


Figura 2.9: Efeitos da acidez na densidade e tamanho do pite do aço carbono em etanol grau combustível (XIAOYUAN, 2010).

### 2.4.3. Cloretos

Tem sua origem no caldo de cana, matéria prima da produção do álcool e contrariamente ao íon sulfato, não é empregado no processo de produção. Os teores de cloreto encontrados na

produção do álcool etílico hidratado são normalmente inferiores a 1,0 mg/L, entretanto, nos postos de distribuição podem atingir valores na faixa de  $2,34 \pm 1,1$  mg/L.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) é o órgão regulador federal que estabelece os padrões do álcool combustível produzido e comercializado no país. Para cloreto, os limites variam de acordo com o tipo de combustível, por exemplo, em etanol hidratado os limites são de  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Inicialmente, a influência de íons cloreto na corrosão do alumínio pode estar relacionada com as propriedades ácido-base. Quando um íon cloreto interage com a superfície do óxido da camada passivante, estas interações podem ser principalmente resultantes de forças atrativas coulômbicas, indução do adsorvente pelo íon que se aproxima, polarização eletrostática do íon e por forças de Van der Waals.

Em soluções neutras o filme de óxido tem uma carga de superfície predominante positiva, favorecendo a adsorção de íons negativos, como por exemplo íons cloretos. Neste caso, as forças de interação são de natureza atrativa. Quando a superfície está carregada negativamente, as forças íon-íon não são atrativas e a adsorção de cloreto é pouco favorecida. Entretanto, podem ocorrer por meio de forças de dispersão de Van der Waals (MACCAFFERTY, 2003).

Foi proposta a participação de cloreto em diversas rotas que conduzem a quebra da camada de passivação de ligas de alumínio quando em contato com etanol combustível. Estas rotas que conduzem à quebra da passividade podem ser consideradas dependentes da distribuição do potencial na região defeituosa da camada de óxido. A Figura 2.10 mostra um mecanismo de quebra da camada de passividade.

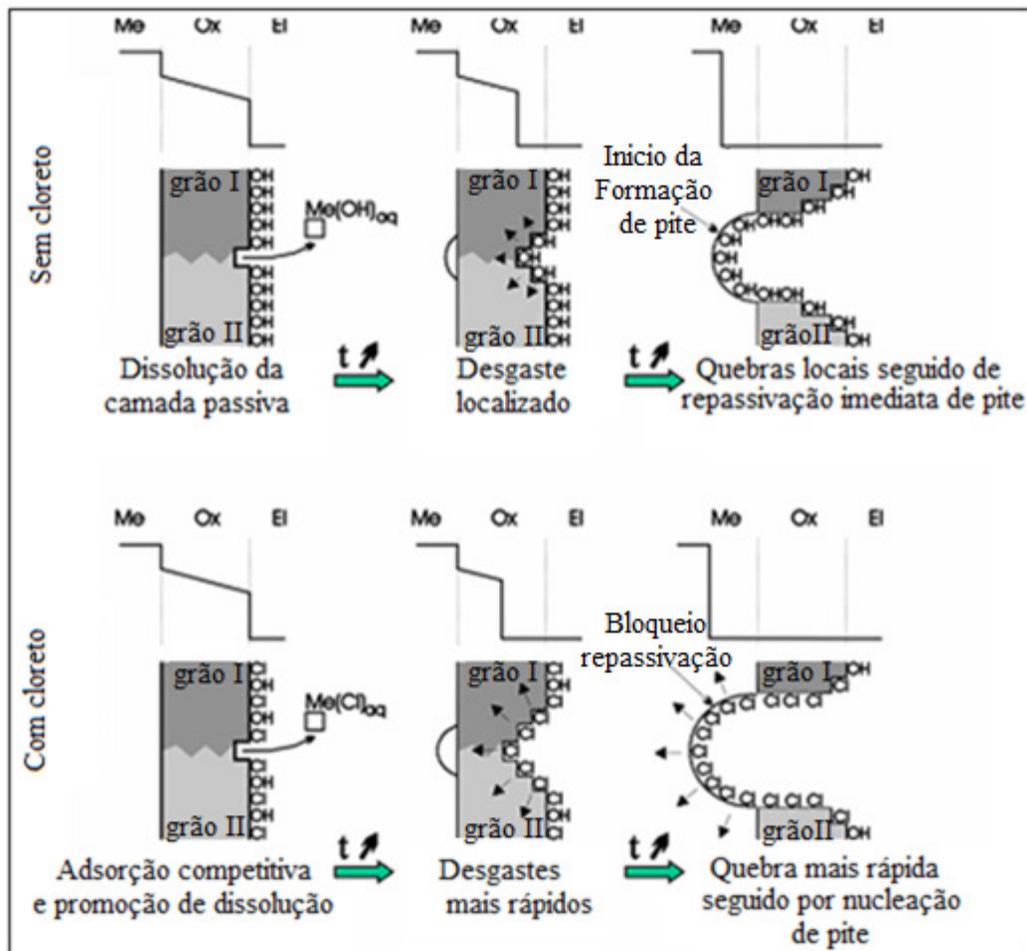


Figura 2.10: Mecanismo de quebra de passividade localizada impulsionada pela queda de potencial na interface óxido/eletrólito do limite inter-granular da camada passivadora (MARCUS, 2008).

Se íons cloretos, ou outros halogenetos, estão presentes no eletrólito, eles competem com a hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) presente na camada passiva por adsorção nos sítios da superfície. Se cloretos são adsorvidos na superfície do óxido, o complexo de superfície  $\text{MeCl}^-$  ou  $\text{MeO(H)-Cl}^-$  se tornam mais fracamente ligados a matriz do óxido e a energia de ativação para suas transferências para o eletrólito é diminuída. Como consequência a taxa de dissolução localizada é crescente e o crescimento do filme é inibido. Isto pode levar ao ataque localizado mais rápido da

camada passiva e a depassivação localizada nos sítios menos resistivos, como ilustrado na Figura 2.10.

Após a depassivação local,  $\text{Cl}^-$  também compete com  $\text{OH}^-$  por adsorção na superfície do metal. A repassivação pode ser dificultada e prevista se o fornecimento de  $\text{OH}^-$  não é suficiente, o qual pode acontecer se  $\text{Cl}^-$  substitui continuamente  $\text{OH}^-$ . Este processo pode levar a uma nucleação de pite nos sítios menos resistivos.

Uma noção de ataque do filme passivo como sendo um precursor para a formação do pite foi anteriormente proposta (MACDOUGALL, 1977), e o mecanismo com base na quebra de passividade no local do desgaste foi discutido (MARCUS, 2008). Entretanto foi considerado que a quebra de passividade somente ocorre na presença de  $\text{Cl}^-$  devido a sua adsorção local e seu efeito catalítico neste processo.

## 2.5. Corrosão localizada

### 2.5.1. Corrosão por pite

A corrosão por pites é um ataque localizado na superfície passiva devido à presença de íons agressivos no eletrólito. Normalmente evolui a partir da superfície e penetra no material no sentido quase vertical e manifesta-se em certos pontos pela formação de pequenas cavidades (pites) que variam de alguns micrometros a alguns milímetros. É um tipo de corrosão extremamente enganosa, às vezes, é detectado com perda de massa relativamente pequena (CALLISTER, 2006).

A corrosão por pite é considerada um dos principais mecanismos para prejudicar a alta resistência à corrosão das ligas de alumínio (GAMELLI, 2000). Isso ocorre porque o pite causa a ruptura do filme passivo na superfície do metal. Quatro estágios são descritos na corrosão por pite (SMIALOWSKA, 1999): (1) processos ocorrendo no filme passivo, no limite do filme e solução; (2)

processo ocorrendo dentro do filme passivo; (3) formação de pite metaestável que se inicia e cresce em um curto período de tempo abaixo do potencial crítico de pite; (4) crescimento do pite estável sob certo potencial de pite crítico. Nas ligas de alumínio, a formação do pite também pode ser devido, à dissolução da matriz ou dissolução dos compostos intermetálicos (CHI-MIN, 1999).

No que se refere às ligas da série 7xxx; já foi mostrado que a presença de partículas com presença de Fe e Ti podem criar células galvânicas entre essas partículas e o volume da matriz metálica (WINKLER et al., 2004).

Os autores também verificaram que os parâmetros susceptíveis ao pite são (i) adição de elementos de liga, (ii) concentração do ânion cloreto, (iii) relação da área catodo/anodo, (iv) aeração diferencial, (v) mudanças de pH nos sítios anódicos e catódicos (WINKLER et al., 2004).

Um exemplo de corrosão por pite é mostrado na Figura 2.11 (SANTANU, 2010)

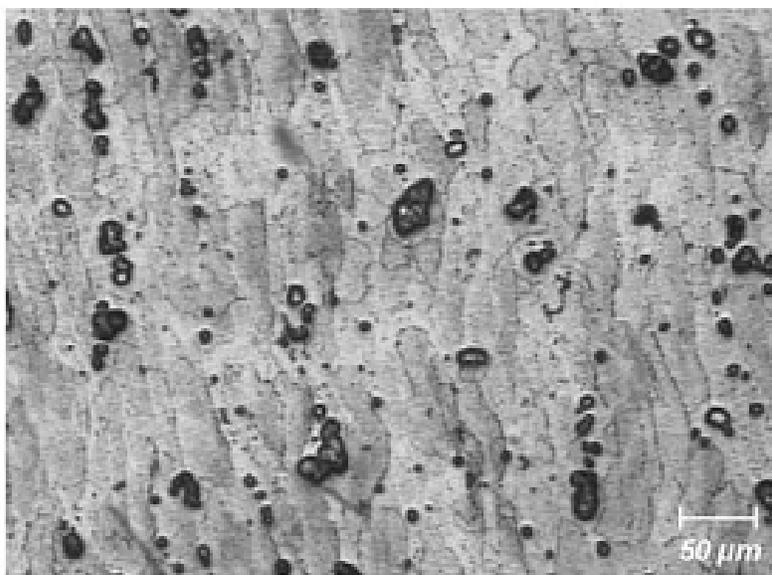


Figura 2.11: Pites localizados em uma placa de alumínio 7050, após imersão em uma solução de cloreto de sódio 0,1M (SANTANU, 2010).

A morfologia dos pites, de uma forma geral, varia com as condições experimentais. Encontra-se mais frequentemente na forma de pites profundos, oclusos e hemisféricos. A Figura 2.12, mostra a morfologia dos pites mais encontrados (GEMELLI, 2001) e a extensão do ataque é caracterizada pelo coeficiente de pites ( $F_p$ ), equação 2.11 (FRANKEL, 1998).

$$F_p = \frac{P_{pm}}{P_M} \quad (2.11)$$

Na qual,  $P_{pm}$  é a profundidade de penetração máxima, geralmente medida por microscópio óptico, e  $P_M$  representa a profundidade média dos pites, medida por perda de massa.

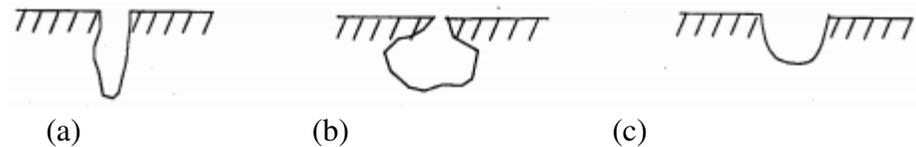


Figura 2.12: Morfologia dos pites: (a) pite profundo, (b) pite ocluso e (c) pite hemisférico (GEMELLI, 2001).

Também já foi mostrado que a corrosão por pites pode ser caracterizada pela imposição de um ataque químico em presença de um oxidante e/ou por medidas do potencial de pite, obtido por ensaios eletroquímicos de polarização anódica. O potencial de pite é uma característica do sistema metal-meio corrosivo e, portanto, depende da composição química e da microestrutura do material, da temperatura, das condições hidrodinâmicas, do estado e da presença de impurezas na superfície, da composição química do eletrólito e principalmente da concentração de ânions (JORGENSEN et al., 2007).

### 2.5.2. Corrosão sob tensão (CST)

A corrosão sob tensão (CST) é um fenômeno que produz um tipo de fratura, que se desenvolve sob tensões de tração relativamente baixas, quando metais ou ligas suscetíveis são

expostos a um determinado meio corrosivo (DAVÓ, 2006). Corrosão sob tensão, é consequência da ação combinada de uma tensão aplicada e um ambiente corrosivo, e os dois fatores são necessários para ocorrência do fenômeno. De fato, alguns materiais que são virtualmente inertes em um determinado meio corrosivo tornam-se suscetíveis a essa forma de corrosão quando uma tensão é aplicada (CALLISTER, 2006).

A suscetibilidade à corrosão sob tensão nas ligas de alumínio é observada em materiais que contém quantidades significativas de elementos tais como o zinco, cobre, magnésio ou silício, elementos típicos da liga 7050. Para se fazer uma avaliação comportamental de materiais suscetíveis à CST, tem-se desenvolvido diferentes técnicas experimentais, sendo que algumas retratam o comportamento mais real do material sob esforços mecânicos e meio corrosivo (GENTIL, 2003). Existe uma ação sinérgica da tensão e o meio corrosivo, ocasionando a fratura em um tempo mais curto do que a soma das ações isoladas da tensão e da corrosão. O fenômeno normalmente ocorre em materiais que apresentam boa resistência à corrosão generalizada tais como ligas de alumínio, aços inoxidáveis austeníticos, ligas de titânio, ligas de níquel (GENTIL, 2003).

Os agentes que podem vir a causar e/ou agravar os problemas de CST podem ser resumidos da seguinte forma (BROWN, 1981):

- Meio Ambiente, soluções aquosas contendo cloretos ou outro eletrólito;
- Tensões sustentadas trativas;
- Metalúrgico, susceptibilidade da estrutura do metal ou liga metálica;
- Presença de oxigênio ou outro oxidante;
- Temperatura elevada;
- Potencial eletroquímico favorável;
- Oportunidade de acidez local;
- Tendência de quebra local do filme passivo.

Com relação ao fator meio ambiente, a CST é normalmente associada com soluções aquosas, mas não se deve tomar isto como base, pois pode ocorrer em líquidos contendo sais fundidos, gases e líquidos não aquosos orgânicos e inorgânicos. Os casos mais comuns onde

ocorre a CST são os meios contendo cloretos, sendo necessário estudo aprofundado sobre a influência deste íon (cloreto) em relação ao alumínio e aços inoxidáveis. O íon cloreto é suprido por diversas fontes, como: água do mar, atmosfera marinha, águas de rios (com mecanismo de concentração de cloretos), mãos suadas, dejetos humanos, comidas salgadas, contaminantes solúveis de isolamentos térmicos, HCl e outros contaminantes contendo cloro, lubrificantes, combustíveis, selantes, produtos da decomposição do PVC em incêndios (FRANKLIN, 1975).

A CST observada no alumínio e suas ligas, em meios contendo cloretos, está associada à maioria das falhas em serviço e ocorre por causa da água, vapor de água ou em soluções aquosas contaminadas. Para situações em engenharia, podemos considerar a água como condição em detalhe. A água no estado líquido causa fratura mais rápido que o vapor de água, então, faz-se necessário projetar estruturas de tal forma que não acumule água em bolsas ou fendas, evitando a retenção de sais que se concentram por evaporação e passam a acelerar a CST. Evitar estes tipos de concentrações são exemplos aplicados em veículos espaciais (FRANKLIN, 1975).

No que diz respeito às tensões que causam a CST em ligas de alumínio, estas podem estar relacionadas com as tensões de trabalho (tensões de projeto), mas a maioria das falhas em serviço é causada pelo conjunto de tensões aplicadas ou tensões residuais devido ao tratamento térmico ou ambos.

Quanto à suscetibilidade das ligas de alumínio a fatores metalúrgicos como tipo de tempera (tratamento térmico ou mecânico) esta pode variar muito. Quando essas ligas são extrudadas, forjadas ou estiradas, os grãos são alongados na direção de escoamento máximo. A estrutura ou textura dos grãos é de grande importância no comportamento dessas ligas frente à CST, sendo o padrão de ruptura invariavelmente intergranular.

## 2.6. Propriedades Mecânicas

### 2.6.1. Fadiga

Fadiga, de modo geral, pela norma ASTM E1823-2010: “É o processo de mudança localizada, permanente e progressiva na estrutura, que ocorre no material sujeito a flutuações de tensões e deformações que pode culminar em trincas ou completa fratura depois de um número suficiente de flutuações”.

Para o estudo de fadiga é importante associar métodos para a obtenção de curvas de fadiga, ou curvas S-N, com base em uma série de ensaios nos quais os corpos-de-prova são submetidos a carregamentos cíclicos com tensão máxima relativamente alta, usualmente da ordem de 2/3 do limite de resistência à tração, nos quais o número de ciclos até a falha é encontrado (BANNANTINE et al, 1990).

Este procedimento é repetido com outros corpos-de-prova com tensões progressivamente decrescentes. Os dados são registrados em um gráfico na forma de tensão ( $\sigma$ ) *versus* o logaritmo do número de ciclos “N” até a falha para cada um dos corpos-de-prova.

Podemos observar dois tipos distintos de comportamento S-N, que estão representados esquematicamente na Figura 2.13. Conforme indicado neste gráfico, quanto maior a intensidade da tensão ( $\sigma$ ), tanto menor será o número de ciclos que o material será capaz de suportar antes da fratura. Para algumas ligas ferrosas (aços) e ligas de titânio, a curva S-N torna-se horizontal a partir de um determinado valor de tensão, isto é, existe um nível de tensão limite chamado Limite de Fadiga, abaixo do qual a falha por fadiga não ocorrerá. Este Limite de Fadiga representa o valor de tensão cíclica mais alto que não causará falha para um número infinito de ciclos (BANNANTINE et al., 1990).

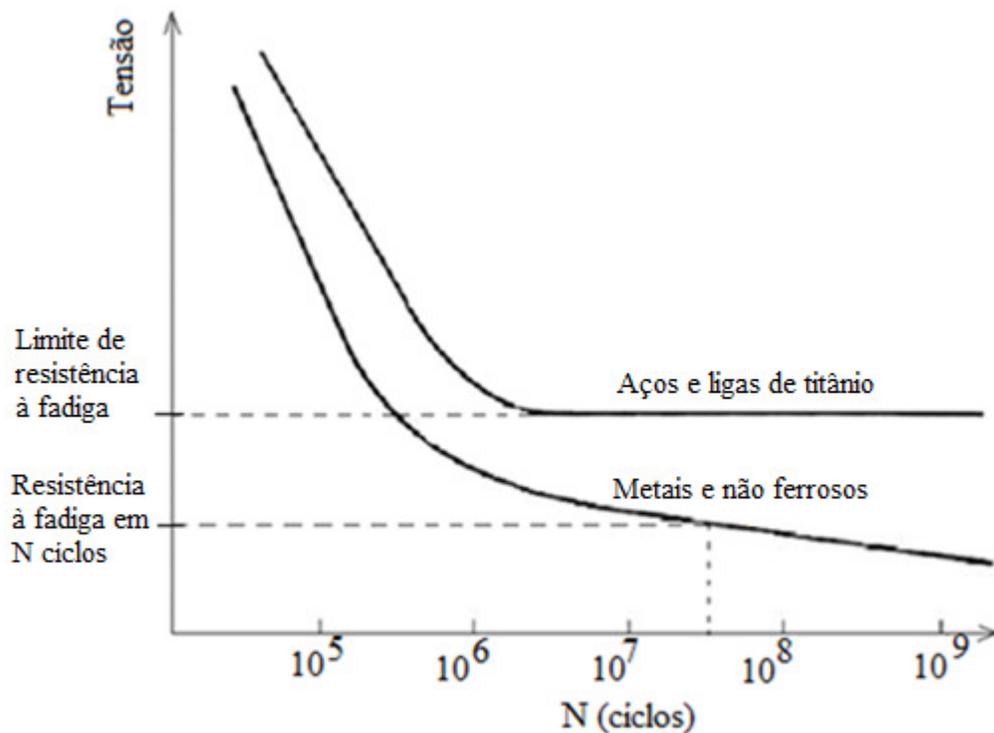


Figura 2.13: Curvas S-N para dois tipos distintos de materiais (COLLINS, 1993).

Algumas ligas de não-ferrosos como o alumínio, cobre, magnésio não têm uma resistência à fadiga definido, uma vez que a curva S-N continua a sua tendência para baixo para valores crescentes de “N”. Assim, a falha por fadiga ocorrerá independente da magnitude da tensão. Para estes materiais, é usual definir resistência à fadiga como o nível de tensão na qual a falha ocorrerá em um número adequadamente especificado de ciclos (BANNANTINE et al, 1990).

Para um dado material não existe somente uma curva S-N, mas uma família de curvas S-N com probabilidade “P” de falha como parâmetro. Isso se deve ao fato de haver dispersão do número de ciclos de vida para um mesmo nível de tensão do mesmo material nas mesmas condições do teste. Desta forma através de técnicas estatísticas pode-se obter famílias de curvas S-N com probabilidade de falha ou confiabilidade constante. Estas curvas são chamadas de S-N-P.

Uma das técnicas mais utilizadas para análise estatística na determinação das famílias de curvas S-N de confiabilidade constante é a Distribuição de Weibull. Esta técnica foi proposta originalmente por W. Weibull (1954) em estudos relacionados ao tempo de falha por fadiga em metais.

Corrosão e fadiga de ligas de alumínio são questões importantes na avaliação da vida útil de estruturas de aeronaves e na gestão de frotas aéreas e terrestres. É reconhecido que a ação conjunta e / ou as interações entre a corrosão e fadiga pode acelerar drasticamente a propagação da trinca e proporcionar vida mais curta do que as estimadas com a utilização de testes comuns no ambiente do laboratório. Conseqüentemente, a extrapolação de dados de fadiga, decorrente de ensaios laboratoriais acelerados para o tempo real de serviço que se estende ao longo de várias décadas tem de ser cuidadosamente conduzidas (CARVALHO, 2006).

Os testes de laboratório para determinar propagação de trincas como consequência da fadiga associada à corrosão, geralmente são realizados sob imersão permanente em solução salina, mas na prática os materiais nem sempre são expostos a ambientes com estas características, embora já tenha sido estabelecido que para as ligas de alumínio contendo cobre e geralmente para a maioria dos materiais metálicos, a alternativa de exposição em solução salina (3,5 %) fornece resultados que se aproximam daqueles obtidos numa exposição em ambiente real (CARVALHO, 2006). Apesar destas considerações, os testes de fadiga associado à corrosão são geralmente realizados no âmbito da exposição por imersão permanente.

Uma consideração estrutural marcante na falha por fadiga é o fato da trinca geralmente ter início numa superfície livre, envolvendo sempre uma interface; ou seja, a superfície do metal onde normalmente ocorrem as tensões máximas. É muito bem conhecido que as trincas de fadiga se iniciam em irregularidades (descontinuidade geométricas) que se encontram na superfície. Portanto, a falha dos metais por fadiga é causada por nucleação e crescimento de uma trinca (CARVALHO, 2006). É de conhecimento na literatura, que tensões residuais de tração atuantes na superfície de componentes estruturais submetidos a carregamento cíclico, reduzem a vida em fadiga dos mesmos (CARVALHO, 2006).

### 2.6.2. Tração

O comportamento mecânico representa uma característica inerente do próprio material e pode sofrer mudanças em função do fator ambiental. O ensaio de tração consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente, em um corpo de prova normalizado, até a ruptura. É um ensaio amplamente utilizado nas indústrias de componentes mecânicos, por fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais, tais como limite de resistência à tração, limite de escoamento, módulo de elasticidade, alongamento específico até a fratura e estrição. Estes dois últimos parâmetros definem a ductilidade do material. Outro fator que justifica a importância do ensaio de tração é utilizar o mesmo para especificação e controle de matéria prima, já que os resultados deste ensaio são influenciados por parâmetros como temperatura, velocidade de deformação, anisotropia do material, tamanho de grão, porcentagens de impurezas, e tratamentos térmicos (CARVALHO, 2006).

Temperatura e ambiente corrosivo são exemplos que podem diminuir as propriedades mecânicas dos materiais, mas ressalte-se que o mesmo fator ambiental que provoca fragilidade a um determinado material pode não ter o mesmo efeito em outro. Podemos citar solução aquosa de ácido clorídrico a quente que provoca CST em aço inox, no entanto, torna-se sem efeito para ligas de alumínio, aços carbonos, e outras ligas não ferrosas (CARVALHO, 2006). Portanto, é necessário o estudo mais detalhado sobre o assunto, antes de efetuar comparações metais-ambientes disponíveis na literatura.

### 2.7. Ensaio Eletroquímico de Corrosão

Os principais objetivos para a realização de ensaios de corrosão são: avaliar ou selecionar materiais para um meio específico ou aplicação definida; determinar a vida em serviço de um produto ou estrutura; avaliar materiais novos ou já conhecidos para determinar em quais as condições eles são suscetíveis à corrosão; determinar o meio mais econômico para reduzir o

fenômeno de corrosão – através da avaliação de métodos de prevenção; estudar os mecanismos de corrosão; e controlar a resistência dos materiais à corrosão e o grau de agressividade do meio.

As curvas de polarização como mostrado na Figura 2.14, permitem um estudo qualitativo e quantitativo da corrosão e podem ocorrer para três condições distintas, dependendo da reação que ocorre na superfície de contato do material com o meio.

1) Quando a liga é passivável: o produto de corrosão forma uma película totalmente aderente à superfície metálica (passa a fazer parte do eletrodo de trabalho), no momento da obtenção da curva. O material que forma a película fica entre o eletrodo e a solução, diminuindo a velocidade de corrosão que se torna pequena na região de passivação, curva 1 da Figura 2.14.

2) Quando a liga é pseudo-passivável: o produto de corrosão forma uma película semi-aderente ao eletrodo de trabalho no momento da obtenção da curva, e uma parte desse produto passa para o meio e a velocidade de corrosão aumenta, curva 2 da Figura 2.14.

3) Quando a liga é não-passivável: o produto de corrosão formado é totalmente solúvel no meio, ocorrendo aumento de velocidade de corrosão, curva 3 da Figura 2.14 (SHIPILOL,2007).

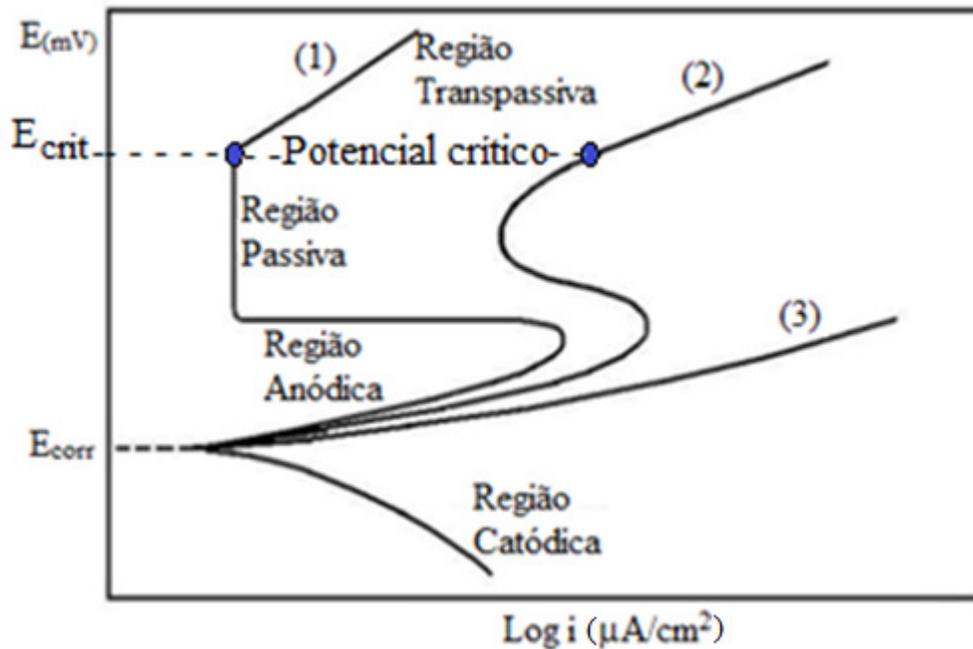


Figura 2.14: Curvas de polarização potenciodinâmica para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis, (2) pseudo-passiváveis e (3) não-passiváveis (SHIPILOL, 2007)

Na corrosão eletroquímica, sobre um mesmo eletrodo, podem ocorrer duas ou mais reações ao mesmo tempo, sendo que uma pode polarizar a outra, de maneira que ambas podem assumir um potencial de eletrodo comum (potencial de corrosão -  $E_{corr}$ ) e nesta situação ambas as reações ocorrem com velocidades iguais (densidade de corrente de corrosão -  $i_{corr}$ ).

Com base nestas informações, podem-se determinar, pela obtenção das curvas de polarização, os parâmetros citados acima como também a densidade de corrente mínima ( $I_{min}$ ), a densidade de corrente crítica ( $I_{crit}$ ) e seus respectivos potenciais, conforme Figura 2.14.

A densidade de corrente crítica está relacionada com o potencial crítico ( $E_{crit}$ ) que é um parâmetro que define o potencial máximo acima do qual ocorre a quebra da passividade do material pela nucleação e propagação estável de um ou mais pites de corrosão, caracterizado por um aumento acentuado da densidade de corrente de corrosão.

O ensaio eletroquímico consiste em submeter a interface eletrodo/solução a valores crescentes de sobrepotencial para obtenção de curvas de densidade de corrente (I) vs. potencial (E) em condições de equilíbrio estacionário. As chamadas curvas de polarização assim obtidas são usadas na determinação da corrente e do potencial de corrosão mediante o uso da extrapolação da curva de Tafel que é um método bastante aplicado para avaliar a corrosão generalizada em metais e suas ligas. Partindo da equação 2.12 de Butler-Volmer, é possível avaliar a influência da polarização sobre a densidade de corrente através da representação gráfica do potencial de eletrodo (E) *versus* densidade de corrente (i) (PLETCHER, 1991). Fazendo varredura de potencial a partir do potencial de equilíbrio no sentido anódico e catódico, obtém-se um padrão de curva, denominada de curva de polarização linear onde corrente e sobrepotencial se relacionam através da equação.

$$i = i_0 \left[ e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta} \right] \quad (2.12)$$

sendo,  $f = F / RT$ ,

onde, i é densidade de corrente no eletrodo em ampér ( $A/m^2$ );  $i_0$  densidade de corrente de corrosão ( $A/m^2$ );  $\alpha$  coeficiente de transferência;  $\eta$  o sobrepotencial; n número de mol de elétrons transferidos; F a constante de Faraday; R constante dos gases e T temperatura Absoluta em Kelvin (K).

Analisando a equação 2.12, para altos valores de sobrepotencial positivo, quando a corrente anódica ( $i_a$ ) é muito maior que a corrente catódica ( $i_c$ ), ( $i_a \gg i_c$ ) e altos valores para sobrepotencial negativo quando ( $i_c \gg i_a$ ) e aplicando log, obtém-se as equações 2.13 e 2.14.

$$\log i = \log i_0 + \frac{(1-\alpha)nF}{2,3RT} \eta \quad (2.13)$$

$$\log i = \log i_0 - \frac{\alpha n F}{2,3RT} \eta \quad (2.14)$$

Plotando-se corrente (i) *versus* potencial, obtém-se as duas curvas que representam as regiões anódica e catódica, mostrado na Figura 2.15. Estas curvas denominadas de curvas de Tafel

são importantes para avaliar parâmetros cinéticos numa reação eletroquímica. No equilíbrio, os potenciais das duas reações envolvidas catódica e anódica tendem a um mesmo valor. Quando isso ocorre as reações adquirem uma nova densidade de corrente que corresponde ao  $i_{\text{corr}}$ . A extrapolação dos seguimentos lineares destas curvas intercepta em  $\log i$  resultando a corrente de corrosão do metal.

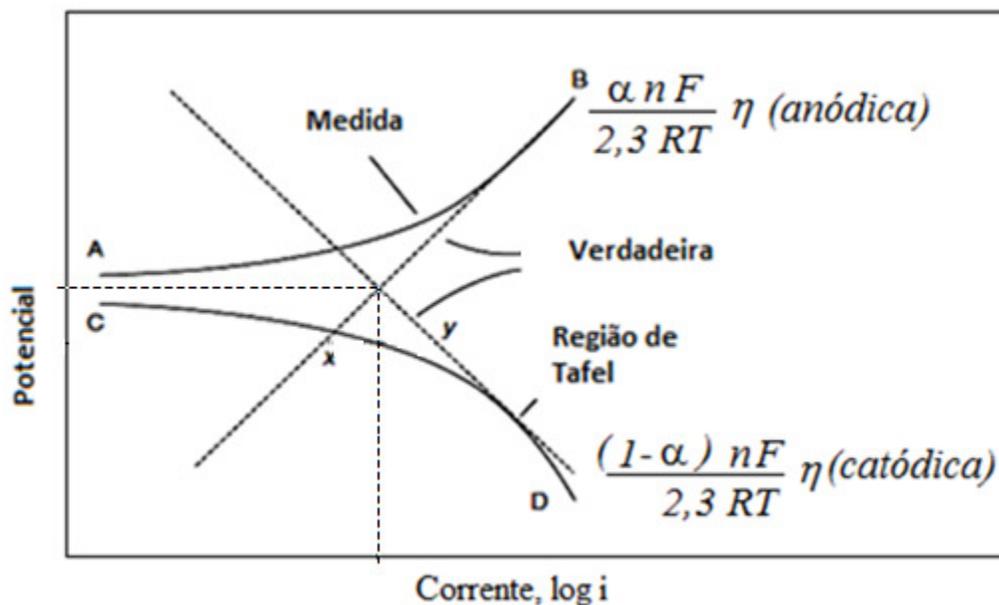


Figura 2.15: Curvas de polarização anódica e catódica (SCHWEITZER, 2007).

Apesar da técnica de polarização ser mais rápida e mais precisa, a sua aplicação está limitada a soluções ou meios eletrolíticos com condutividade suficiente para que a queda ôhmica, ou a diferença entre o potencial aplicado e o registrado, não seja superior a 5%. Valores maiores de queda ôhmica prejudicam a linearidade das curvas de Tafel, impedindo uma extrapolação confiável para a obtenção da corrente de corrosão. De modo geral, a queda ôhmica é representada pelo produto  $I \cdot \Sigma R_j$  onde  $R_j$  denota o conjunto das resistências envolvidas, tais como a resistência do eletrodo, dos contatos elétricos, das junções líquidas e do eletrólito (OLIVEIRA e BERTAZOLLI, 2011).

Os combustíveis automotores, gasolina, etanol e óleo diesel, possuem baixa condutividade. No entanto, com exceção da gasolina pura, os outros dois combustíveis apresentam corrosividade apreciável, dependendo das impurezas presentes e do teor de água. É bem conhecida a capacidade de resposta de microeletrodos em meios de baixa condutividade. No caso de eletrodos em forma de disco, quanto menor o diâmetro, menor a corrente registrada durante a varredura de potencial, e menor a queda ôhmica ( $I\Sigma R$ ) resultante.

Com a minimização da queda ôhmica, é possível obter extensos trechos lineares das curvas de Tafel, melhorando a confiabilidade na medida da corrente de corrosão. Além do benefício da redução da queda ôhmica, os microeletrodos também proporcionam altas taxas de difusão onde o coeficiente de transporte de massa aumenta com a redução do diâmetro do eletrodo. Com isso, o regime estacionário é atingido mais rapidamente, permitindo a obtenção de correntes estacionárias em velocidades de varredura de potencial de até  $10 \text{ V s}^{-1}$  (OLIVEIRA e BERTAZOLLI, 2011).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 3.1 mostra um esquema que corresponde as etapas da metodologia utilizada neste trabalho, descrita a seguir.

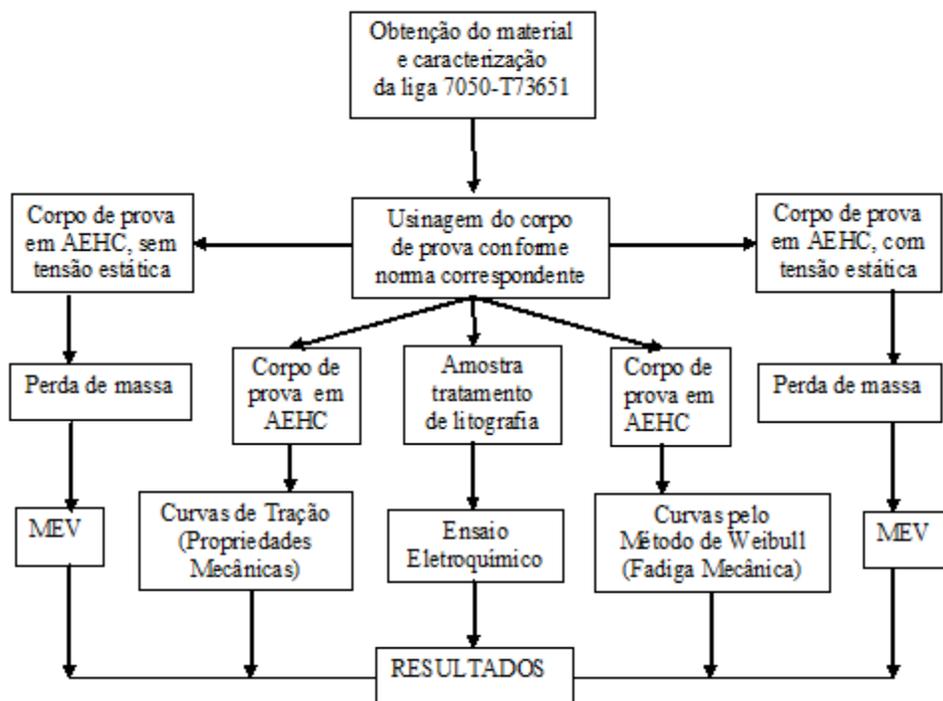


Figura 3.1: Etapas da Metodologia Experimental

#### 3.1. Material Utilizado

##### 3.1.1. Liga de Alumínio

O material utilizado neste trabalho foi uma liga de alumínio indicado pelo sistema de classificação da *Aluminum Association* (AA) como da série 7050, tratada para a condição T73651,

cujo principal elemento de liga é o zinco. O material foi fornecido na forma de placa, e a usinagem dos corpos de prova foi realizada no laboratório da Faculdade de Engenharia Mecânica, com formas e dimensões estabelecidas por Normas (ASTM E 466-2002), (ASTM G 39-99, 2005). A liga de alumínio 7050-T73651 apresenta composição química e propriedades mecânicas com valores nominais indicados nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1: Composição química nominal da liga de alumínio 7050 (SAE INTERNACIONAL, STANDARDS, 2009).

Elemento	Composição % (m/m)
Al	87,3 – 90,3
Zn	5,7 – 6,7
Cu	2 – 2,6
Mg	1,9 – 2,6 %
Fe	Máximo de 0,15 %
Si	Máximo de 0,12 %
Zr	0,08 – 0,15 %
Mn	Máximo de 0,1 %
Ti	Máximo de 0,06 %
Cr	Máximo de 0,04 %

Tabela 3.2: Propriedades mecânicas nominais da liga 7050 (SAE INTERNATIONAL, STANDARDS, 2009).

Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
524	454	71,7

A liga 7050, como recebida, é classificada como liga do tipo A submetida a tratamento térmico T73651, que consiste na obtenção com limitações na forma de placas, por recozimento pleno a temperatura de  $415 \pm 10$  °C com tempo de encharcamento de 1 hora e resfriado em forno a

razão de 28 °C/h até a temperatura de 230 °C, mantida por 6 horas, em seguida resfriada até a temperatura ambiente (NBR 12315, 1992).

### 3.1.2. Solução alcoólica

Para garantir a reprodutibilidade dos ensaios, foi preparada em laboratório solução alcoólica, utilizando etanol absoluto da marca ECIBRA. Foram adicionados os contaminantes, cloreto, ácido acético, e água, os quais a literatura, menciona como influentes na corrosividade do álcool etílico hidratado combustível, obedecendo aos limites descritos na Portaria ANP nº 2, de 16 de janeiro de 2002 que trata dentre outras, das especificações do álcool etílico anidrido combustível (AEAC) e do álcool etílico hidratado combustível (etanol combustível) e dos limites de condutividade e pH. A solução doravante neste trabalho foi chamada de etanol combustível (PORTARIA ANP Nº 2, 2002).

Para o ajuste do teor de água, levou-se em consideração o percentual de água já existente no álcool original e a presença de cloreto e ácido acético na solução alcoólica foi justificada pela adição de pequenas alíquotas de soluções de cloreto de sódio e ácido acético, nas proporções devidamente calculadas. A correção da condutividade da solução para o limite máximos foi feita pela adição de traços de perclorato de sódio, e para o ajuste de pH, utilizou-se gotas da solução de NaOH. A Tabela 3.3 mostra as principais características da solução final.

Tabela 3.3: Características principais da solução utilizada no teste de imersão e nos ensaios eletroquímicos

Características	Etanol combustível	Unidade
Condutividade	495	$\mu\text{S/m}$
Água	7,4	%(m/m)
Cloreto	1,0	mg/L
Ácido acético	30	mg/L
pH	6,9	–

### 3.2. Ensaio de Perda de Massa

A perda de massa da liga de alumínio 7050 foi obtida pela imersão de amostras da liga metálica no etanol combustível, utilizando um recipiente com 2 litros da solução, sendo que o volume da solução era mantido pela adição de álcool puro. O objetivo do ensaio foi fazer uma avaliação do comportamento deste material no meio corrosivo, nas diferentes condições (sem tensão e sob tensão estática).

Considera-se que a taxa de corrosão ( $T_c$ ), ou taxa de remoção do material, como consequência da ação química do meio corrosivo é um importante parâmetro, que pode ser expresso para justificar a intensidade do processo de corrosão (CALLISTER, 2006).

Pode-se determinar a velocidade ou taxa de corrosão em  $\text{mA/cm}^2$  ou  $\text{A/cm}^2$ . Como a velocidade não necessariamente é constante, é preciso sempre especificar se o dado é um valor instantâneo ou um valor médio em certo intervalo de tempo. A medida de perda de massa, por exemplo, é tradicionalmente feita com a imersão de muitos corpos de prova pré-pesados no meio corrosivo e sua retirada em intervalos de tempo predefinido. Assim, pode-se construir um gráfico de perda de massa *versus* tempo. A tangente à curva resultante em qualquer tempo, dará uma ideia da velocidade instantânea naquele tempo, Figura 3.2.

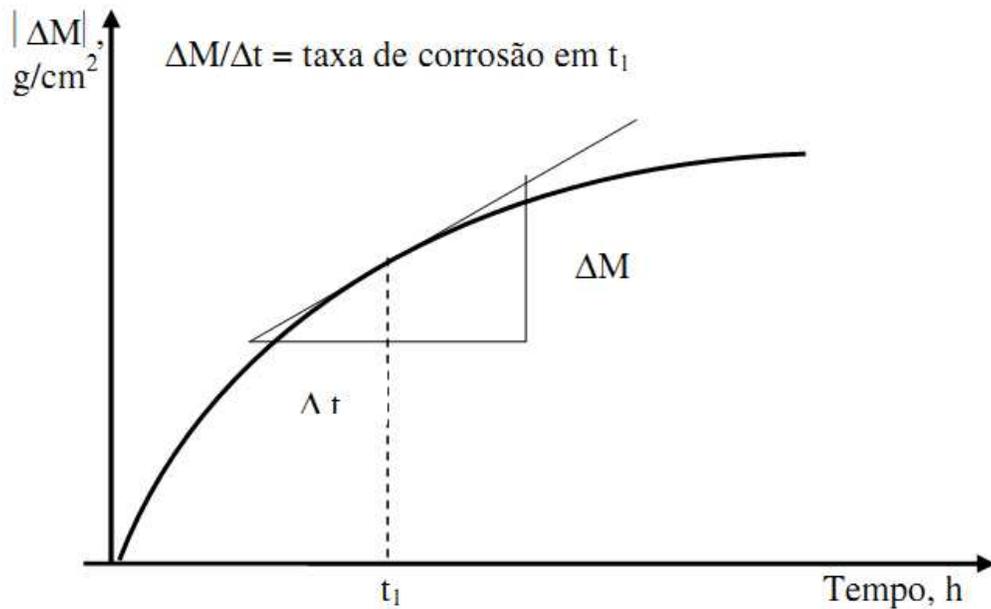


Figura 3.2: Taxa de corrosão em função do tempo de imersão  
(CALLISTER, 2006).

Por outro lado, o valor de perda de massa total ao fim do tempo, dividido por todo este tempo dará uma ideia da velocidade média de corrosão. Esta taxa ( $T_c$ ) em unidades de  $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ , é determinada pela equação 3.2 (CALLISTER, 2006).

$$i_{corr} = \frac{m}{A \cdot t} \cdot \frac{F \cdot n}{M} \quad 3.1$$

na qual  $i_{corr}$  a densidade de corrente de corrosão ( $\text{A/m}^2$ ),  $m$  (massa em gramas),  $t$  (tempo em segundos),  $F$  (constante de Faraday),  $n$  (número de mol de elétrons) e  $M$  (massa molar do metal) (CALLISTER, 2006).

### 3.2.1. Ensaio de Perda de Massa sem Tensão

Vinte amostras da liga de alumínio 7050, na forma de lâminas com dimensões 40x0,8x0,4 mm, foram usinadas, limpas adequadamente com acetona, pesadas e imersas em solução de etanol combustível com espaçamento suficiente para garantir a ausência de contato entre as mesmas. Para o confinamento das amostras na solução, foi utilizado um recipiente de vidro com capacidade de 2 litros, e o volume da solução era mantido com adição periódica de pequenas alíquotas de álcool puro. A Figura 3.3 mostra o aspecto geométrico e físico da amostra e o sistema utilizado no processo de imersão. A cada 240 horas, uma das amostras foi retirada, lavada e tratada adequadamente e sua massa gravimétrica obtida em balança de cinco dígitos.

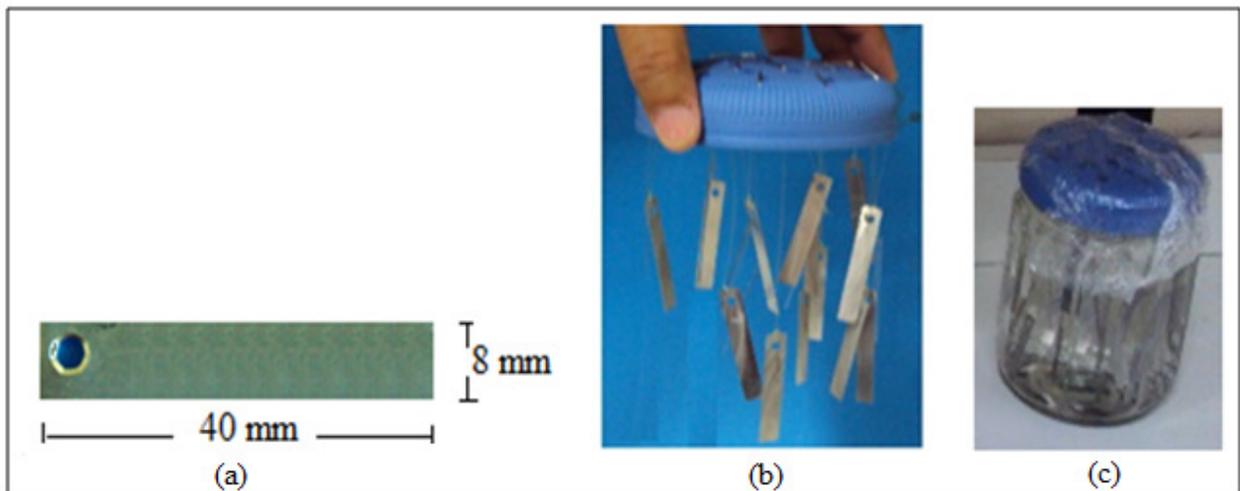


Figura 3.3: (a) Aspecto físico e geométrico de amostra. (b) Conjunto de amostras antes da imersão. (c) Conjunto de amostras da liga de alumínio 7050 imersas em recipiente contendo 2 litros de etanol combustível, sem tensão.

### 3.2.2. Ensaio de Perda de Massa com Tensão

Vinte amostras da liga de alumínio 7050, na forma de lâminas com dimensões 40 x 0,8 x 0,3 mm, e um suporte de polipropileno foram usinados, de modo que o comprimento do corpo de prova e o vão do suporte de polipropileno foram calculados em concordância com a norma (ASTM G 39-99, 2005). As amostras foram polidas, numeradas, limpas adequadamente com água destilada e acetona, pesadas e fixadas ao suporte de polipropileno, submetidas à tensão decorrente da fixação em dois pontos. A Figura 3.4, mostra o aspecto geométrico e físico das amostras no suporte de fixação e o sistema de imersão correspondente. Após a imersão o sistema foi vedado para evitar a evaporação do álcool e a cada 240 horas (10 dias) uma das amostras foi retirada, e após lavagem com água destilada e acetona, pesadas em balança de cinco dígitos.

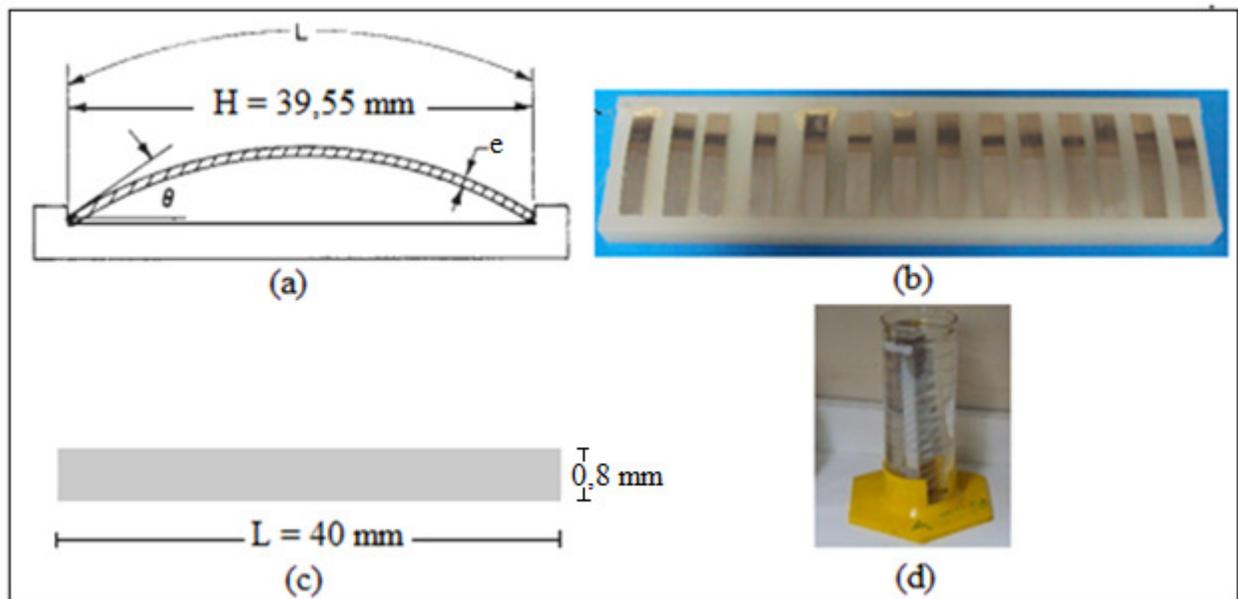


Figura 3.4: (a) Vão do suporte de polipropileno, (b) amostra fixada no suporte, (c) aspecto geométrico da amostra, (d) sistema de imersão (suporte + amostra) com 2 litros de solução de etanol combustível.

A norma estabelece que para amostras apoiadas e carregadas em dois pontos, a relação  $(L-H)/H$  deve estar no intervalo de 0,01 e 0,05, para materiais que não se deformam plasticamente nesta condição. A Tabela 3.4 mostra dados referentes às dimensões utilizadas na preparação das amostras e suporte de fixação, e o valor da tensão à qual a amostra foi submetida após fixação no suporte (ASTM G39-99, reprovada em 2005).

Tabela 3.4: Dados compatíveis com a dimensão da amostra e do suporte de fixação para avaliação de perda de massa sob tensão, equação 3.3 (ASTM G39-99, reprovada em 2005).

Comprimento da amostra (mm)	Dimensão do vão (mm)	$(L-H)/H$
40	39,6	0,0101

A validade deste procedimento limita-se a tensão na região elástica, portanto durante a fixação das amostras no suporte, não foi permitido nenhuma deformação permanente do material, condição garantida pela utilização da equação 3.3 que é compatível com tensão abaixo do limite elástico do material, dimensão da amostra e deflexão produzida, quando alocada no suporte.

### 3.3. Ensaio Mecânico de Tração

Para avaliar o comportamento do material em estudo no que se refere ao carregamento uniaxial, 20 corpos de prova mostradas na Figura 3.5 (a), com dimensões segundo a Figura 3.5 (b), foram imersos em etanol combustível, Figura 3.5 (c), sendo que cada amostra, era retirada do meio corrosivo a cada 336 horas de imersão, lavada com água destilada e acetona e submetidas ao ensaio de tração.

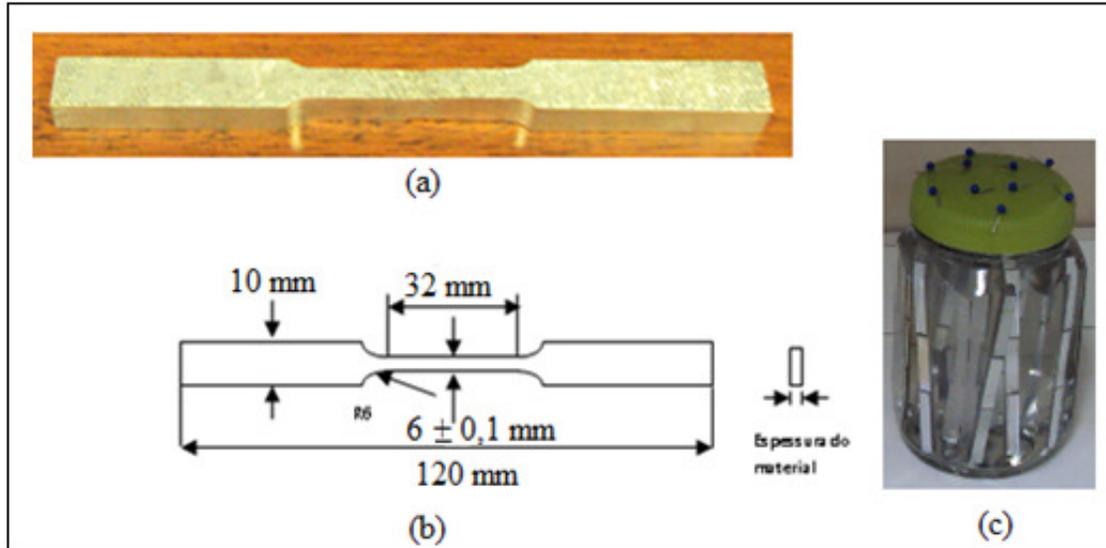


Figura 3.5: (a) aspecto físico da amostra, (b) dimensões da amostra na forma de corpo de prova para ensaio de tração (c) sistema de imersão com 2 litros de etanol combustível.

O corpo de prova foi fixado nas suas extremidades e tracionado com taxa de carregamento monotônico com velocidade baixa e constante até ocorrer fratura. Os ensaios foram realizados em máquina de tração universal EMIC, modelo DL 2000, com capacidade de 30 kN com velocidade de 3,0 mm/min, Figura 3.6, com taxa de deformação constante 0,03 mm/s à temperatura ambiente, em concordância com a norma (ASTM E8M, 2004). As propriedades limite de resistência à tração, limite de escoamento, tensão de ruptura, alongamento específico e estrição foram determinadas e registradas para efeito comparativo.

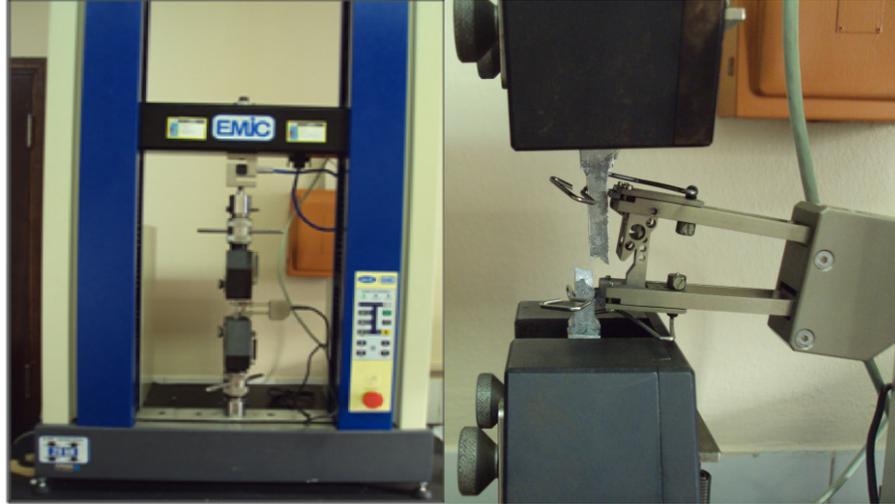


Figura 3.6: Máquina universal de ensaios (EMIC) utilizada no ensaio de tração.

### 3.4. Ensaio de Fadiga

Ensaio de fadiga é importante para se prever o tempo de vida de um componente e consiste na aplicação de cargas cíclicas em corpo de prova normalizado, dependendo do tipo de ensaio de fadiga a ser aplicado. As normas que relacionam a fadiga são a ASTM E466 e E468, entre outras. Os testes de fadiga são normalmente conduzidos por um longo período de tempo, fato pelo qual não se aplica ao controle de qualidade ou inspeção de componentes; porém, são muito utilizados na indústria automobilística e aeronáutica, existindo ensaios em corpos de prova, pequenos componentes e até mesmo em estruturas completas, como asas e longarinas, já que existem diversos tipos de máquinas para testes de fadiga. O ensaio de fadiga é capaz de fornecer dados quantitativos relativos às características de um material ou componente para suportar por longos períodos sem romper, cargas repetitivas e/ou cíclicas. Os resultados principais do ensaio de fadiga são a determinação da resistência à fadiga, vida em fadiga (N) em função da solicitação cíclica imposta e os parâmetros de Basquin-Morrow (SANTOS, et al., 2000).

Para obter-se os resultados mencionados, é necessário seguir um procedimento para o teste. Primeiramente, deve-se escolher o tipo de máquina: para carregamento axial, para flexão, torção ou tensão de cisalhamento e até mesmo uma máquina universal que mescla as características das máquinas anteriores. Após, define-se o corpo de prova seguindo a norma competente. Aplicam-se valores altos de tensões, no qual obter-se-á falhas rápidas e depois diminui-se gradualmente as tensões de teste, o que aumentará o número de ciclos para falhar até chegar ao limite de fadiga, onde não ocorrerá mais a falha. Um outro procedimento comum, desenvolvido por Wöhler, é o teste de flexão rotativa de uma barra (LARRY, 1995).

Objetivando estabelecer uma comparação do comportamento cíclico, e avaliar a influência do etanol combustível na vida em fadiga da liga de alumínio 7050, 100 corpos de prova, Figura 3.7 (a), com dimensões segundo a Figura 3.7 (b), foram imersos em etanol combustível, Figura 3.7 (c), e cada amostra formada por (conjunto de cinco corpos de prova), foi retirada do meio corrosivo num intervalo de 336 horas de imersão, lavada com água destilada e acetona e submetida ao ensaio de fadiga.

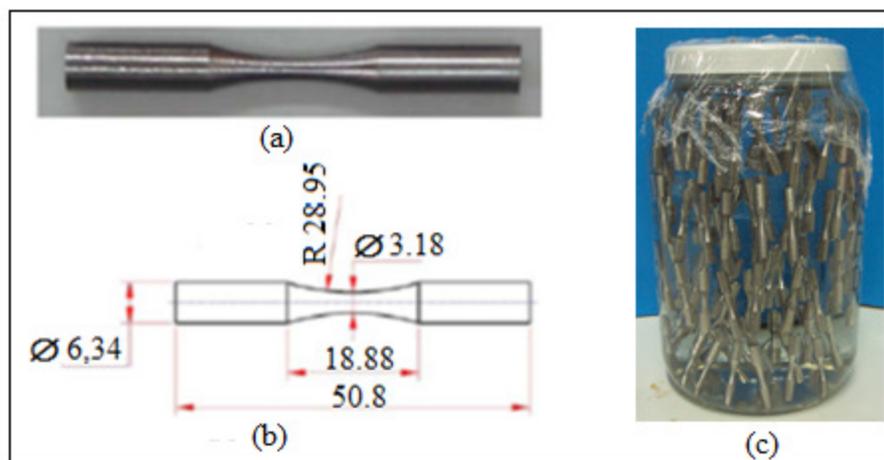


Figura 3.7: : (a) aspecto físico da amostra, (b) Dimensões da amostra na forma de corpo de prova para ensaio de fadiga (c) sistema de imersão com 2 litros de etanol combustível.

Estes ensaios foram realizados em regime de alto-ciclo caracterizando-se como ensaio de barra rotativa onde o corpo de prova foi fixado em uma extremidade com o momento fletor variando ao longo do corpo de prova. Os ensaios foram conduzidos conforme normas (ASTM E 466-2002), utilizando máquina de flexão alternada simétrica, modelo RBF-200.

### 3.4.1. Corpo de prova e características do ensaio

Todos os corpos de prova foram obtidos de tarugos de liga de alumínio 7050-T73651, submetidos ao mesmo procedimento de preparação, usinados em torno CNC, polidos longitudinalmente tomando com base a metodologia citada na ASTM E 466-2002, 2002 e submetidos ao mesmo procedimento, com superfície útil polida para evitar defeitos que serviriam como região diferenciada para acelerar ação corrosiva do meio e a iniciação de trinca nos respectivos ensaios.

Os ensaios foram realizados segundo as normas ASTM E 466- 2002 e ASTM E468, 1998. O corpo de prova foi apoiado unilateralmente e submetidos a momento fletor com variação em toda extensão da amostra. Os ensaios foram realizados em máquina de flexão alternada simétrica, modelo RBF-200, Figura 3.8, pertencente à Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. Nesta máquina aplica-se a carga utilizando um peso móvel que é fixado na barra de calibração com auxílio de escala numérica para fixação do valor do peso correspondente ao momento previamente calculado e utilizado durante o ensaio. Um motor elétrico é responsável pela rotação do corpo de prova e o número de ciclos é controlado por sensor eletrônico. Para garantir a finalização do ensaio, a máquina dispõe de um dispositivo automático sensível ao efeito da quebra do corpo de prova. Para todos os ensaios foi aplicada uma tensão de 155,25 MPa que corresponde a 30 % do limite de resistência a tração da amostra da liga de alumínio 7050, com frequência de 50 HZ.

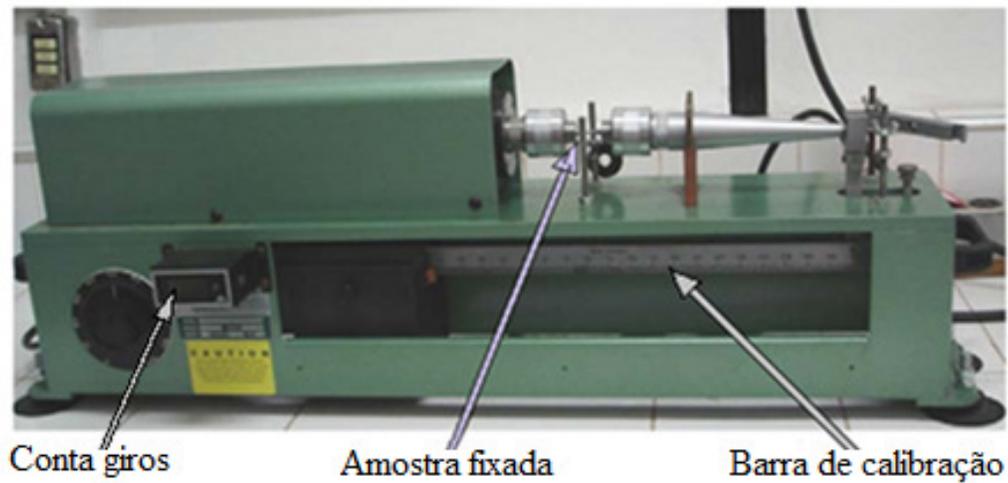


Figura 3.8: Máquina de flexão alternada simétrica, modelo RBF-200, utilizada no ensaio de fadiga.

A equação 3.4 foi usada para determinar o momento fletor característico para os ensaios.

$$M_z = 0,0982 \sigma_t D^3 \quad (3.4)$$

na qual,  $M_z$  é o momento fletor em ( $\text{MPa} \cdot \text{mm}^3$ ),  $\sigma_t$  é uma tensão correspondente à 30% do limite de resistência à tração (MPa) e D o diâmetro (mm).

### 3.4.2. Considerações gerais para interpretação do ensaio

O tratamento estatístico dos dados de fadiga foi realizado conforme ABNT NBR 6742, 1987. Esta norma fixa procedimentos à obtenção e manuseio dos dados para a interpretação dos ensaios de fadiga, de modo a serem representativos do comportamento da população, com uma confiabilidade prefixada através da aplicação de um tratamento estatístico, baseado na função de distribuição de probabilidade de Weibull, a certo número de amostras ensaiadas.

A norma estabelece que o relacionamento entre as partes que não falham “P” e a durabilidade por fadiga “N” para estas partes sobreviventes, é dado pela equação 3.5.

$$P = e^{-\left[\frac{N}{\theta}\right]^b} \quad (3.5)$$

Onde  $\theta$  e  $b$  são constantes e  $P$  é chamado de teor percentual das partes que não falharam.

Chamando “ $F_i$ ” o teor das partes que falharam em “ $N$ ” ciclos, obtemos as equações 3.6 e 3.7.

$$F_i = 1 - P \quad (3.6)$$

e como consequência,

$$F_i = 1 - e^{-\left[\frac{N}{\theta}\right]^b} \quad (3.7)$$

que representa a probabilidade de uma falha em “ $N$ ” ciclos e é conhecida como função de distribuição de falhas. As constantes  $\theta$  e  $b$  são conhecidas como durabilidades característica e inclinação de Weibull, respectivamente. Tomando o logaritmo natural na equação 3.7, obtemos a relação 3.8.

$$\ln \left[ \ln \frac{1}{1-F_i} \right] = b \cdot \ln N - b \cdot \ln \theta \quad (3.8)$$

Que indica uma relação linear entre  $\ln N$  e  $\ln \left[ \ln \frac{1}{1-F_i} \right]$  e a distribuição de Weibull se torna uma linha reta de inclinação  $b$  ou inclinação de Weibull.

Utilizando a equação 3.7, e fazendo  $N = \theta$ , obtém-se uma percentagem de falha igual a 0,632, nesta condição a durabilidade característica  $\theta$  representa o número de ciclos de vida para os quais 63,2 % de todas as amostras falharão.

Para um estudo comparativo do comportamento dos corpos de prova a fadiga após imersão em etanol combustível, foram estabelecidos os seguintes critérios:

- Trabalhar com grupo de cinco amostras para cada tempo de imersão no meio corrosivo;
- Todas as amostras falhariam durante o ensaio;
- No caso de amostras não falharem seria introduzindo um incremento para correção de dados do grau médio;
- A falha da amostra representa um ponto no gráfico;
- A junção dos pontos configura uma reta que necessariamente seria ajustada;
- A reta obtida foi extrapolada para se predizer a durabilidade.

Para elaboração do gráfico representativo considera-se que o inter-relacionamento de uma amostra com a população é representada pelo grau médio (GM) ou percentagem de falhas ( $F_i$ ) que é obtido pela equação 3.9, em função da quantidade de amostras ensaiadas e do número de ordem crescente do elemento na amostra (número de ordem do item para o qual o GM está sendo calculado).

$$GM = \frac{j - (1 - \ln 2) - (2 \cdot \ln 2 - 1) \frac{j-1}{n-1}}{n} \quad (3.9)$$

ou seja, 
$$GM = \frac{(j - 0,30685) - 0,38630 \cdot \left( \frac{j-1}{n-1} \right)}{n}$$

onde  $j$  é o número de ordem da falha que se deseja calcular o grau médio,  $n$  é a quantidade de amostras.

Podemos calcular também o GM com suficiente precisão utilizando a equação 3.10.

$$GM = \frac{j-0,3}{n+0,4} \quad (3.10)$$

Para maior comodidade os valores de GM para até dez amostras ensaiadas, estão apresentados na Tabela 3.5, sempre em função do tamanho da amostra e do número de ordem do elemento que falhou.

Tabela 3.5: Grau médio em função do número de ordem e do número de amostras ensaiadas (NBR6742, 1987)

No. de Ordem	Número de amostras ensaiadas									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	50,000	29,289	20,630	15,910	12,945	10,910	9,428	8,300	7,412	6,697
2		70,711	60,000	38,573	31,381	26,445	22,849	20,113	17,962	16,226
3			79,370	61,427	50,000	42,141	36,412	32,052	28,624	25,857
4				84,090	68,619	57,859	50,000	44,015	39,308	35,610
5					87,055	73,555	63,588	55,984	50,000	45,169
6						89,090	77,151	67,948	60,691	54,831
7							90,572	79,887	71,376	64,490
8								91,700	82,038	74,142
9									92,587	83,774
10										93,303

Observa-se que para o conjunto de 5 amostras, condição estabelecida neste trabalho, na ordem considerada, o GM a ser utilizado é, 12,945; 31,381; 50,000; 68,619; 87,055.

### 3.4.3. Levantamento Gráfico

Para o levantamento gráfico toda amostra ensaiada que representa falha durante o ensaio de fadiga gera um ponto no gráfico e a união dos pontos assinalados no gráfico gera uma reta indicativa da durabilidade da população. Como nem todos os pontos locados estão no alinhamento retilíneo que se espera, a linha reta resultante deve ser ajustada. O objetivo em suma é predizer a percentagem de falhas da população para vários valores de durabilidade por fadiga.

### 3.5. Análise Micro Estrutural

Para avaliar a extensão de pites e a evolução do processo de corrosão foi realizada análise por microscopia eletrônica de varredura das amostras da liga de alumínio 7050 após imersão no meio corrosivo. As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL, modelos JXA 840-A com aumento de 30, 100, 500 e 1000 vezes. Para interpretação do produto de corrosão na superfície da amostra, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO MA15. Antes da análise as amostras foram limpas e desengorduradas com imersão em acetona e submetidas à ultra som por 10 minutos.

### 3.6. Ensaio Eletroquímicos e Curvas de Polarização

Para os ensaios de polarização eletroquímica foi usado arranjo de microáreas de ensaio (microeletrodo). Esse eletrodo foi construído na forma de disco, com aplicação de técnica de impressão de circuito integrado.

O processo de construção do microeletrodo foi dividido em três etapas: preparação do disco da liga de alumínio 7050 (substrato), depósito de  $\text{SiO}_2$  e fotolitografia.

Para a preparação do substrato que recebeu os arranjos de microáreas, a amostra foi cortada com diâmetro de 21 mm, lavada com água destilada e desengraxada com tricloroetileno, acetona, isopropanol e seca com nitrogênio. Em seguida submetidas a vácuo por 30 minutos, a fim de receber o depósito de óxido de silício.

No depósito de SiO<sub>2</sub> utilizou-se o sistema ECR (Electron Cyclotron Resonance) com plasma remoto e gerador acoplado ao porta amostra, modelo SLR- 770 da Plasma Therm. Este equipamento gera um tipo de plasma produzido através de uma excitação por micro-ondas (2,54 GHz), e um campo magnético aplicado por bobinas de 875 Gauss. Os elétrons do plasma giram em volta de linhas de campo magnético em trajetórias helicoidais. Este equipamento permite combinar processos de deposição, operando com pressões mais baixas do que os plasmas convencionais. Antes da deposição é efetuada a limpeza do sistema com plasmas de gases reativos, como o SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub> e o H<sub>2</sub>, que removem as camadas depositadas nas paredes das câmaras, e de argônio que remove resíduo.

Na fase da litografia propriamente dita, foi aplicada na amostra uma camada de HMDS (Hexa Metil Di Silana), com objetivo de promover uma melhor aderência do fotorresiste, através da remoção de água da superfície do metal e diminuição da energia superficial. O espalhamento deste fotorresiste foi realizado através de uma centrífuga de alta aceleração e a sua cura realizada em placa de aquecimento a 90° C durante 1 minuto. O próximo passo foi submeter à amostra sob máscara com orifício no padrão de 100 µm a um feixe de UV que foi impresso ao filme de resiste. Em seguida foi feita a revelação durante 30 seg em revelador do tipo AZ 300 MIF.

Para eliminar a água e curar o revelador, a amostra foi submetida à temperatura de 120° C durante 30 minutos. Por fim, a camada de SiO<sub>2</sub> que ficou exposta no interior dos pequenos orifícios impressos foi retirada com ataque de Buffer de HF por 5 minutos. Na sequência, a amostra foi lavada e seca para o ensaio eletroquímico. A Figura 3.9 ilustra a sequência de etapas de preparação de amostra para o ensaio eletroquímico, a Figura 3.10 mostra imagem de microáreas da amostra litografada e a Tabela 3.6, diâmetro, área total e o número de microeletrodos na amostra.

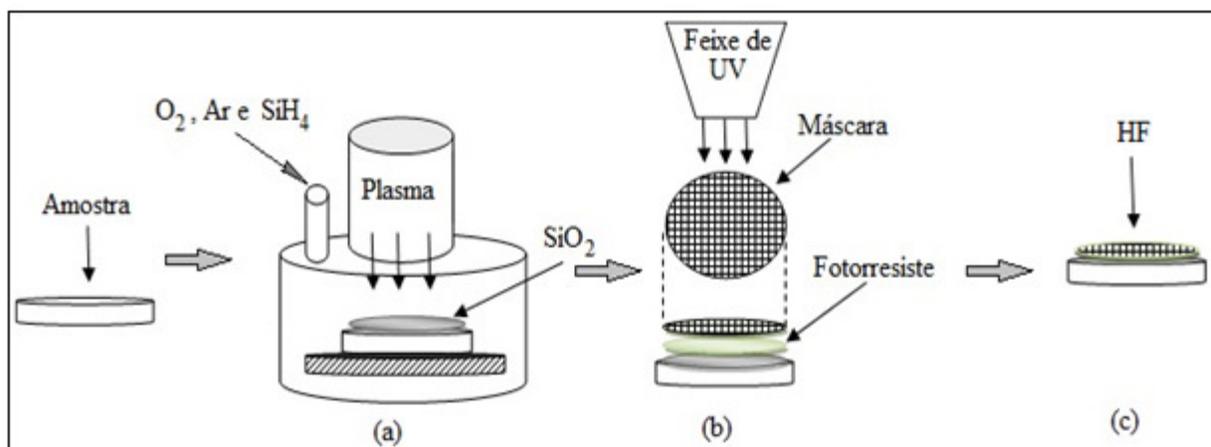


Figura 3.9: Etapas de preparação do microeletrodo para o ensaio eletroquímico. (a) depósito de  $SiO_2$ , (b) impressão de orifícios na superfície do fotorresiste, através da incidência de UV sobre a máscara e (c) ataque da camada de  $SiO_2$  que está no interior dos orifícios com HF.

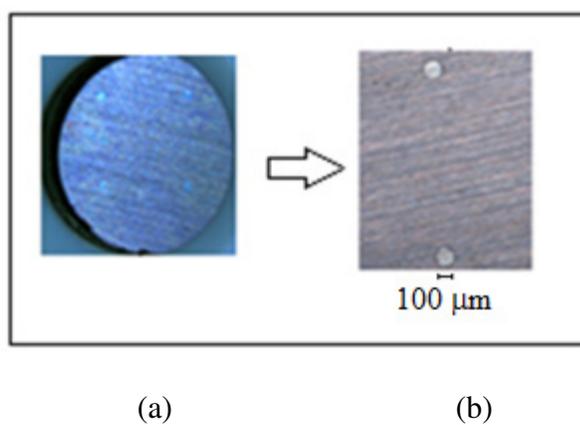


Figura 3.10: (a) Amostra litografada, (b) microárea de  $100\ \mu m$  de diâmetro com aumento de 50 vezes.

Tabela 3.6: Descrição da amostras na condição de microeletro e área correspondente

Número de microáreas	Diâmetro do microárea( $\mu\text{m}$ )	Área total ( $\text{mm}^2$ )
74	100	$5,80 \times 10^{-3}$

Para os ensaios, eletrodo de trabalho foi posicionado perpendicularmente ao eletrodo de referência modificado  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{ClO}_4^-/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e mantido a uma distância de 0,5 mm. As curvas de polarização foram obtidas através da varredura de potencial estabelecida na faixa de  $-2\text{ V}$  e  $+2\text{ V}$  com velocidade de  $1\text{ mV/s}$  realizada com auxílio do potenciostato da Echo Chimic-Autolab, modelo PGSTAT 30, equipado com módulo ECD para medida de baixa corrente, que possibilita registrar correntes da ordem de picoampères. A Figura 3.11, mostra o sistema formado por um eletrodo ECS como referência, contra eletrodo de platina, eletrodo de trabalho (amostra), e solução de álcool etílico nas condições descritas na seção 3.1.2

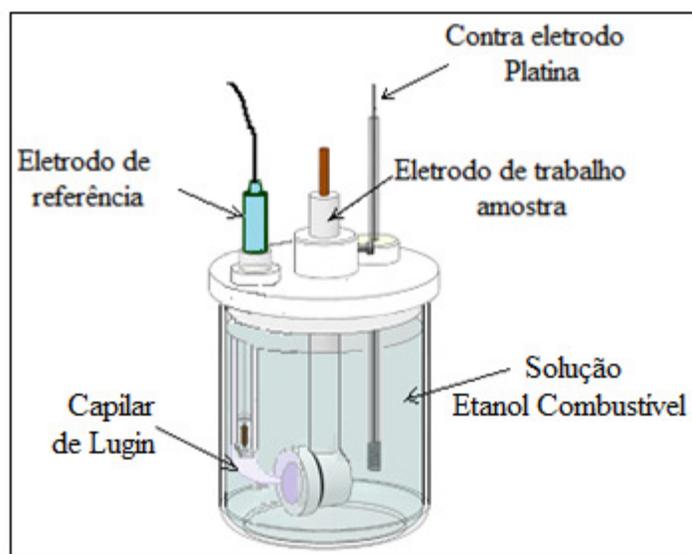


Figura 3.11: Ilustração da célula eletroquímica utilizada

A solução de etanol combustível é um meio de baixa condutividade e o efeito da queda ôhmica gera curvas de polarização com ausência de trechos lineares bem definidos o que dificulta ou mesmo impossibilita a aplicação direta do método de extrapolação da reta de Tafel para determinação da corrente de corrosão. As técnicas de compensação da queda ôhmica baseiam-se na correção do potencial aplicado, subtraindo-lhe a quantidade  $R\Delta I$ , que é a fração de potencial

correspondente à fração de corrente não considerada por causa da resistência. No entanto, para microeletrodos a compensação torna-se desnecessária (OLIVEIRA, 2011).

### 3.7. Análise química das soluções utilizadas no ensaio de imersão

#### 3.7.1. Análise de cromatografia de exclusão iônica

Esta técnica foi utilizada para determinar o conteúdo de ácido acético em soluções etanólicas após utilização no ensaio de imersão de corpos de prova destinados ao ensaio de perda de massa, tração e fadiga. Além disso, objetivou-se uma avaliação da ação química exercida pelo do ácido acético na reação de corrosão da liga de alumínio 7050 quando em contato com o etanol combustível. As medidas cromatográficas foram obtidas utilizando o sistema cromatográfico da Metrohm (Metrohm AG, Switzerland), que inclui, o 850 Professional IC munido de coluna para análise de ácidos orgânicos, Metrosep Organic Acid (250 x 7,8 mm), o injetor automático de amostra, o detector de condutividade e o software MagicNet.

As condições de análises foram; temperatura de 20°C, quantidade de amostra 20µL e como eluente foi utilizada uma solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mM. A partir de ácido acético Sigma (≥99,7%), cat N° 242853, foi preparada uma solução padrão de 1000 mg/L de ácido acético. Para a construção da curva de calibração foram preparadas soluções de concentração de 5, 10, 20, 30 e 50 mg/L de ácido acético, partindo da solução padrão e diluindo adequadamente com etanol (o mesmo utilizado nas diversas etapas do experimento). Utilizando o software MagicNet do aparelho IC, foram obtidos os cromatogramas dos diversos padrões e também das amostras, mostrando os valores de condutividade (µS/cm) *versus* tempo de retenção em minutos. Os cromatogramas obtidos mostraram que, nas condições de análise, o pico do ácido acético tinha um tempo de retenção de 15 min e 39 seg. A curva de calibração foi obtida de forma automática pelo uso do software MagicNet, ao graficar as áreas dos picos dos padrões, *versus* concentração dos padrões.

### 3.7.2. Análise de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Esta técnica foi utilizada para determinar qualitativamente a presença de alcóxidos em soluções etanólicas após utilização na imersão de corpos de prova destinados ao ensaio de perda de massa, tração e fadiga. Objetivou-se uma avaliação da ação química exercida pelo etanol combustível na reação de corrosão da liga de alumínio 7050. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se material gelatinoso coletado das soluções após ensaio de imersão e o preparo de pastilhas com uso do material gelatinoso disperso em KBr (1:10), sob atmosfera comum. O espectro foi resultado de 16 varreduras de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$  em espectrofotômetro FTIR Thermo Scientific Nicolet IR100.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização da composição química da liga e suas propriedades mecânicas

A composição química da liga em estudo foi feita utilizando técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X e um equipamento da marca Rigaku, modelo RIX 3100. A espectrometria de fluorescência de raios-X utiliza comprimentos de onda e intensidade das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária de elementos químicos para realização de análises qualitativa e quantitativa de materiais.

O resultado da análise química mostra o percentual de elementos encontrados na liga 7050, estando dentro da faixa esperada para a liga 7050 (SAE INTERNATIONAL STANDARDS, 2009), Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química da liga de alumínio 7050 obtida por espectrometria de fluorescência de raios-X (% peso)

Elemento	Al	Zr	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
Massa	84,3	0,14	0,1	0,1	2,8	0,01	1,94	0,06	8,7	-

Para os elementos Al, Fe, Zr e Si a análise apresentou um percentual aproximado do previsto (Tabela 3.1), para os elementos Mg, Zn, Cu, Cr, apesar dos respectivos percentuais estarem fora da faixa prevista, estas ficaram próximo do limite considerado para tais elementos o que não aconteceu para o elemento Mn que apresentou um percentual dez vezes menor que o limite considerado.

Os valores relativos às propriedades mecânicas obtidos do ensaio de tração do material em estudo, isento do ataque corrosivo, foram utilizados para confrontar com valores das propriedades mecânicas nominais da liga e servir como referência para comparações com os valores das

propriedades mecânicas obtidos de ensaios de tração de amostras, imersas no etanol combustível. A Figura 4.1 mostra curvas de tensão *versus* deformação de dois corpos de prova de liga de alumínio 7050 isentas do ataque corrosivo e os valores de propriedades estão contidos na Tabela 4.2.

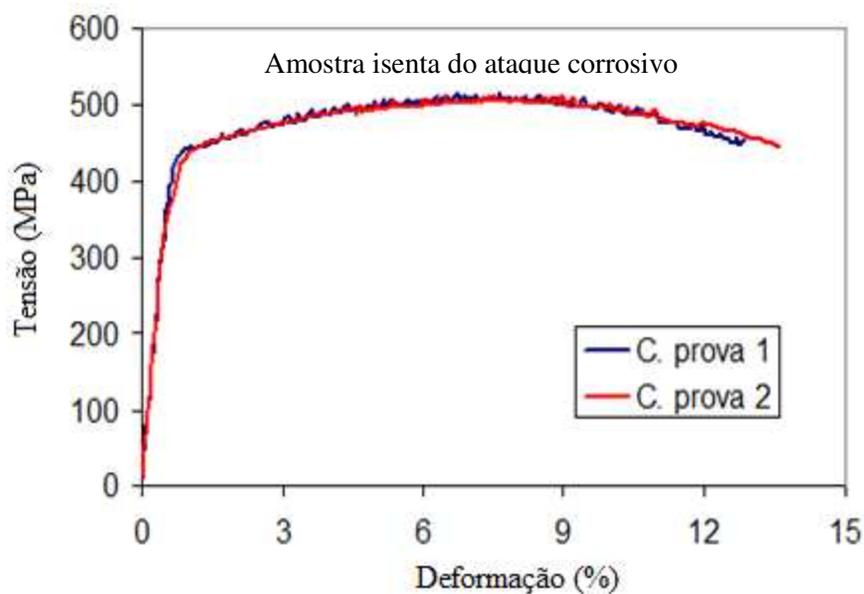


Figura 4.1: Curvas Tensão x Deformação para os corpos de prova 1 e 2 da amostra isenta do ataque corrosivo.

Tabela 4.2: Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração de duas amostras da liga de alumínio 7050, isentas do ataque corrosivo.

Corpo de Prova	Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento específico (%)	Estricção (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
<i>Cp-1</i>	518	436	453	13	31	76,10
<i>Cp-2</i>	517	426	444	14	30	76,19
<i>Média</i>	517,5	431	448,5	13,5	30,5	76,45

Como observado na Tabela 4.2, os resultados de valores de limite de resistência à tração, limite de escoamento e módulo de elasticidade, estão próximos dos valores nominais citados na Tabela 3.2.

#### 4.2. Ensaio de perda de massa

Com o objetivo de avaliar a evolução do processo corrosivo da liga de alumínio 7050 na presença do etanol combustível em condições diferenciadas, (sob tensão e sem tensão) foram feitos ensaio de imersão para obter perdas de massas gravimétricas. O ensaio durou 200 dias.

As perdas de massas por unidade de área, obtidas de amostras imersas em etanol combustível, não tensionadas, são mostradas na Tabela 1, anexo A e a Figura 4.2 mostra esta variação em função do tempo.

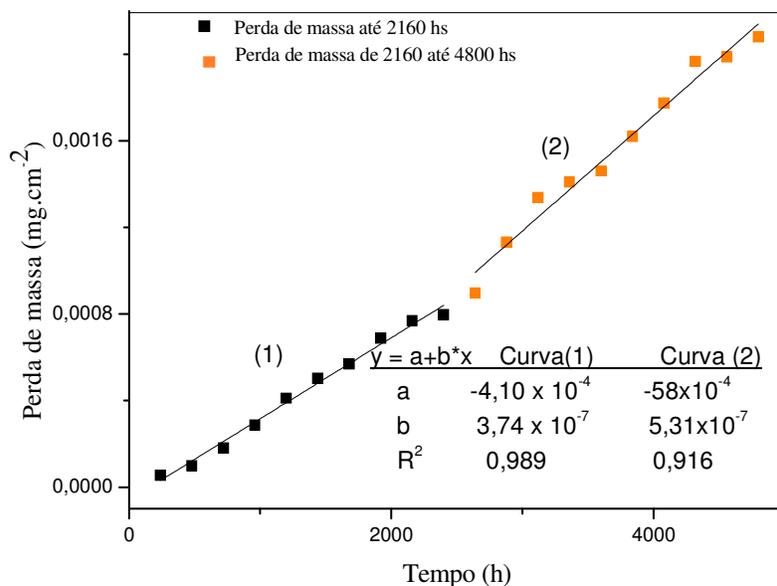


Figura 4.2: Perda de massa por unidade de área de amostra não tensionada.

As perdas de massas por unidade de área obtidas de amostras imersas em etanol combustível, sob tensão, são mostradas na Tabela 2, anexo A, e a Figura 4.3 mostra esta variação em função do tempo de imersão.

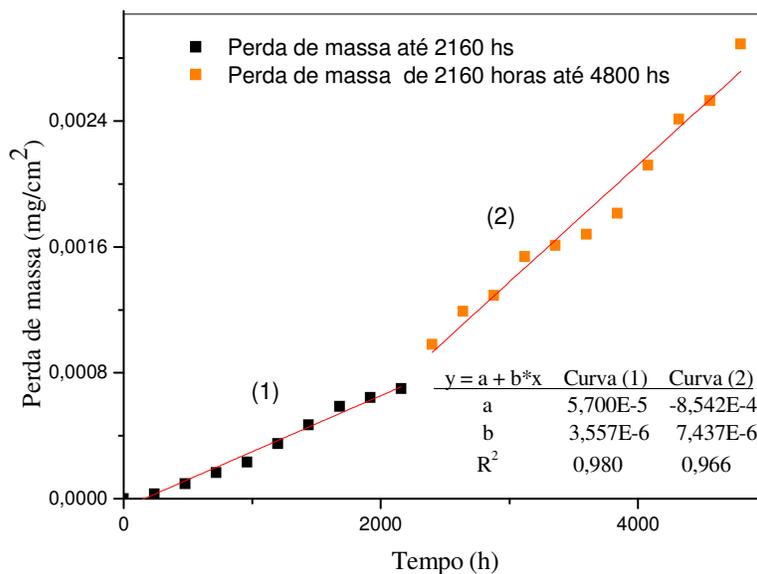


Figura 4.3: Perda de massa gravimétrica por unidade de área de amostras imersas até 4800 horas, em etanol combustível, sob tensão.

Nas Figuras 4.2, 4.3 e Tabelas 1 e 2, anexo A, pode-se observar que as perdas de massas sempre foram crescentes com o tempo de imersão. É observado que até 2160 horas de imersão, perdas de massas nas duas condições estabelecidas (sem tensão e com tensão) são praticamente iguais, supondo-se que neste período as velocidades de corrosão foram semelhantes.

O gráfico da Figura 4.3 mostra que a partir de 2160 horas a perda de massa para as amostras imersas sob tensão formam superiores as perdas de massas obtidas sem tensão, indicando que a partir deste tempo de imersão a velocidade de corrosão para amostras imersas sob tensão foi ligeiramente superior.

Tais observações podem justificar a ação corrosiva do meio alcoólico, que está diretamente associada à perda de massa das amostras nas duas condições; entretanto, nas amostras tensionadas a deterioração do material pode estar associada ao efeito de tensão aplicada e à ação do meio corrosivo. É evidente uma ação sinérgica da tensão e do meio corrosivo, que ocasiona maior perda de massa com o tempo de imersão.

A densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) nos ensaios de perda de massa pode ser determinada pela equação 3.2, com emprego dos valores da tangente do ângulo de inclinação das retas registradas nos gráficos nas Figuras 4.2 e 4.3.

A Tabela 4.3 mostra os valores de densidades de corrente de corrosão para ensaios de imersão, nas condições de perda de massa sem tensão e com tensão.

Tabela 4.3: Densidades de corrente de corrosão obtidas nos ensaios de perda de massa.

Ensaio de imersão	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Sem tensão até 2160 horas	0,000012
Sem tensão, a partir de 2160 horas	0,000014
Com tensão, até 2160 horas	0,000010
Com tensão, a partir de 2160 horas	0,000023

A densidade de corrente de corrosão é comumente usada como parâmetro de avaliação da cinética de reação de corrosão e é proporcional à taxa de corrosão do material naquele meio. Os valores de densidade de corrente de corrosão para o ensaio de perda de massa nas duas condições estabelecidas sem tensão e com tensão, representados na Tabela 4.3, sugerem cinéticas de reações praticamente iguais até 2160 horas de imersão.

A partir de 2160 horas é observada densidade de corrente mais elevada nas duas condições, fato que pode estar associado a uma cinética de reação diferenciada, mas sendo enfatizado maior taxa de corrosão para as amostras tensionadas confirmando a suposição do efeito sinérgico da ação do meio corrosivo e tensão aplicada na amostra. Nas duas condições a elevação da densidade

de corrosão pode estar associado a maior tendência à dissolução da camada passivada com o tempo de imersão e uma repassivação parcialmente inibida pela combinação dos efeitos de água (7,4%) e cloretos (1 mg/L) que podem contribuir para o rompimento da camada passivada expondo a liga ao ataque corrosivo.

#### 4.3. Caracterização do meio alcoólico após os ensaios de imersão (cromatografia e Infravermelho)

A análise cromatográfica por exclusão iônica permitiu determinar a concentração de ácido acético na solução padrão de etanol combustível preparada nas condições estabelecidas pela Portaria ANP 02/2002, antes do ensaio e nas soluções de etanol combustível após o ensaio de imersão. A Figura 4.4 mostra a curva de calibração obtida para ácido acético, a Figura 4.5 mostra cromatogramas obtidos na análise de cromatografia de exclusão iônica e a Tabela 4.4 mostra os valores de concentração em mg/L, do ácido acético remanescente na solução para cada amostra analisada.

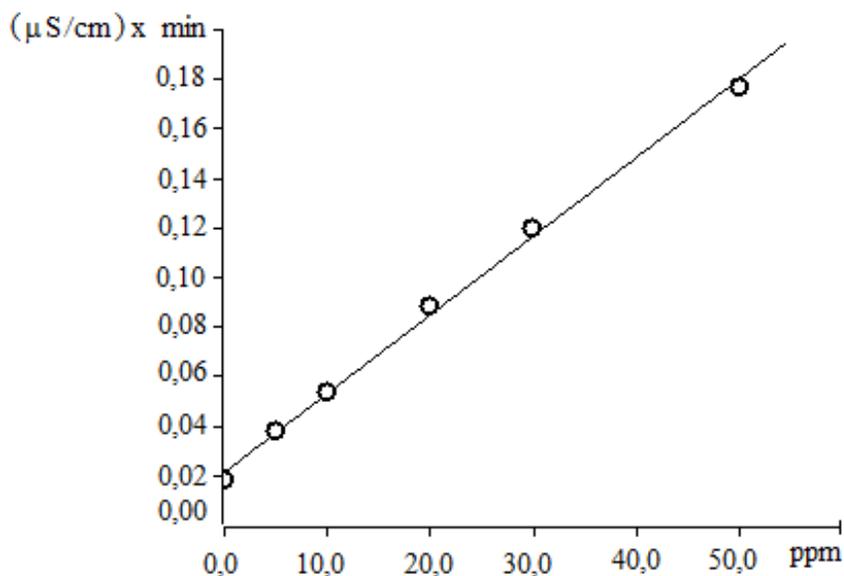


Figura 4.4: Curva de calibração para determinação de ácido acético, por cromatografia iônica.

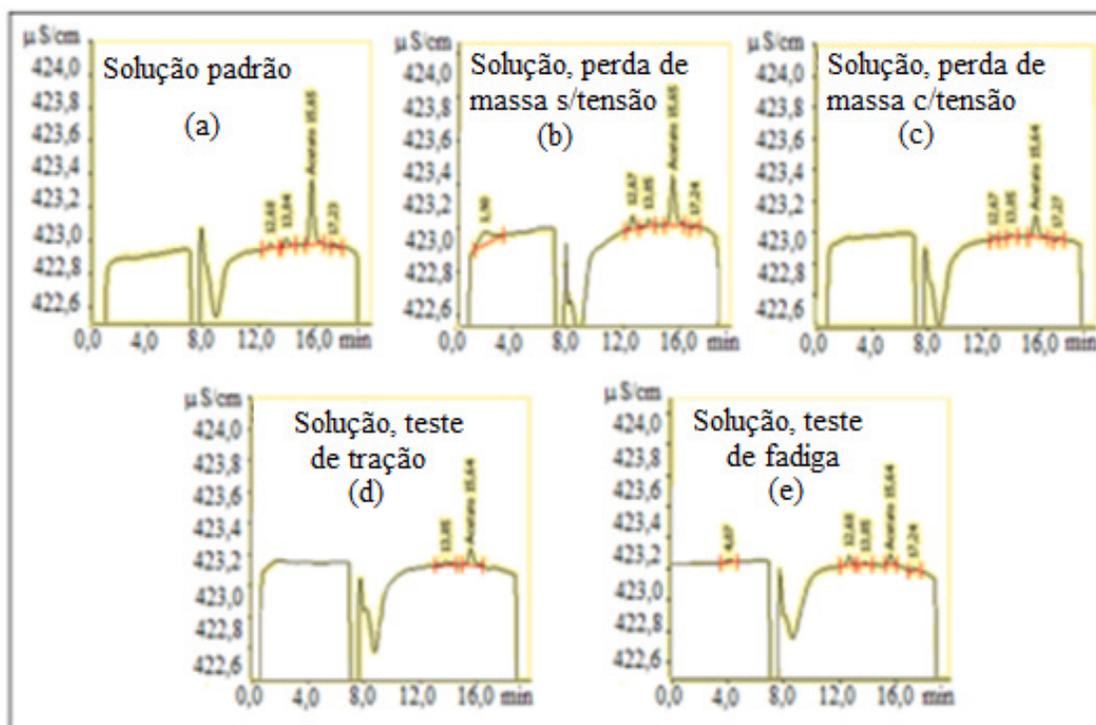


Figura 4.5: Cromatogramas obtidos da análise de cromatografia de exclusão iônica, da solução padrão (a) e de soluções utilizadas nos ensaios de imersão: sem tensão (b), com tensão (c), tração (d) e fadiga (e).

Tabela 4.4: Concentração em mg/L do ácido acético em etanol combustível, antes da imersão e após imersão, obtida na análise cromatográfica.

Solução alcoólica para testes de:	Ácido acético, (mg/L), antes da imersão	Ac. acético (mg/L), Após ensaio de imersão
Original	30	28,8
Perda de massa sem tensão	30	10,9
Perda de massa com tensão	30	10,0
Tração	30	6,5
Fadiga	30	0,9

A Tabela 4.4 mostra o valor da concentração de ácido acético na solução de etanol combustível utilizado nos testes de imersão e o valor da concentração do mesmo ácido, obtida por cromatografia de exclusão iônica na solução de etanol combustível, após o teste de imersão.

Verifica-se que a concentração de ácido acético obtida para a solução original (28,8 mg/L) foi compatível com a concentração estabelecida (30 mg/L). No entanto, observa-se que as concentrações deste ácido nas soluções, após teste de imersão, apresentam valores sempre abaixo da concentração inicial. Este fato comprova o papel efetivo deste ácido no processo de corrosão da liga de alumínio no etanol combustível.

Foi proposto que o ácido acético tem a capacidade de reagir com a liga de alumínio A384 produzindo acetato de alumínio e gás hidrogênio, quando este metal interage com a mistura de gasolina e álcool na proporção de 20%, de acordo com a equação (2.10) e que o ácido acético é uma substância importante na corrosão da liga de alumínio quando em contato com o etanol combustível (PARK, 2011).

As diferentes concentrações observadas nas soluções após o ensaio de imersão, podem estar relacionadas com as seguintes observações: As amostras para o ensaio de tração e fadiga apresentavam maior área de contato com o álcool e como consequência maior consumo deste ácido. Supõe-se ainda, que as diferenças de concentrações encontradas para o ácido acético nas soluções utilizadas no teste de imersão de amostras sem tensão e com tensão, esteja relacionada com a maior interação deste ácido com as amostras tensionadas, o que foi comprovado pela maior perda de massa.

É importante destacar, a suposição de que durante o teste de imersão houve produção de ácido acético, pela interação do álcool etílico com o oxigênio presente no sistema, equação 2.6. O consumo de ácido acético comprovado permite supor que o mesmo é importante na ação corrosiva do etanol combustível na liga de alumínio 7050, nas condições estabelecidas.

A espectroscopia na região do infravermelho permitiu observar bandas características de material gelatinoso coletado na solução de etanol combustível após teste de imersão. Os espectros foram obtidos com auxílio do uso de disco de KBr e foi resultado de 16 varreduras de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ , mas serão mostradas apenas região de 2000-500  $\text{cm}^{-1}$ , Figura 4.6. Bandas correspondentes a picos em 1043 e 1073  $\text{cm}^{-1}$  já foram atribuídas a ligação Al-O-C em espectros na região do infravermelho (GUERTIN et al., 1965).

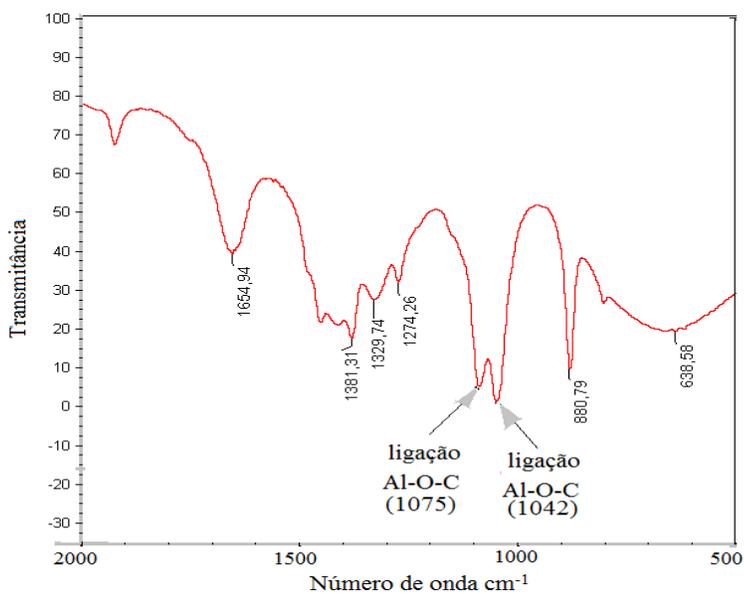


Figura 4.6: Espectro de FT-IR de uma amostra do gel coletada na solução de etanol combustível após teste de imersão.

As bandas observadas no espectro, em aproximadamente 1042 e 1075  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser características de alcóxidos, produzidos na corrosão de amostras da liga de alumínio 7050 no etanol combustível.

Os alcóxidos, isopropóxidos de alumínio e alumínio 2-pentóxidos já foram identificados na forma de gel por FT-IR, como produto da reação da liga de alumínio A384 com etanol combustível, quando amostras desta liga foram imersas na mistura etanol combustível + gasolina na proporção de 1:20 [YOO, et al., 2010].

Presume-se formação destes alcóxidos na interação da liga de alumínio 7050 com etanol combustível, considerando o fato de que houve formação de um gel (coloide) em torno da superfície da amostra. Este gel é parcialmente solúvel no meio alcoólico e como consequência não protege o metal que é atacado continuamente confirmando o processo de corrosão e a provável condição para formação de pites e corrosão acentuada.

#### 4.4. Ensaio potenciodinâmico e curvas de polarização

O ensaio potenciodinâmico realizado com amostra da liga em estudo na forma de microeletrodo de diâmetros de 100  $\mu\text{m}$ , em etanol combustível, visou determinar o comportamento eletroquímico da liga de alumínio 7050, no álcool etílico combustível hidratado, utilizando a condição de processo acelerado.

A tendência de um metal à passivação ou à oxidação no meio corrosivo está associada ao comportamento eletroquímico deste material. Utilizando técnica de polarização anódica e catódica, é possível verificar tendências à corrosão de um metal, pela construção de curvas de potencial em função da corrente.

Os resultados obtidos dos ensaios potenciodinâmicos, consideram a dependência da resistência de polarização e constante de Tafel. A polarização potenciodinâmica foi realizada com varredura de potencial na faixa de -2 V a + 2 V. As Figuras 4.7 e 4.8, mostram curvas de voltametria linear de E vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{ClO}_4^-/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Volts) *versus*  $i$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) e de E (Volts) *versus*  $\log i$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ), obtidas da amostra na função de micro eletrodo com diâmetro de 100  $\mu\text{m}$ .

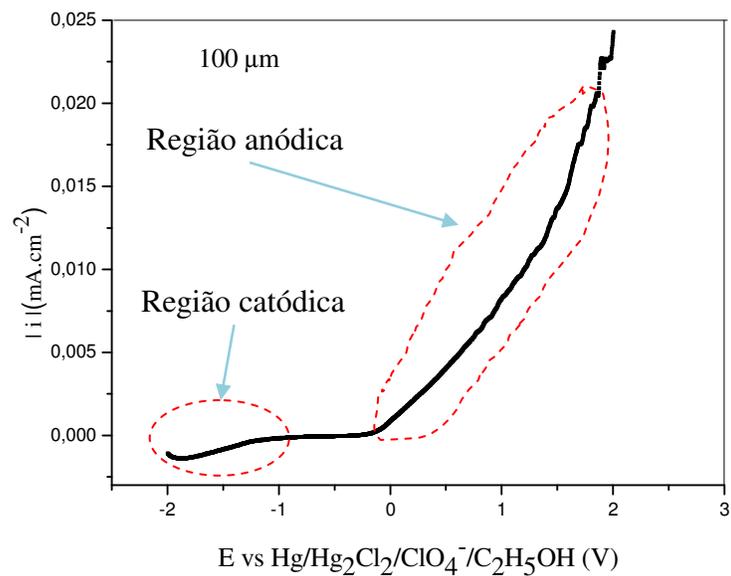


Figura 4.7: Curva de voltametria linear, E (volt) versus  $\log i_i (\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$ .

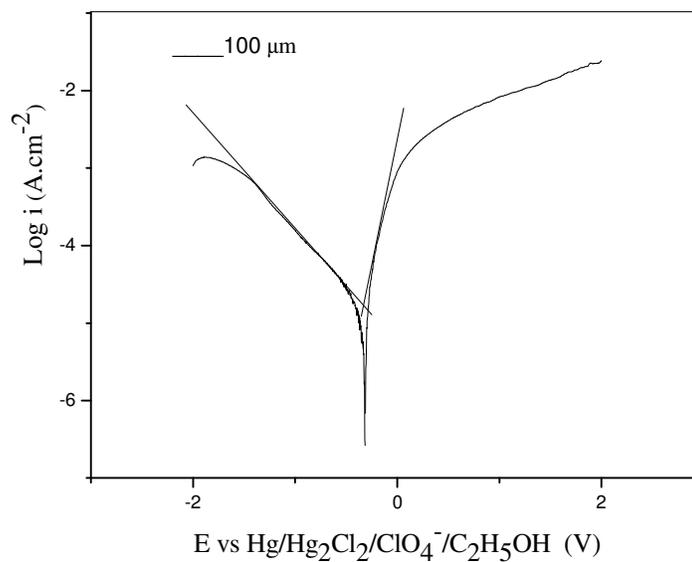


Figura 4.8: Curva de voltametria linear, E (volts) versus  $\log i (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$  obtidas com um arranjo de microeletrodos de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Com relação às curvas de polarização potenciodinâmicas da liga 7050 em etanol combustível, obtidas da amostra na forma de microeletrodo com diâmetro de 100  $\mu\text{m}$ , Figuras 4.7 e 4.8, é coerente destacar que pelo fato do meio ser naturalmente aerado, as curvas registradas a partir de um potencial de -2 V até +2 volts mostram uma região catódica onde ocorre redução do oxigênio e água, e após o potencial de corrosão, uma região anódica com corrente de dissolução dos componentes menos nobres da matriz.

O gráfico da Figura 4.8, mostra o ajuste linear da curva de polarização catódica e anódica e com a minimização da queda ôhmica, foi possível obter extensos trechos lineares das curvas de Tafel, melhorando a confiabilidade na medida de corrente de corrosão que permitiu determinar taxas de corrosão e potenciais de corrosão que estão registrados na Tabela 4.5.

A tabela 4.5 mostra o valor do potencial de corrosão e a densidade de corrosão.

Tabela 4.5: Densidades de correntes e potenciais de corrosão calculadas na região de Tafel.

Diâmetro do microeletrodo( $\mu\text{m}$ )	Potencial de corrosão (V)	Densidade de corrente de corrosão ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
100	- 0,320	0,000015

Com relação às características de alumínio 7050, acredita-se que o oxigênio é reduzido preferencialmente nos defeitos do filme onde a sobretensão para esta reação é menor. Os defeitos podem ser cristalinos ou também podem apresentar descontinuidades originadas durante o crescimento do filme topograficamente irregular sobre o substrato.

Supõe-se que a liga de alumínio 7050 tenha passivação inibida e sua heterogeneidade superficial deva contribuir para maior área catódica ou mais eficiente para redução do oxigênio. As cavidades existentes no substrato ou formadas pela ação do íon cloreto, capazes de estagnar o eletrólito se mantêm ativas pela formação de micropilhas por oxigenação diferencial, causando a corrosão localizada. A ação conjunta de todas as micropilhas provoca a dissolução ativa observada na região anódica das curvas.

## 4.2. Ensaio de imersão

### 4.2.1. Potencial em circuito aberto *versus* tempo de imersão obtidos a longo prazo

Valores de potencial em circuito aberto foram medidos em função do tempo de imersão de uma amostra da liga de alumínio 7050 até 82 horas. O corpo de prova foi imerso em solução de etanol combustível na função de eletrodo de trabalho, isento de tensão e o potencial foi medido usando um eletrodo de referência de calomelano saturado. Na Figura 4.9 está representado o gráfico que mostra os valores de potenciais até 82 horas de imersão.

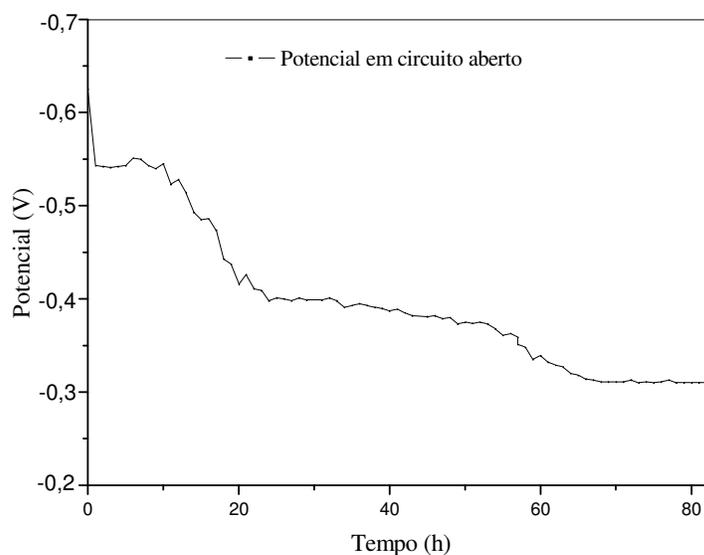


Figura 4.9: Variação do potencial em circuito aberto, até 82 horas de imersão.

Os potenciais medidos em circuito aberto contribuem para avaliar o comportamento da liga de alumínio 7050 no meio utilizado nos testes de imersão, e depende das propriedades termodinâmicas e cinéticas da reação química ou eletroquímica ocorrida entre o substrato da liga e o meio corrosivo. No etanol combustível com o corpo de prova não tensionado, o potencial em circuito aberto na condição não acelerada, logo após a imersão foi 0,625 V, reduzindo-se

rapidamente para valores menores estabilizando-se após 68 horas de imersão em aproximadamente -0,320 V.

A queda brusca do potencial logo após a imersão pode está associada à tendência de dissolução inicial do filme passivo. A repassivação é parcialmente inibida e conseqüentemente o potencial não tende a estabilizar-se diminuindo com o tempo de imersão. As oscilações nas medidas foram frequentes e podem ser atribuídas a pites que acompanham a formação do filme provocando a descontinuidade do mesmo.

A aparente estabilização do potencial pode estar associada com a razão de áreas cobertas e descobertas pelo filme passivo. A combinação dos efeitos da água (7,4%) e cloretos (1 mg/L ) podem contribuir para o rompimento da camada passivada expondo a liga ao ataque. A recuperação da camada passiva pode estar associada com a estabilização do potencial, agora em níveis muito baixo, havendo neste momento um equilíbrio dinâmico entre a quebra e o crescimento da camada passivada da amostra utilizada como eletrodo de trabalho.

É importante destacar que o potencial em circuito aberto na condição não acelerada estabilizou-se em aproximadamente - 0,300 V, e o potencial de corrosão obtido nos ensaios eletroquímicos no processo acelerado apresentou média de aproximadamente - 0,320 V, havendo neste caso, uma coerência de valores de potenciais de corrosão obtidos para a amostra da liga em estudo.

#### 4.3. Ensaios de tração após imersão em etanol combustível

Os resultados do ensaio de tração permitiram elaboração de diagrama tensão-deformação da amostra isenta do ataque corrosivo e de vinte amostras com determinado tempo de imersão. A Figura 4.10, mostra gráficos obtidos a partir de resultados obtidos do ensaio de 5 amostras com tempo de imersão, 0, 1680, 3360, 5040 e 6.720 horas, respectivamente. A Tabela 3, anexo A, mostra valores das propriedades mecânicas específicas da amostra sem o ataque corrosivo e de 20

amostras após imersão no etanol combustível, até 6720 horas de imersão, que permite uma avaliação comparativa do comportamento mecânico, no que diz respeito ao limite de resistência à tração, limite de escoamento, módulo de elasticidade e deformação específica do material em estudo, após exposição ao etanol combustível com até 6.720 horas de imersão.

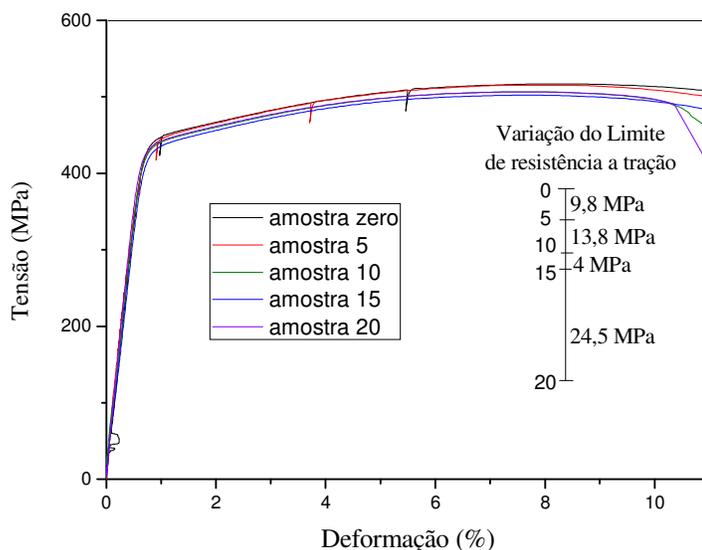


Figura 4.10: Tensão em função da deformação das amostras com tempo de imersão 0, 1680, 3360, 5040 e 6.720 horas em etanol combustível.

Na sequência, as Figuras 4.11, 4.12, 4.13, e 4.14, mostram variação de propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração em função do tempo de imersão.

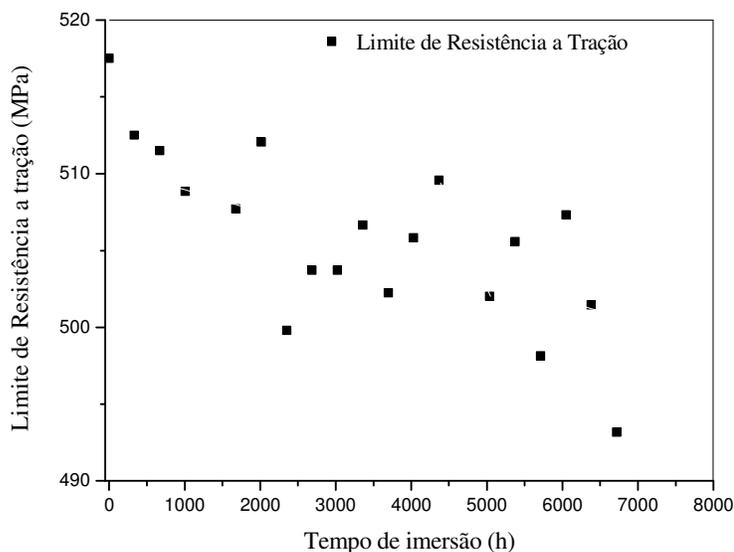


Figura 4.11: Variação do limite de resistência à tração *versus* tempo, de amostras de liga de alumínio 7050, obtida após a imersão em etanol combustível, até 6.720 horas.

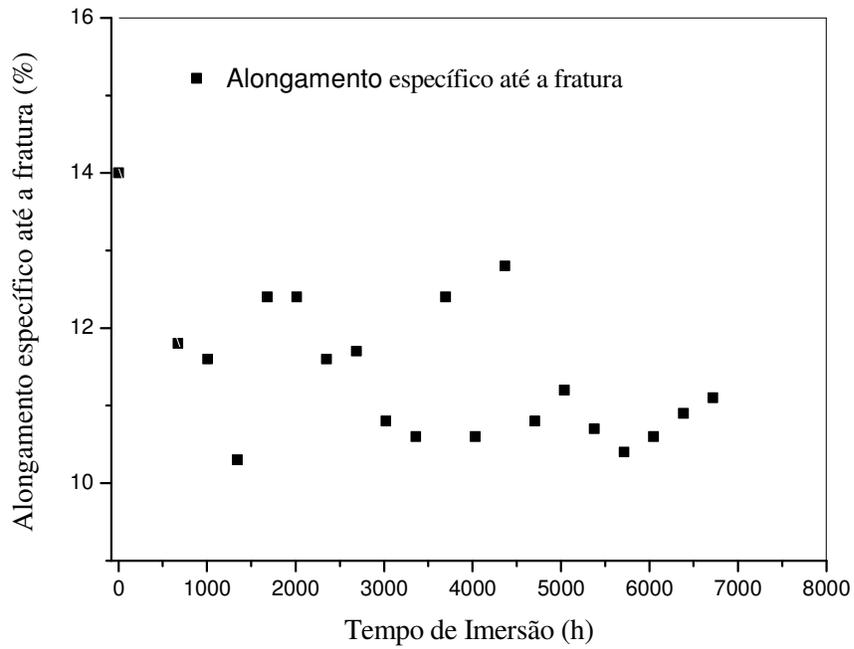


Figura 4.12: Alongamento específico até a fratura de amostras de liga de alumínio 7050 obtida após a imersão em etanol combustível, até 6.720 horas.

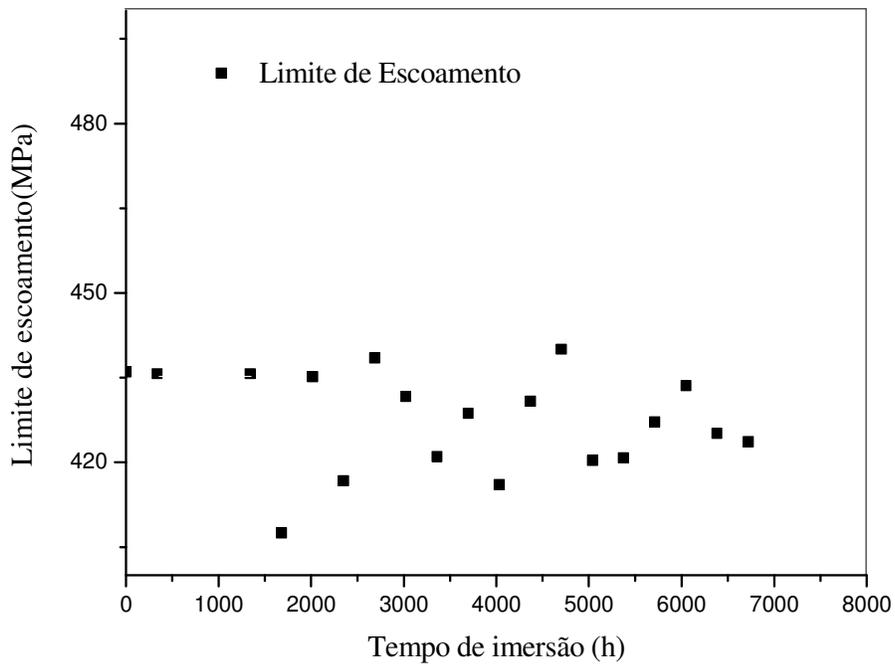


Figura 4.13: Variação do limite de escoamento de amostras de liga de alumínio 7050, obtida após a imersão em etanol combustível.

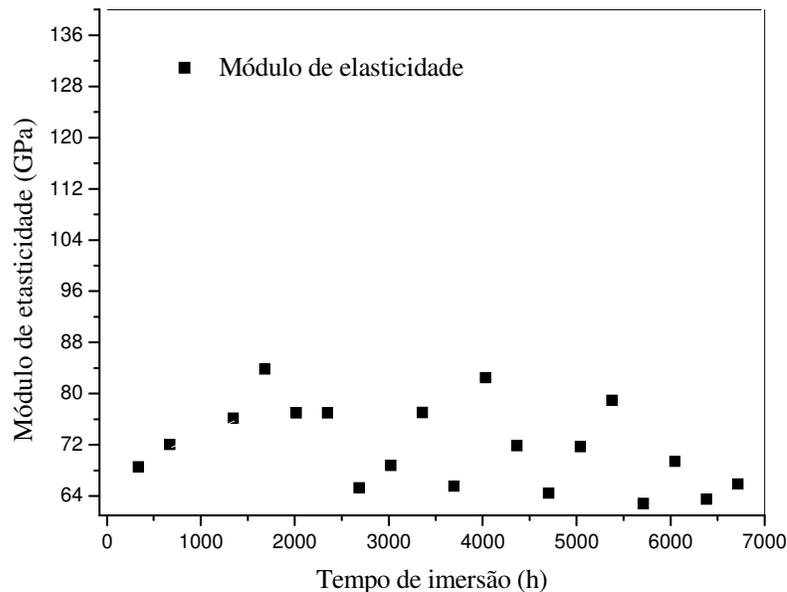


Figura 4.14: Módulo de Elasticidade de amostras de liga de alumínio 7050, obtido após a imersão em etanol combustível, até 6720 horas.

Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente e serviram como dados comparativos para avaliar o comportamento da liga quando imersa em etanol combustível.

É importante salientar que os corpos de prova não foram submetidos aos efeitos da tração na presença do meio corrosivo (etanol combustível). As propriedades mecânicas foram usadas como ferramenta para auxiliar na avaliação do efeito temporal do meio corrosivo nas amostras.

Observando as variações de valores de propriedades nas Figuras 4.11 a 4.14 e na Tabela 3, anexo A, fica evidenciada pequenas variações do limite de resistência à tração, limite de escoamento, alongamento específico e módulo de elasticidade. Embora ambientes corrosivos sejam atuantes quando determinado metal é submetido à longa exposição, e que os efeitos de tais ambientes possam afetar diretamente suas propriedades mecânicas, tornado-os mais susceptíveis a falhas quando ocorre solicitação de tensões, supõe-se inicialmente que nas condições estabelecidas

para a exposição do material em estudo ao meio alcoólico as variações obtidas não sejam significativas para justificar a influência do processo de corrosão na magnitude das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração.

Tais variações podem estar associadas a eventos aleatórios no momento do ensaio. Entretanto, é importante observar que os pontos obtidos nos gráficos das Figuras 4.11 a 4.14 mostram uma tendência de queda dos valores das propriedades citadas, o que faz supor que um estudo com maior número de amostras submetidas a maior tempo de exposição no etanol combustível, possa dar resultados mais consistentes para a avaliação da influência do processo de corrosão nas propriedades mecânicas estabelecidas pelo ensaio de tração do material em estudo.

#### 4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Superfícies de amostras corroídas em etanol combustível, visíveis nas Figuras, 4.15 a 4.19, correspondentes aos tempos de imersão de 240, 1200, 2400, 3600, 4800 horas respectivamente são mostradas na sequência.

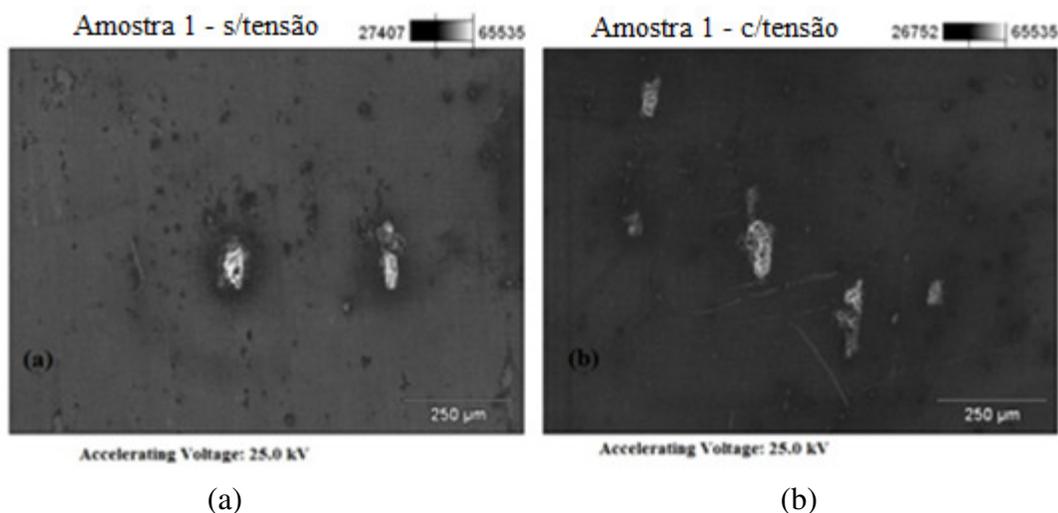
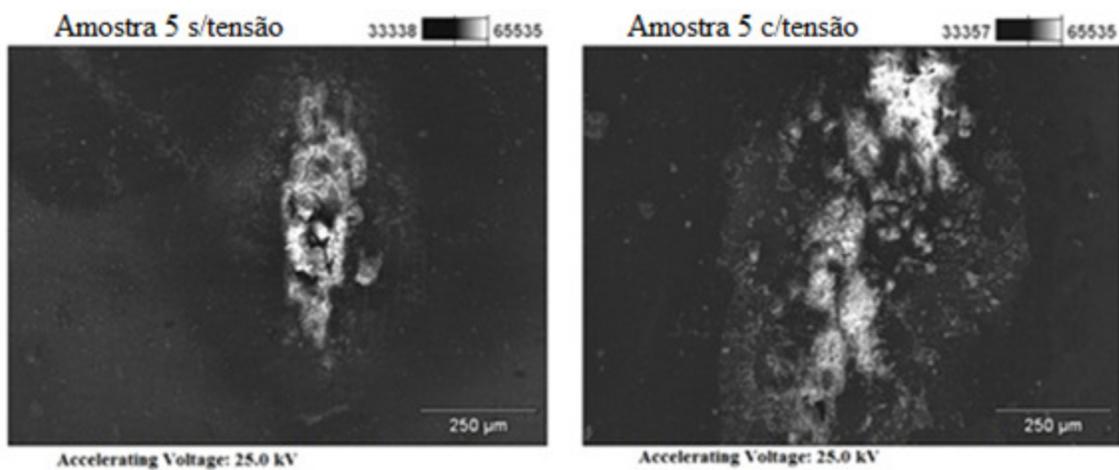


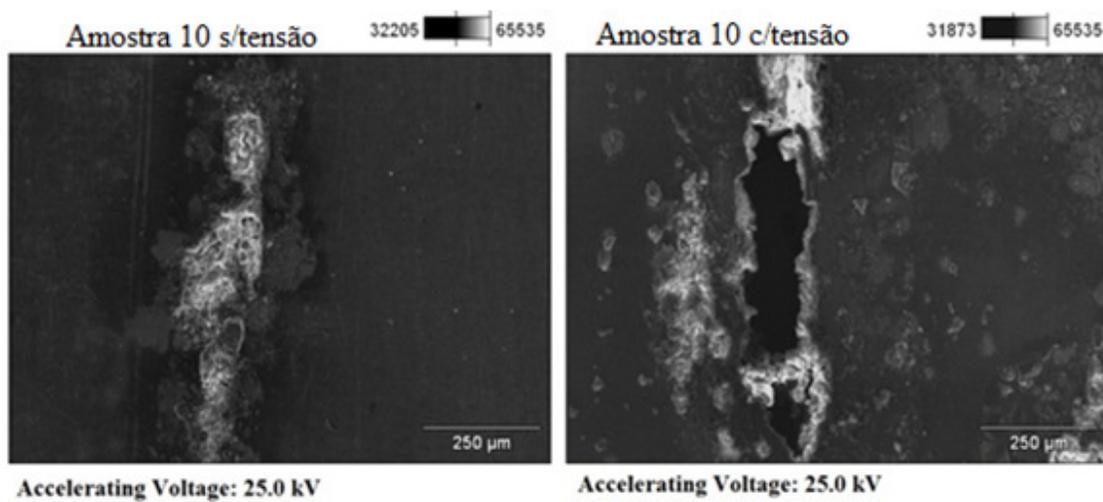
Figura 4.15: Micrografia obtida por MEV da superfície de amostra de liga de alumínio 7050, (a) imersa sem tensão e (b) imersa com tensão, após 240 h de imersão.



(a)

(b)

Figura 4.16: Micrografia obtida por MEV da superfície de amostra de liga de alumínio 7050, (a) imersa sem tensão e (b) imersa com tensão, após 1200 h de imersão.



(a)

(b)

Figura 4.17: Micrografia obtida por MEV da superfície de amostra de liga de alumínio 7050, (a) imersa sem tensão e (b) imersa com tensão, após 2400 h de imersão.

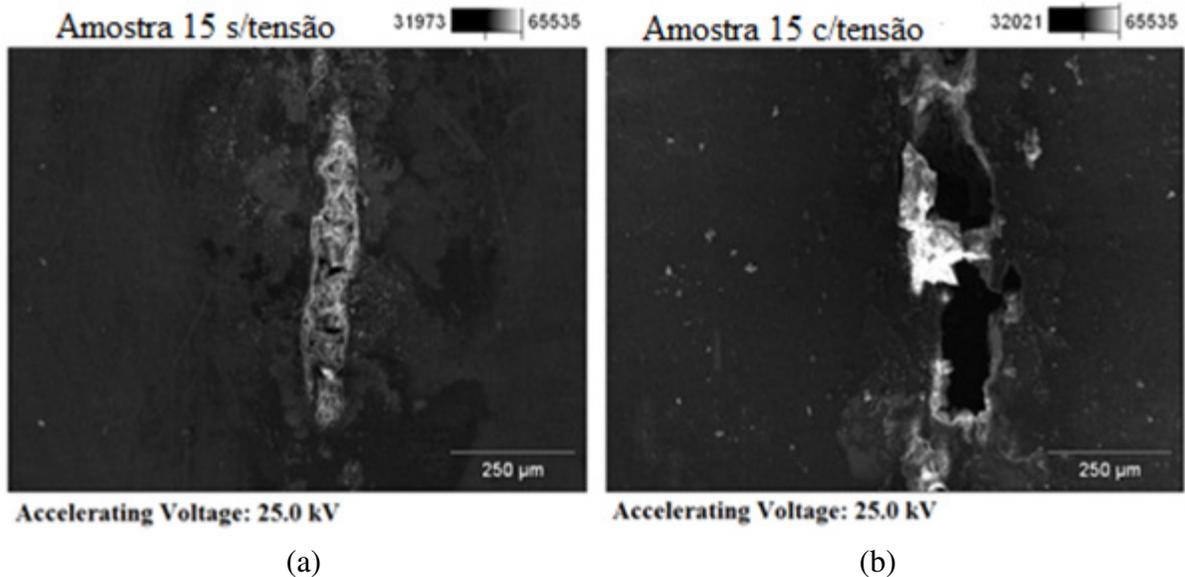


Figura 4.18: Micrografia obtida por MEV da superfície de amostra de liga de alumínio 7050, (a) imersa sem tensão e (b) imersa com tensão, após 3600 h de imersão.

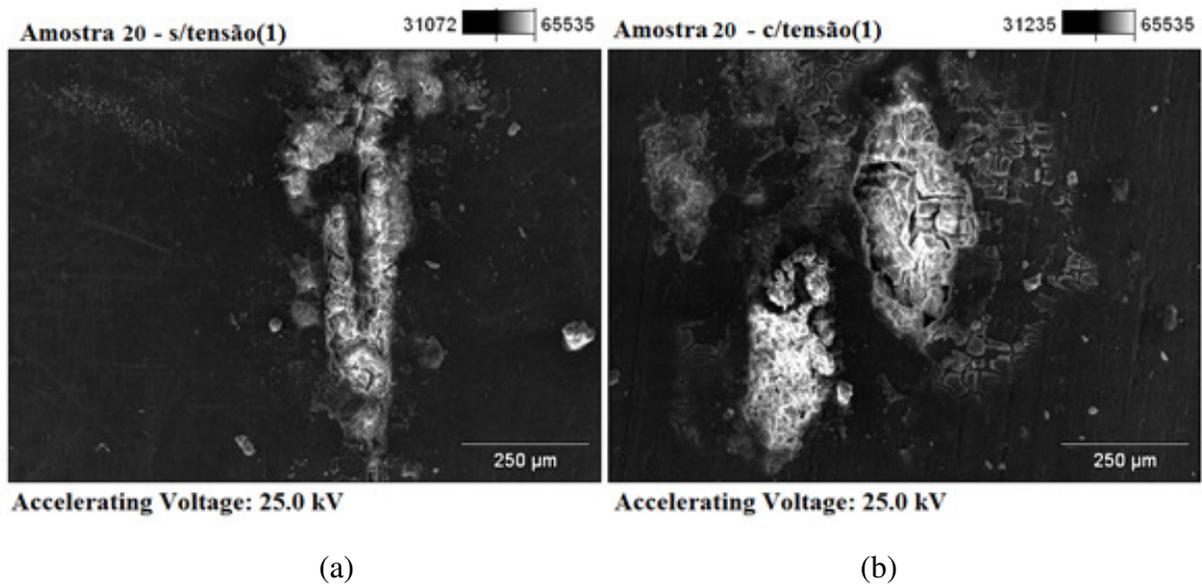


Figura 4.19: Micrografia obtida por MEV da superfície de amostra de liga de alumínio 7050, (a) imersa sem tensão e (b) imersa com tensão, após 4800 h de imersão.

Observando imagem da Figura 4.15 obtida das amostras, não tencionadas e tencionadas nas primeiras 240 horas de imersão, percebe-se claramente sinais da ação corrosiva do meio, evidenciado por pites e depósitos de materiais (produto da corrosão) sobre a superfície da amostra.

Nas Figuras 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19 correspondentes aos tempos de imersão 1200, 2400, 3600 e 4800 horas respectivamente é observado a evolução do processo através de imagens de áreas corroídas progressivas. É importante destacar que existem sinais evidentes (extensão de áreas corroídas) de que nas amostras imersas com tensão o processo parece ser mais intenso.

É certo que alguns materiais são suscetíveis ao aumento da taxa de corrosão quando uma tensão é aplicada. A maioria das ligas são susceptíveis à corrosão sob tensão em ambientes específicos, especialmente em níveis de tensão moderado com a presença de cloreto (SHIGLEY, 2005). Neste caso deve-se considerar a provável ação combinada da tensão e da ação do meio corrosivo, que pode ser justificado pela taxa de corrosão diferenciada obtida nos ensaios de perda de massa, que mostram valores  $0,000014$  e  $0,000023$  mA/cm<sup>2</sup> para amostras não tensionadas e tensionadas respectivamente.

Estabelecer critérios de avaliação da corrosão por pites às vezes é dificultado pelo fato de que muitos pites após sua nucleação se propagam evoluindo para corrosão generalizada comprometendo o sistema. Ressalte-se que os resultados obtidos na microscopia eletrônica de varredura, não permitiram determinar a densidade de pite, em razão de extensa e rápida propagação do processo corrosivo como consequência da coalescência de pites.

Com relação aos produtos de corrosão, a Figuras 4.20 mostra regiões em destaque da área corroída obtida por MEV de uma amostra com 1200 horas de imersão e os espectros obtidos por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), respectivamente. A Tabela 4.6 mostra o percentual dos principais elementos identificados nos respectivos espectros.

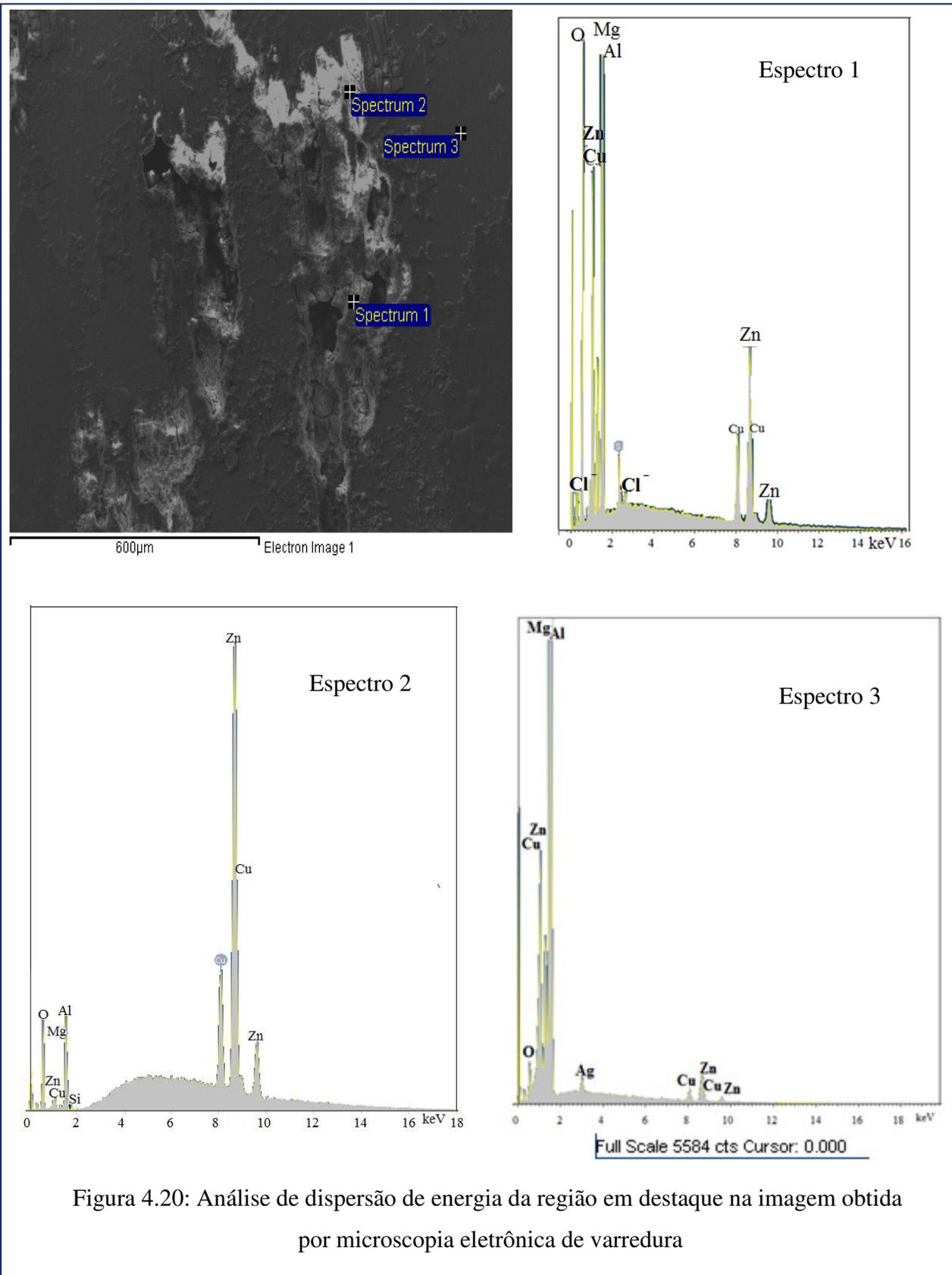


Figura 4.20: Análise de dispersão de energia da região em destaque na imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura

Tabela 4.6: Composição química dos elementos identificados nos espectros (EDS) da região em destaque na amostra de alumínio 7050 com tempo de imersão 1200 h.

Espectro	Elementos (% m/m)					
	O	Mg	Al	Cl	Cu	Zn
(1)	33,47	5,11	17,68	0,31	11,64	30,48
(2)	5,06	0,28	3,56	-	15,79	75,25
(3)	3,49	2,42	84,45	-	1,78	6,58

O espectro relativo à região identificada como (espectrum 1) em destaque na Figura 4.21 mostra maior percentual de Al e O, Tabela 4.6, presumindo-se inicialmente tratar-se de região passivada na forma de óxidos e presença de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , produto formado pela hidrólise dos alcóxidos de alumínio, que deposita-se em torno da área do pite e que apresenta cor esbranquiçada. Também é observado presença de cloreto que pode está relacionado com formação de  $\text{AlCl}_3$  proveniente do ataque do eletrólito ao substrato.

No espectro relativo à região identificada como (espectrum 2) destacada na Figura 4.21 (b) é observado redução do percentual de Al e O, (Tabela 4.6) supondo-se que nesta região a camada passivada encontra-se reduzida estando o substrato mais vulnerável a ação do meio e a cor mais esbranquiçada deve estar associada a presença de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  produto formado pela hidrólise de produtos (alcóxidos) formados na oxidação do alumínio. O espectro da região (espectrum 3), mostra baixo percentual de oxigênio, que corresponde região passivada e ausência do subproduto de corrosão  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Com relação aos outros elementos é conhecido que a microestrutura típica para a liga de alumínio 7050 é constituída por matriz de alumínio e dispersão de precipitados contendo principalmente Zn, Mg o que justifica o registro destes elementos nas regiões destacadas.

#### 4.5. Ensaio de Fadiga

Os resultados obtidos no ensaio de fadiga foram utilizados para elaboração de gráficos e Tabelas, tendo como objetivo fazer uma avaliação de possíveis influências da ação corrosiva do etanol combustível na resistência à fadiga da liga de alumínio 7050.

A Tabela 4, anexo A<sub>4</sub>, mostra os números de ciclos até a falha do conjunto de corpos de prova de cada amostra retirada a cada 336 horas de imersão.

É importante destacar que os corpos de prova para este tipo de ensaio foram imersos no meio corrosivo, livres de tensão, e quando coletados eram lavados com água destilada e acetona e logo depois submetidos ao teste, não caracterizando assim um ensaio com ação conjunta de corrosão e fadiga.

A Tabela 4.7 mostra os resultados relativos ao número de ciclos obtidos até a falha para cada corpo de prova da amostra referência (sem interação com o meio corrosivo), grau médio (GM) relativo ao número de amostras conforme Tabela 3.5 e a relação  $\ln \left[ \ln \frac{1}{1-GM} \right]$  para elaboração do gráfico de  $\ln N$  versus  $\ln \left[ \ln \frac{1}{1-GM_i} \right]$ . A Figura 4.21 mostra o gráfico elaborado com os dados obtidos do ensaio de fadiga da amostra referência utilizando a função e distribuição de probabilidade e os respectivos parâmetros de Weibull.

Tabela 4.7: Resultados obtidos do ensaio de fadiga das amostras de referência.

Cp	(N)	ln (N)	Grau Médio (GM)	$\ln \left[ \ln \frac{1}{(1-GM)} \right]$
1	126660	11,74879	12□945	-1,975946165
2	154800	11,94989	31,381	-0,976569746
3	289000	12,57418	50	-0,366512921
4	356900	12,78521	68,619	0,147529584
5	676400	13,42454	87,055	0,715133976

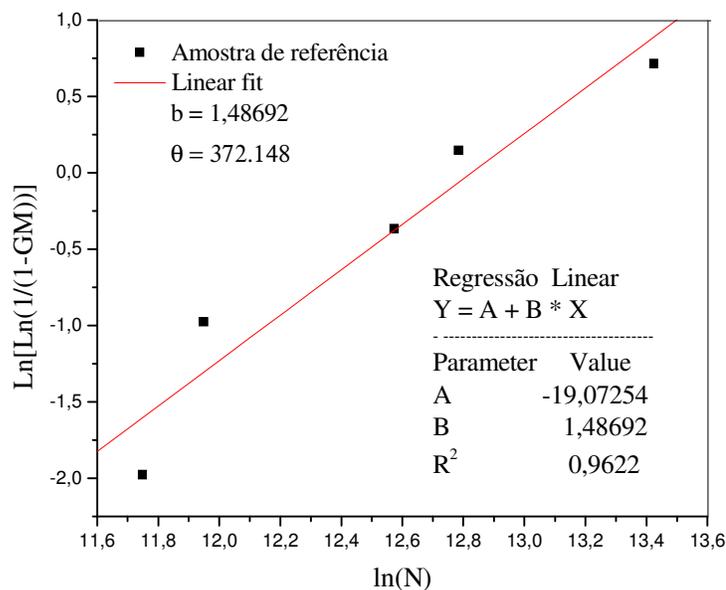


Figura 4.21: Gráfico representativo do ensaio de cinco corpos de prova sem interação com o meio corrosivo (amostra de referência).

Da Figura 4.21, os parâmetros A e B permitem a utilização da equação 3.8 para determinar a durabilidade característica  $\theta$ , para o conjunto de cinco corpos de prova que não tiveram interação com o meio corrosivo.

Tratamento semelhante foi feito para cada amostra (conjunto de 5 corpos de prova) analisadas após interação com o meio alcoólico, e as Figuras de 1 a 19, Anexo A, na sequência crescente do tempo de imersão, mostram gráficos representativos dos ensaios de fadiga realizados.

A Figura 4.22 mostra a variação da durabilidade característica ( $\theta$ ) de amostras de liga de alumínio 7050 com o tempo de imersão, até 6.720 horas.

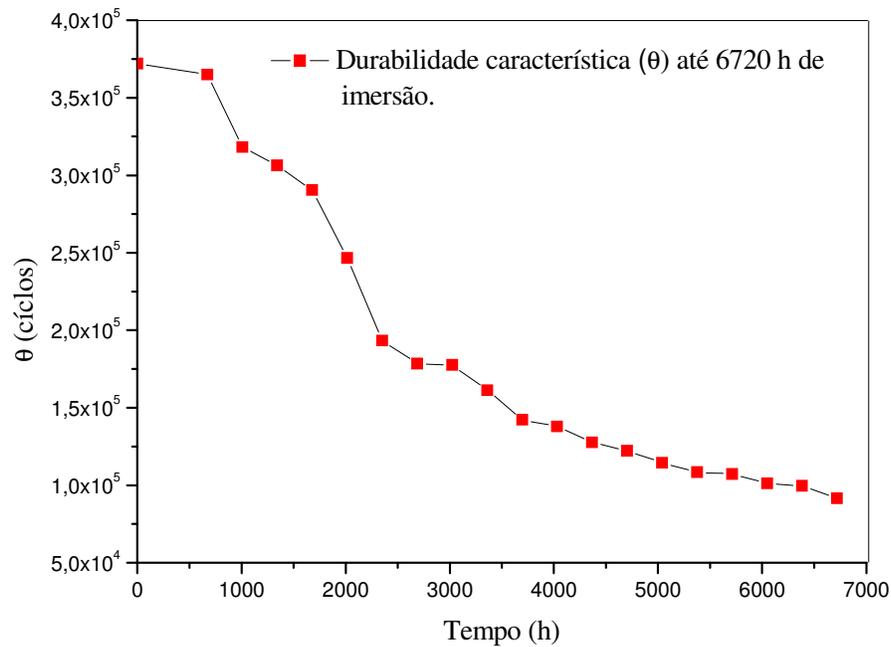


Figura 4.22: Variação da durabilidade característica ( $\theta$ ) com o tempo de imersão em etanol combustível.

Na Figura 4.22, o parâmetro ( $\theta$ ) serviu como referencia para avaliação do efeito da ação corrosiva do etanol combustível na resistência à fadiga da liga 7050. Foi constatado redução gradativa de ( $\theta$ ) com o tempo de imersão. A amostra nova apresentou ( $\theta$ ) equivalente a 372.148 ciclos, enquanto a amostra após 280 dias de imersão apresentou ( $\theta$ ) equivalente a 91.417 ciclos.

Supõe-se que a ação do ambiente corrosivo (etanol combustível) na resistência à fadiga do material, esteja relacionada com a nucleação de pites na superfície da amostra e em particular com maior influência, na região submetida à maior tensão no momento do ensaio, facilitando a

nucleação prematura de trincas mesmo em regiões mais afastadas da área de maior concentração de tensão contribuindo com a diminuição da resistência à fadiga.

Outro dado que reforça esta suposição, é a micrografia obtida por MEV da superfície de amostras imersas por um período de 240 horas que mostra claramente a evolução do processo de corrosão com a nucleação de pites.

É coerente afirmar que a nucleação de trincas seja principalmente consequência de uma combinação de processos distintos, puramente eletroquímicos durante o processo de imersão e mecânicos no momento do ensaio.

Para as condições estabelecidas, há evidências de que o efeito da ação corrosiva do meio utilizado reduziu a vida em fadiga do material estudado.

## 5. CONCLUSÕES

Para a liga 7050 na condição T73651, nas condições trabalhadas verificou-se que:

- 1) As perdas de massas de amostras da liga de alumínio 7050 nas condições tensionadas e não tensionadas e a taxa de corrosão foram crescentes com o tempo de imersão. Até 2160 horas, as taxas de corrosão para as duas condições foram semelhantes com densidade de corrente de corrosão de aproximadamente  $0,00014 \text{ mA/cm}^2$  e a partir deste tempo foi observada maior taxa de corrosão para amostras tensionadas,  $0,000023 \text{ mA/cm}^2$ . O ensaio de polarização eletroquímica usando microeletrodo de  $100 \text{ }\mu\text{m}$  resultou em um valor de densidade de corrente de corrosão de  $0,000015 \text{ mA/cm}^2$  o que corrobora com os valores encontrados no ensaio de perda de massa.
- 2) Ficou evidente a formação de pites já nas primeiras 240 horas de imersão, rápida propagação e evolução de áreas corroídas, com destaque mais acentuado para amostras imersas sob tensão.
- 3) A partir dos resultados de ensaios de fadiga foi possível observar claramente a redução da resistência à fadiga do material em estudo nas condições estabelecidas. Isto pode ser explicado pela ação do meio corrosivo contribuindo para a nucleação de pites que agem como concentradores de tensão e pode ter sido fator decisivo para a nucleação prematura de trincas, mesmo em locais pouco prováveis, ou seja, fora da região de maior tensão. Portanto o efeito corrosivo do etanol combustível reduz consideravelmente a resistência à fadiga da liga de alumínio 7050.
- 4) Resultados obtidos nos ensaios de tração, levando em consideração o tempo de imersão em etanol combustível crescente e periódico, nas condições estabelecidas para este trabalho, não evidenciaram variações consistentes e, por conseguinte, não influencia do efeito corrosivo no limite de resistência à tração, no limite de escoamento, no alongamento específico até a fratura e no módulo de elasticidade. Eventuais variações constatadas podem ter sido produto de eventos aleatórios que ocorrem no momento do ensaio. Entretanto, foi observada leve tendência para redução de tais propriedades visto que o limite de resistência à tração, limite de escoamento,

alongamento específico até a fratura e módulo de elasticidade apresentaram variações em 6720 horas de imersão de 14%; 2,9%; 20,3% e 13,8 %, respectivamente.

5) A partir da análise geral dos dados obtidos nos ensaios de perda de massa, tração com taxa de deformação lenta, micrografia, eletroquímico e fadiga, verificou-se que a liga de alumínio 7050 é susceptível ao processo de corrosão em etanol combustível. Os resultados mostram claramente a incompatibilidade desta liga com este tipo de combustível, portanto, não sendo apropriado o seu uso em componentes automotivos que tenham permanente contato direto com o mesmo.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Fundamentos e aplicações do alumínio. São Paulo, 2007. 102 p.

ALKAINE, C. V.; RÚVOLO, A.; BULHÕES, L. O. S. Estudo da corrosão do sistema etanol-aço 1020. Parte I- Técnicas potencioestáticas e galvanostáticas. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 7, 1980, Rio de Janeiro. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1980. p.159-168.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E468**. Standard Practice for Constant Amplitude Fatigue Tests Results for Metallic Materials. 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E466**. Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E8M**. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 1823-10a**. Standard Terminology Relating to Fatigue and Fracture Testing. 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 39-99**. Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens. 2005.

ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. (Dir.). *ASM handbook*. (Metals Park): ASM International, 1992. v. 2, 1328 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6742**: Utilização da distribuição de Weibull para interpretação dos ensaios de durabilidade por fadiga. Rio de Janeiro, 1987. 18p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12315**: Liga de alumínio de uso aeronáutico-Tratamento térmico. Rio de Janeiro, 1992. 10p.

ATHAYDE, M. G.; SATHLER, L.; MATTOS, O. R. Algumas observações sobre o uso de eletrólito suporte no traçado de curvas de polarização em etanol. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 12, 1985, Rio de Janeiro. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1985. p.248-256.

BANAS, J.; STYPULA, B.K.; STAROWICZ, M.; LELEK-BORKOWSKA, U. **Journal Solid State Electrochem.**, v. 27, n.6, p.11-13, 2009.

BANNANTINE, COMER J.A.; HANDROCK J.J., J. L. **Fundamentals of Metal Fatigue Analysis**. New Jersey, USA: Prentice Hall, 1990. 273p.

BASTOS, S. M.; WANDERLEY V. G.; WEXLER S. B.; ABUD I. C.; ULLER L. Aspectos da influencia da microestrutura sobre o ataque das ligas de zinco em álcool hidratado. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 9, 1982, Rio de Janeiro. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1982. p. 356-368.

BIOMASS PROGRAM - ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY. (Dados de pesquisa). Disponível em: [http://www.usbiomassboard.gov/pdfs/19\\_EERE\\_Ethanol\\_Myths\\_Facts.pdf/](http://www.usbiomassboard.gov/pdfs/19_EERE_Ethanol_Myths_Facts.pdf/), acesso 3 de junho de 2010.

BROWN, B.F. Stress Corrosion Cracking Control Measures, **Chemistry Department**, p.02-03, 1981.

BRUNING, I.M.R.A.; MALM, E.B. **Bol. Tec. Petrobrás**, v.25, 1982. p.217.

BUCCI, R.J. Selecting aluminum-alloys to resist failure by fracture mechanisms. **Engineering Fracture Mechanics**, v.12, n.3, p.407–441, 1979.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução**. São Paulo: LTC, 2006. 643p.

CARBONEL, N.; SATHLER L. Influência da concentração de íons cloreto em soluções alcoólicas sobre a corrosão do aço carbono. In: Seminário Nacional de Corrosão, 9, 1982, Rio de Janeiro. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1982, p. 184-199.

CARVALHO, A. L. M.; VOORWALD, H. J. C. Uma avaliação do comportamento em fadiga por flexão alternada da liga de alumínio 7050-T7451 revestida com cromo duro - uma possibilidade de recuperação de peças refugadas por usinagem. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais: Universidade Federal do Paraná**, 1996. p. 66-71.

CARVALHO, A. L. M. **Comportamento mecânico das ligas de alumínio 7010-T74 e 7050-T7451 de aplicação aeronáutica**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista – UNESP - Guaratinguetá/SP, 1999.

CAVALCANTI, E.; VANDERLEY, V.G.; MIRANDA, T.R.V.; ULLER, L. The effect of water, sulfate and ph on the corrosion behavior of carbon steel in ethanolic solutions. **Electrochim Acta**, v.32, p. 935-937, 1987.

CASTRO, C. M.; ARAÚJO, A. O.; ADAM, A. M. Comportamento do aço zincado e cromatizado em álcool de bomba. In: Seminário Nacional de Corrosão, 9, 1982, Rio de Janeiro. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, 1982, Rio de Janeiro, p. 66-76.

CHI-MIN, L.; ROBERT, P. Galvanic coupling of model alloys to aluminum - a foundation for understanding particle - induced pitting in aluminum alloys. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 881-888, 1999.

CINA, B.M.; ISRAEL AIRCRAFT INDUSTRIES LTD. **Reducing the susceptibility of alloys, particularly aluminium alloys, to stress corrosion cracking.** U.S. Patent 3856584, 24 December, 1974.

COLLINS, J.A. Failure of Materials in Mechanical Design. In: New York, 2a. ed.. **Analysis, prediction, prevention.** John Wiley & Sons 1993, chap. 7, p. 181-184.

CONSERVA, M.; DIRUSSO, D.; CALONI, O. Comparison of influence of chromium and zirconium on quench sensitivity of Al-Zn-Mg-Cu alloys. **Metallurgical Transactions**, v.2, n.4, p. 1227-1232, 1971.

DAVÓ, B. Stress Corrosion Cracking of B13, a new high strength aluminium lithium alloy. **Corrosion Science**, v. 48, n.12, p. 4113-4126, 2006.

ENGLERT, G.; MULLER I. L. Corrosão de aço 1020 em meio alcoólico adicionado de inibidores. In: Seminário Nacional de Corrosão, 8, 1981, Rio de Janeiro. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1981. p. 70-80.

FAIZ, A.; WEAVER, C. S.; WALSH M.P. Air Pollution from Motor Vehicles – Standards and Technologies for Controlling Emissions. **The World Bank**, Washington, 1996.

FRANKEL, G.S. Pitting Corrosion of Metals. A review of the Critical Factors. **Journal Electrochemical Society**, v.145, n.8, p. 2970-2970, 1998.

FRANKLIN, D.B. **Desing Criteria for Controlling Stress Corrosion Cracking**, Marshall Space Flight Center document IOM 33107 (B), 1975.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001. 183p.

GENTIL, V. **Corrosão.** Rio de Janeiro: LTC, 2003. 341 p.

GRUHL, W. Stress-corrosion cracking of high-strength aluminum-alloys. **Zeitschrift für metallkunde**, v.75, n. 11, p.819-826, 1984.

GUERTIN, D.L.; WIBERLEY, S. E.; BAUER, W.H.; GOLDENSON, J. The infrared spectra of three aluminum alkoxides. **J. Phys. Chem.**, v.60, n.7, p.1018-1019, 1965.

HEINZ, A.; HASZLER, A.; KEIDEL, C.; MOLDENHAUER, S.; BENEDICTUS, R.; MILLER, W. S. Recent development in aluminum alloys for aerospace applications. **Materials Science & Engineering**, v.A, n. 280, p. 102-107, 2000.

HSUEH-LUNG, L.; JING-CHIE L.; SHENG-LONG L. Effect of pre-immersion on the SCC of heat-treated AA7050 in an alkaline 3.5%NaCl. **Corrosion Science**, v. 51, n.2, p. 219-216, 2009.

HURLEN, T.; HAUG. A. T. Corrosion and passive behavior of aluminum in weakly alkaline-solution. **Electrochimica Acta**, v.29, n. 8, p.1133-1138, 1984.

JORGENSEN, B.; EGHOLMCHRISTIANSEN S.; DAHLTHOMSEN M.; CHRISTENSEN C. Aerobic oxidation of aqueous ethanol using heterogeneous gold catalysts: Efficient routes to acetic acid and ethyl acetate. **Journal of Catalysis**, v.251, n.2, p. 332-337, 2007.

KURI, S. E.; KAWAKAMI, K. Resistência à corrosão de ligas FeMnAl em solução alcoólica de NaClO<sub>4</sub>. In: Seminário Nacional de Corrosão, 14, 1987, Rio de Janeiro. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1987, p.559-565.

LARRY, H. D. **Fundamentals of Materials Science for Technologists**. Califórnia, USA. Prentice Hall, 1995. 550p.

LICHT, S.; LEVITIN, G.; TEL-VERED, R.; YARNITZKY, C. The effect of water on the anodic dissolution of aluminum in non-aqueous electrolytes. **Electrochemistry communications**, v.2, n.5, p.329-333, 2000.

LI F.; PENG Z.; LI C.; JIA Z.; CHEN W.; ZHENG Z. Mechanical properties, corrosion behaviors and microstructures of 7075 aluminium alloy with various aging treatments. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. v.18, n.4, p. 755–762, 2008.

MACCAFFERTY, E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. **Corrosion Science**. v. 45, n.7. p.1421-1438, 2003.

MACDOUGALL, B. J. Breakdown of oxide-films on nickel. **Journal of the electrochemical society**, v.124, n.8, p.1185-1190, 1977.

MARCUS, P.; MAURICE, V.; STREHBLOW, H. H. Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. **Corrosion Science**, v. 50, n.9, p. 2698-2704, 2008.

MARINOV, N. M. Detailed chemical kinetic model for ethanol oxidation. **International Journal of Chemical Kinetics**, v.31, n.3, p.183-220, 1999.

MAZZOLANI, F. M. Behavioural aspects and ductility demand of aluminium alloy structures. **3a. International Conference on Steel and Aluminium Structures**, Istanbul-Turkei, v.171-178, 1995.

METIKOS-HUKOVIC, M.; BABIC, R.; GRUBAC, Z. J. Inhibition of the hydrogen evolution reaction on aluminum covered by spontaneous oxide. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.24, n. 4, p. 325-331, 1994.

MILLER, K.J. Materials Science Perspective of Metal Fatigue Resistance. **Materials Science and Technology**, v. 9, p. 453-462, 1993.

NAGOSHI, M.; VOLYNEC, S. Corrosão galvânica em meios alcoólicos. In: Congresso Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, 3, 1989. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1989. v.2, p. 825-836.

NOGUEIRA, C. L.; CECCHINI M. A. G. Comportamento eletroquímico de aço inoxidável austenítico em meios alcoólicos contendo HCl e teores variáveis de água. In: Seminário Nacional de Corrosão, Rio de Janeiro, 10, 1984. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1984, p. 225-239.

OKIMURA, H.; MOREIRA, M. R. V.; CUNHA, E. A.; RIBEIRO, M. V. Usinagem da liga de alumínio ASTM AA7050 por torneamento. In: Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 4, 2007, São Paulo. **Anais: Universidade de São Paulo-USP**, 2007.

OLIVEIRA, M.; SATHLER L.; MIRANDA L. Influência da Concentração da Água sobre as Características Eletroquímicas do aço AISI 1010 em soluções de Álcool Etílico. In: (SENACOR/1980), Rio de Janeiro. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1980, p.104-112.

OLIVEIRA, P.C. A.; BERTAZZOLI R. Determinação da densidade de corrente de corrosão em meios de baixa condutividade: Uso de microeletrodos para minimizar a queda ôhmica. **Química Nova**, v. 34, n. 02, p.325-329, 2011.

PARK, I. J.; YOO, Y. H.; KIM, J. G.; KWAK, D.H.; JI, J. S. Corrosion characteristics of aluminum alloy in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 2. The effects of dissolved oxygen in the fuel. **Fuel**, v. 90, n.2, p. 633-639, 2011.

PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D. Effect of Alcohol and Copper Content on the Stability of Automotive Gasoline. *Energy & Fuels*, v.19, p. 426-432, 2005.

PLETCHER, D. Electrosynthesis at oxide coated electrodes .2. The oxidation of alcohols and amines at spinel anodes in aqueous base. **Journal of applied electrochemistry**, v.21, n.1, p.11-13, 1991.

PORTARIA Nº 2. AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. (DADOS DE PESQUISA). Disponível em: <http://www.fecombustiveis.org.br/juridico-portarias/anp/portaria-anp-n-2-de-16.1.2002-dou-17.1.2002.html/>, acesso em 4 de junho de 2009.

POURBAIX, M; MURPHY, G.W. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. **Science**, v. **154**, p 168-175. 1966.

RUSCO, Fernando Rovai. **Desgaste e corrosão de bombas de combustível com misturas de álcool e gasohol**. 2005. 117 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

Society of Automotive Engineers (SAE International). Standards. Disponível em <http://standards.sae.org/materials/materials-properties/>, acesso em 02 de fevereiro de 2009.

SANTANU, D. E.; SAGAR, S. P.; DEY, S.; PRAKASH, A.; CHATTORAJ, I. Quantification of pitting in two tempers of 7075 aluminium alloy by non-destructive evaluation. **Corrosion Science**. v.52, n.5, p.1818–1823, 2010.

SANTOS, C. A.; SPIM, J. A. JR.; GARCIA, A. **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. v.1. 247p.

SCHOLZ, M.; ELLERMEIER, J. Corrosion behavior of different aluminum alloys in fuels containing ethanol under increased temperatures. **Materialwissenschaft und werkstofftechnik**. v.37, n.10, p. 842-851, 2006.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P. Influence of fuel oxygen content on diesel engine exhaust emissions. **Renew Energy**. v.31, n.15, p. 2505-2512.

SHIGLEY, J. E. **Projeto de Engenharia Mecânica**. São Paulo: Mc Graw-Hill, 8ª Ed., 1985. 1059p.

SHIMIZU, K.; THOMPSON, G.E.; WOOD, G.C. Electron-beam-induced crystallization of anodic barrier films on aluminum. **Thin Solid Films**, v. 77, n.4, p. 313-318, 1981.

SHIPILOL, S.A. Solving some key failure analyses problems using advanced methods for materials testing. **Engineering failure analysis**. v.14, n.8, p.1550-1573, 2007.

SHUB, D. M.; REZNIK, M. F. Method for the evaluation of the ohmic errors and the correction of polarization curves of metal-oxide anodes, **Elektrokhimiya**, v.21, n.6, p.795-800, 1985.

SKOROPINSKI, D.B. Corrosion of Aluminum Fuel System Components by Reaction with EGME Icing Inhibitor. **Energy Fuel**, v. 10, n.1, p.108–116, 1996.

SMIALOWSKA, Z. S. Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion Science*, v. 41, n. 1, p. 1743-1767, 1999.

SPEIDEL, M.O. **Metallurgical Transactions A**, v. 12A, 1975, p. 631-639.

STAEHLE, R. W. Development and Application of Corrosion Mode Diagrams. In: LIFE Prediction of Corrodible Structures. 1992, Kauai Hawaii. **Anais: National Association of Colleges and Employers**, 1992. p.447-491.

STARKE, E. A. Jr.; STALEY, J. T. Application of modern aluminum alloys to aircraft. Progress in Aerospace Sciences, v. 32, p. 131-172, 1996.

TANAKA, D. K.; WOLYNEC S.; FAIRBANKS, S.; PINTO F. B. P. Efeito de contaminantes sobre a corrosão de aço carbono pelo álcool carburante. In: Seminário Nacional de Corrosão, 8, 1981, Rio de Janeiro. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1981. p.59-69.

TANAKA, D. K.; PANOSSIAN, Z.; WOLYNEC, S. Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos metálicos em álcool etílico hidratado combustível (etanol combustível). In: SIMPÓSIO NACIONAL DE CORROSÃO NA PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DO ÁLCCOL, 3, 1983, Rio de Janeiro. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1983. p. 94-103.

TAYLOR, D. B.; SYNOVEC, R. E. Liquid Chromatographic determination in Jet fuel resulting from dissolved copper. **Journal of Chromatography A**, v. 659, n.1, p. 133-141, 1993.

UHLIG, H.H.; **Corrosion and Corrosion Control**; New York; John Willey & Sons, 1967. 865p.

VARGEL, C. **Corrosion of aluminum**. In: ELSEVIER Ltd., 2003, Smithells Metals Reference Book, 8th Edition, Chap. F.3, p. 474-478.

XIAOYUAN, L.; PREET, M. Singh Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behavior of carbon steel in fuel-grade ethanol. **Corrosion Science**, v.52, n.7, p. 2303-2315, 2010.

WANDERLEY, V. G.; BASTOS, S. M.; CAVALCANTI, E. H. S.; MIRANDA, T. R. V.; SILVA L. A. G.; ULLER L. Determinação do pH e dos teores de sulfato e cloreto que influenciam na corrosão do álcool etílico hidratado frente ao aço carbono. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 3, 1989. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1989, p. 879-897.

WEXLER, S. B.; BASTOS S. M.; FEITOSA E. K.; WANDERLEY, V. G.; ULLER, L. Estudo da corrosividade do aço carbono em álcool etílico hidratado; influência da presença de ácido acético. In: Seminário Nacional de Corrosão, 8, 1981. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1981, p. 217-225.

WILHOIT, R. C.; BURTON, J. R.; FU-TIENK. C.; SUI-RONG, H.; VIQUESNEL, A. Properties of aluminum ethoxide. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.24, p. 851-861, 1962.

WINKLER, S. L.; RYAN, M. P.; FLOWER, H. M. Pitting corrosion in cast 7XXX aluminium alloys and breereinforced MMCs. *Corrosion Science*, v. 46, p. 893-902, 2004.

WOLYNEC, S. Corrosão em veículos a álcool: problemas e soluções. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 10, 1983. **Anais: Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, 1983. p. 17-31.

YOO, Y.H.; PARK, I.J.; KIM, J.G.; KWAK, D.H.; JI, W.S. Corrosion characteristics of aluminum alloy in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 1. The corrosion properties of aluminum alloy in high temperature fuels. **Fuel**, v. 90, n.3, p. 1208-1214, 2010.

## ANEXO A – Figuras

Neste anexo estão apresentadas as Figuras que correspondem aos gráficos representativos do ensaio de fadiga de amostras da liga de alumínio 7050-T73651 que foram imersas em etanol combustível. Cabe resaltar que cada amostra era formada por um conjunto de 5 corpos de prova e que o tempo de retirada das amostras foi condicionado em 336 horas e que os ensaios foram iniciados a partir da amostra 02 como segue:

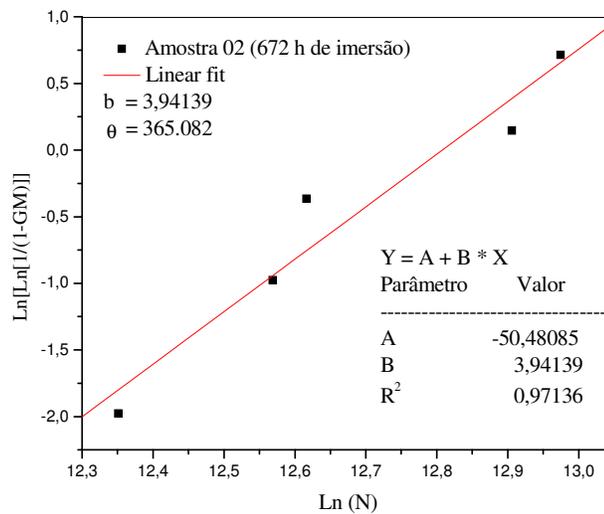


Figura A.1: Gráficos representativos do ensaio de cinco corpos de prova com imersão em etanol combustível, 672 horas de imersão.

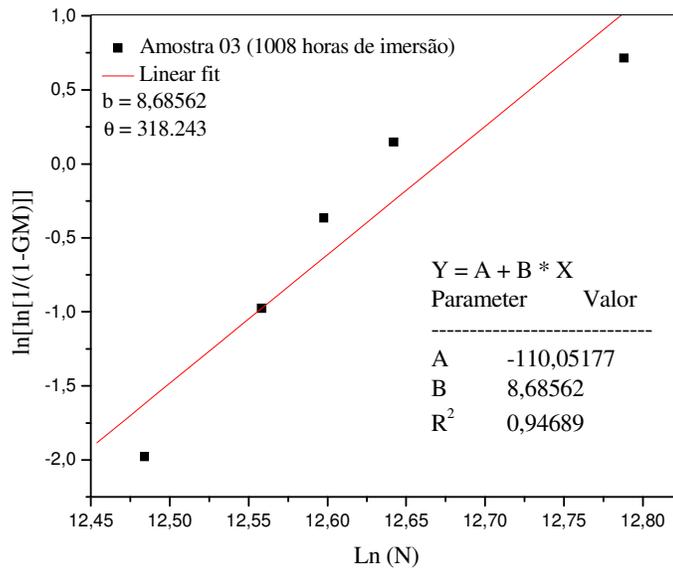


Figura A.2: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 1008 horas de imersão em etanol combustível.

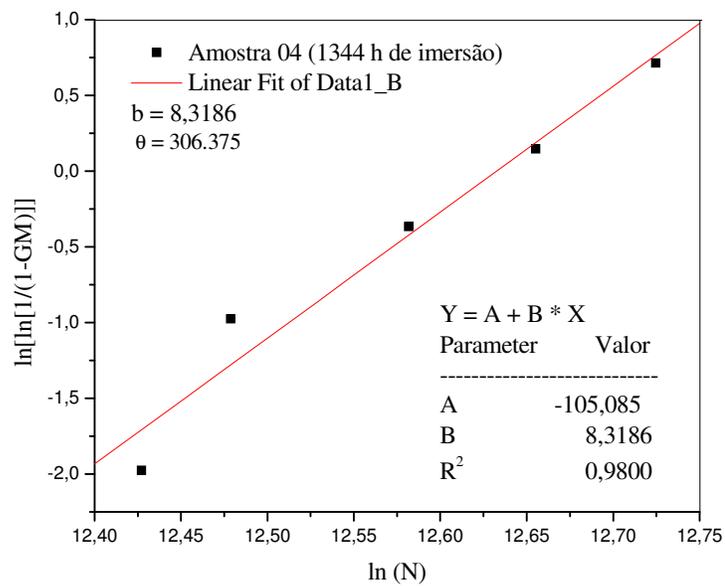


Figura A.3: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 1344 horas de imersão em etanol combustível.

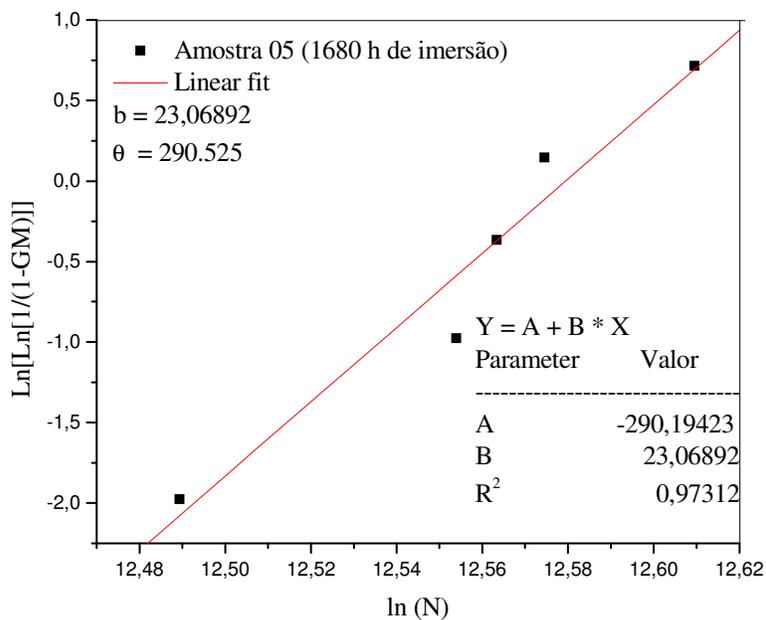


Figura A.4: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 1680 horas de imersão em etanol combustível.

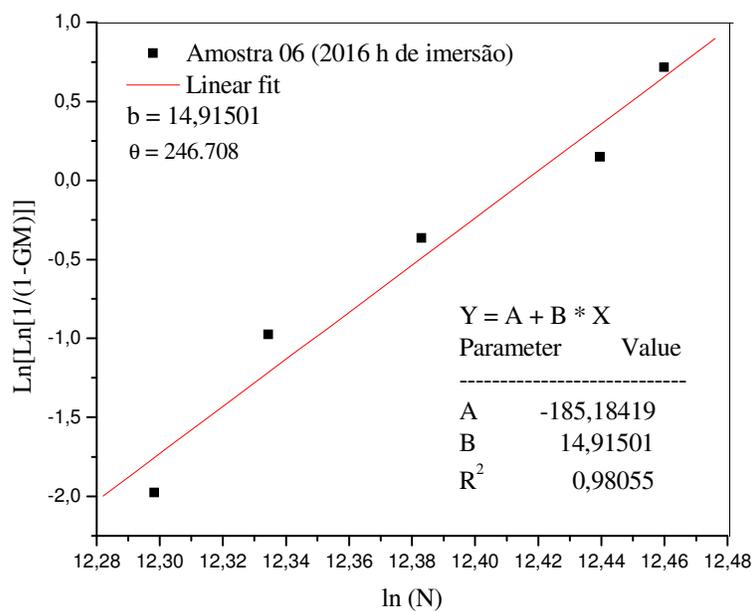


Figura A.5: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 2016 horas de imersão em etanol combustível.

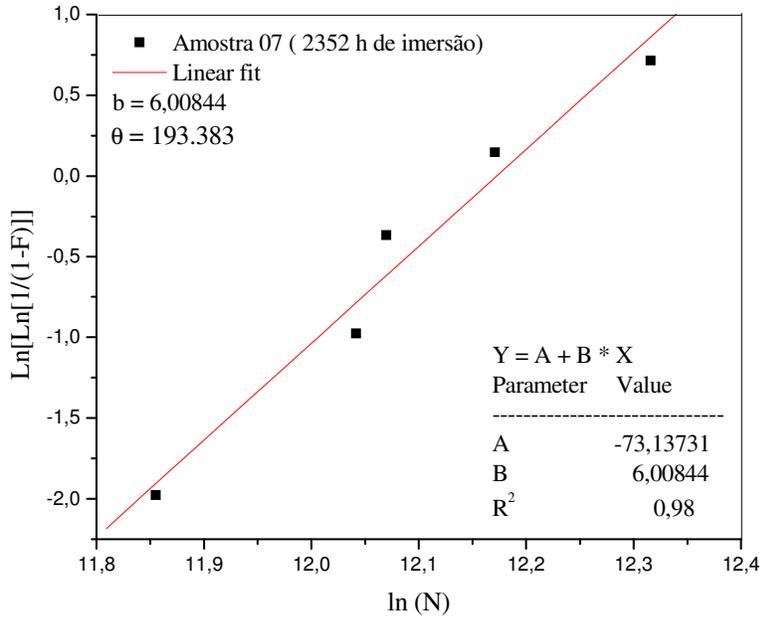


Figura A.6: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 2352 horas de imersão em etanol combustível.

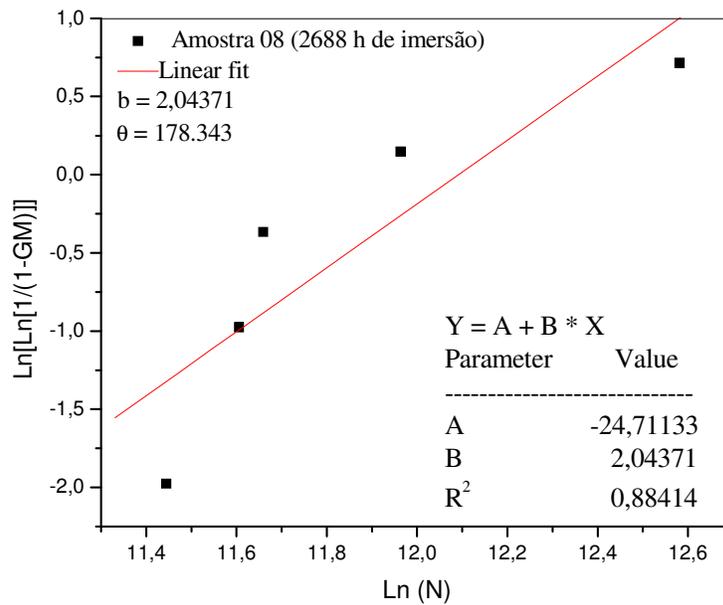


Figura A.7: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 2688 horas de imersão em etanol combustível.

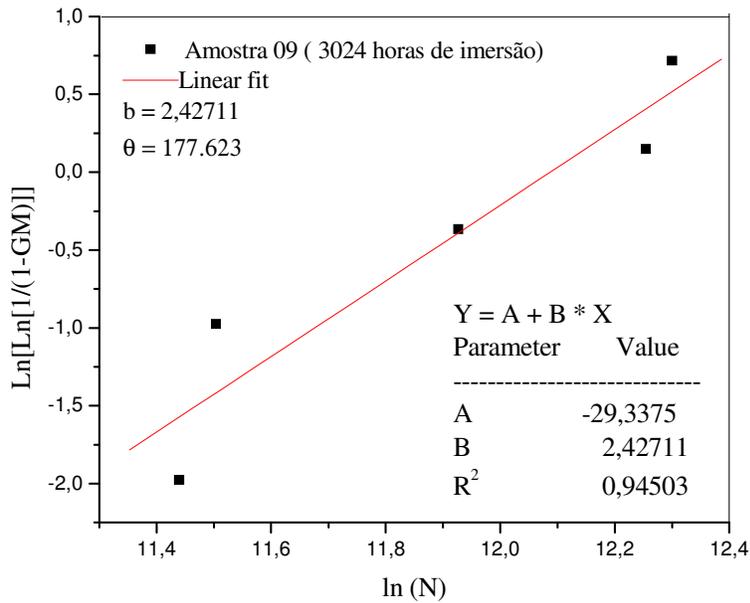


Figura A.8: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 3024 horas de imersão em etanol combustível.

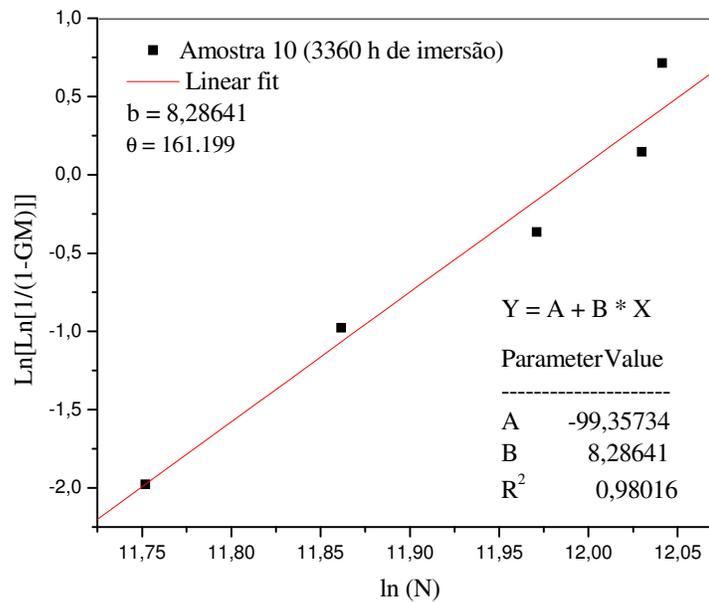


Figura A.9: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 3360 horas de imersão em etanol combustível.

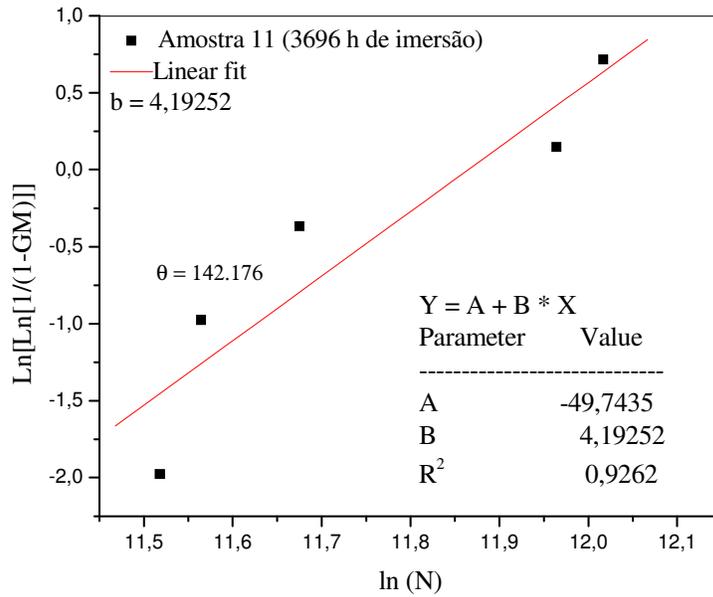


Figura A.10: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 3696 horas de imersão em etanol combustível.

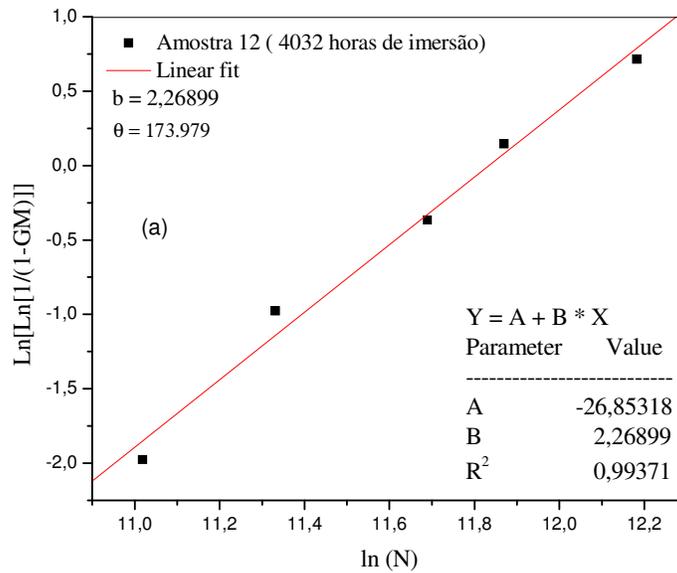


Figura A.11: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 4032 horas de imersão em etanol combustível.

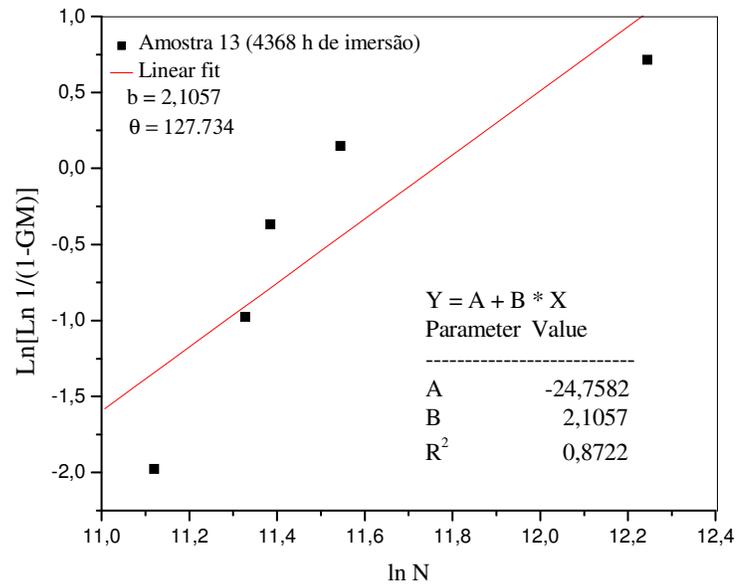


Figura A.12: Gráfico representativo de ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 4368 horas de imersão.

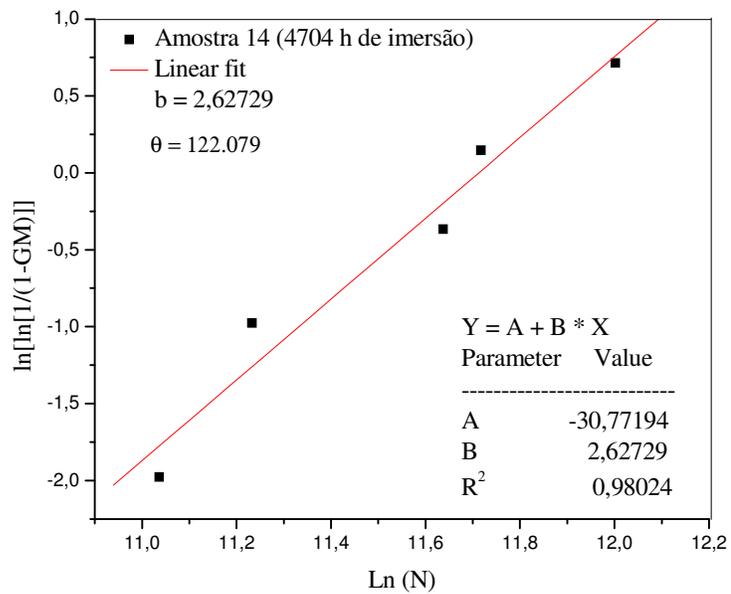


Figura A.13: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 4704 horas de imersão em etanol combustível.

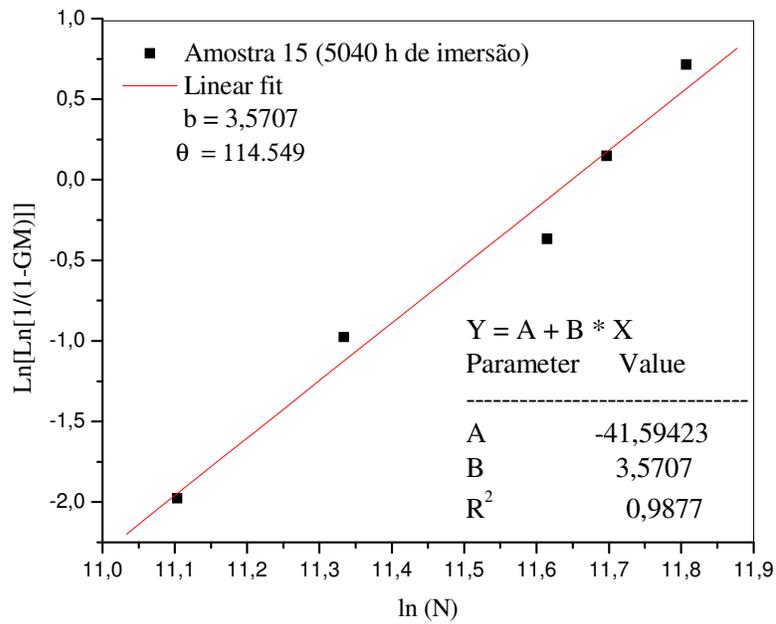


Figura A.14: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 5040 horas de imersão em etanol combustível.

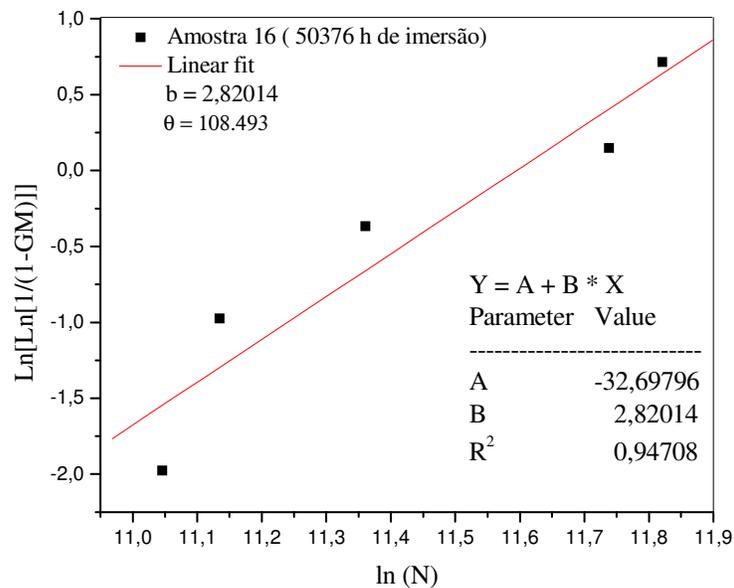


Figura A.15: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 5376 horas de imersão em etanol combustível.

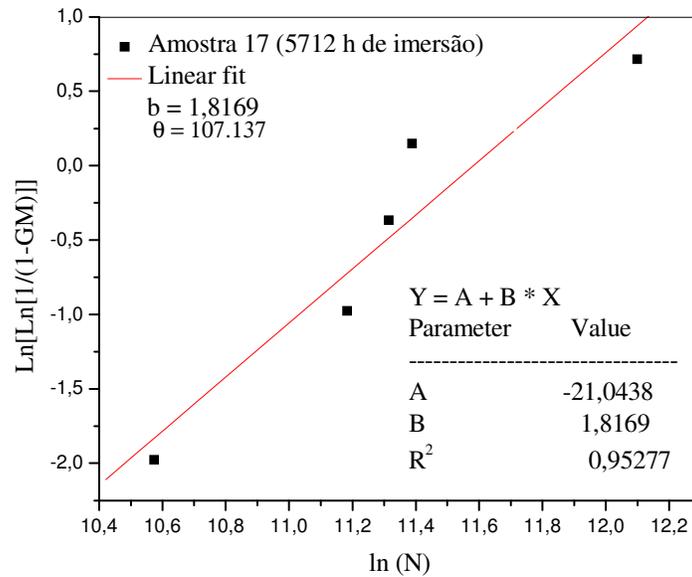


Figura A.16: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 5712 horas de imersão em etanol combustível.

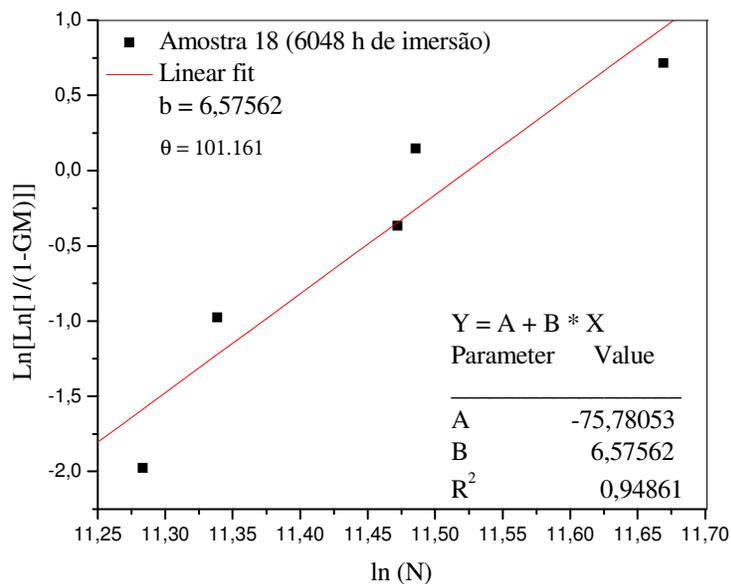


Figura A.17: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 6048 horas de imersão em etanol combustível.

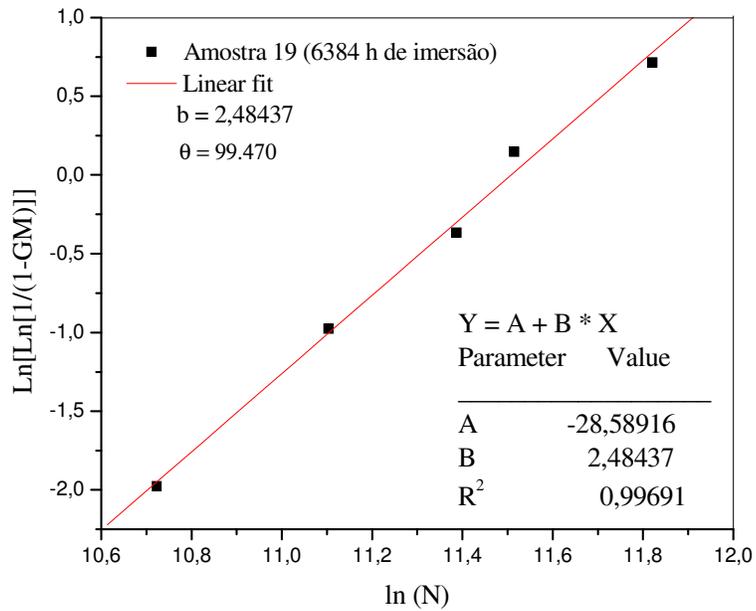


Figura A.18: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 6384 horas de imersão em etanol combustível.

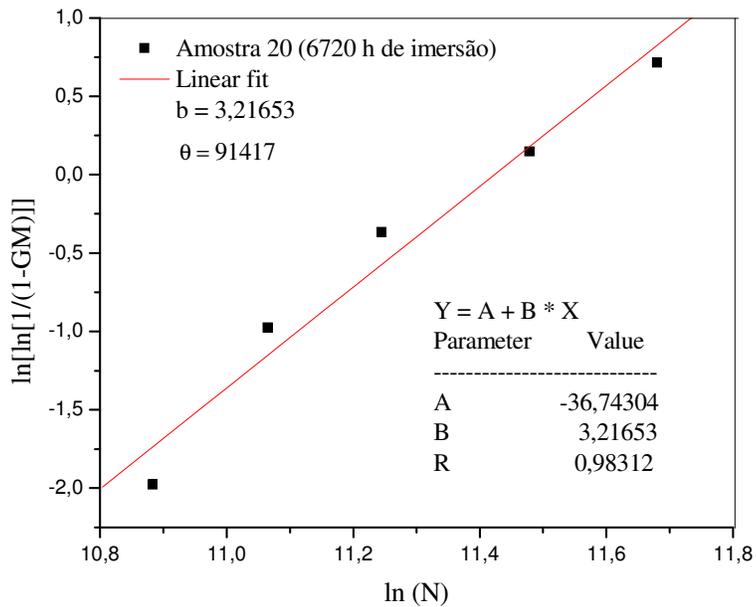


Figura A.19: Gráfico representativo do ensaio de fadiga de cinco corpos de prova, após 6720 horas de imersão em etanol combustível.

## **ANEXO B - Tabelas**

Neste anexo estão apresentadas as Tabelas B.1 e B.2 contendo os valores de perda de massa a partir dos quais foram construídos os gráficos das Figuras 4.2 e 4.3 relativos às condições de imersão sem tensão e com tensão respectivamente; a Tabela B.3 contendo valores de propriedades mecânicas obtidos nos ensaios de tração a partir dos quais foram construídos os gráficos das Figuras de 4.11 a 4.14 relativos a limite de resistência a tração, alongamento específico até a fratura, limite de escoamento e módulo de elasticidade, respectivamente; as Tabelas B.4 e B.5 contendo os valores dos números de ciclo até a falha e os parâmetros de Weibull, respectivamente, a partir dos quais foram construídos os gráficos das Figuras de A.1 a A.19 relativos aos ensaios de fadiga das amostras de 02 a 20, respectivamente.

Tabela B.1: Perda de massa gravimétrica de amostras da liga de alumínio 7050 não tencionadas, em função do tempo de imersão em etanol combustível.

Amostra	Perda de massa (g/cm <sup>2</sup> )	Tempo de imersão (h)
01	5,47422E-5	240
02	9,884E-5	480
03	1,80953E-4	720
04	2,87396E-4	960
05	4,10463E-4	1200
06	5,0286E-4	1440
07	5,6871E-4	1680
08	6,87086E-4	1920
09	7,692E-4	2160
10	7,96725E-4	2400
11	8,95849E-4	2640
12	0,00113	2880
13	0,00134	3120
14	0,00141	3360
15	0,00146	3600
16	0,00162	3840
17	0,00177	4080
18	0,00197	4320
19	0,00199	4560
20	0,00208	4800

Tabela B.2: Perda de massa gravimétrica de amostras de alumínio 7050 sob tensão, em função do tempo de imersão em etanol combustível.

Amostra	Perda de massa por unidade de área(g/cm <sup>2</sup> )	Tempo de imersão (h)
01	3,09481E-5	240
02	9,43181E-5	480
03	1,65057E-4	720
04	2,31374E-4	960
05	3,49427E-4	1200
06	4,69929E-4	1440
07	5,86541E-4	1680
08	6,44225E-4	1920
09	7E-4	2160
10	9,8E-4	2400
11	0,00119	2640
12	0,00129	2880
13	0,00154	3120
14	0,00161	3360
15	0,00168	3600
16	0,00181	3840
17	0,00212	4080
18	0,00241	4320
19	0,00253	4560
20	0,00289	4800

Tabela B.3: Propriedades mecânicas características da liga 7050, obtidas por ensaio de tração.

Amostra	Tempo (hora)	Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação Específica (%)
<b>Nova</b>	00	517,5	436	76,45	14
01	336	512,51	435,68	68,5678	15,3
02	672	511,49	488,68	72,0675	11,8
03	1008	508,85	456,65	97,8611	11,6
04	1344	493,98	435,66	76,1497	10,3
05	1680	507,71	407,48	83,8540	12,4
06	2016	512,06	435,14	77,0036	12,4
07	2352	499,78	416,70	77,0024	11,6
08	2688	503,70	438,45	65,2746	11,7
09	3024	503,70	431,62	68,7621	10,8
10	3360	506,65	420,97	77,0172	10,6
11	3696	502,24	428,67	65,5332	12,4
12	4032	505,83	416,01	82,4709	10,6
13	4368	509,57	430,85	71,8907	12,8
14	4704	513,51	440,00	64,4041	10,8
15	5040	502,01	420,30	71,7087	11,2
16	5376	505,58	420,75	78,9505	10,7
17	5712	498,14	427,11	62,8388	10,4
18	6048	507,32	433,57	69,4121	10,6
19	6384	501,00	425,11	63,5123	10,9
20	6720	493,17	423,67	65,897	11,1

Tabela B.4: Número de ciclos até a falha (N) de cinco corpos de prova de cada amostra

Amostra	Número de ciclos até a falha (N)				
	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	N <sub>5</sub>
Zero	126600	154800	289000	356900	676400
02	231200	287400	301400	402700	431200
03	264100	284400	295900	309300	357900
04	249500	262700	291200	313400	335900
05	265500	283299	285900	289100	299400
06	219300	227400	238700	252600	257800
07	140800	169700	174500	193100	223200
08	93400	109700	115800	157000	291100
09	92900	99100	151300	209900	219800
10	127000	141700	158100	167700	169600
11	100500	105300	117600	157000	165500
12	61000	83400	119300	142900	195300
13	67500	83100	88000	103200	207900
14	62100	75600	113300	122700	163100
15	66400	83600	110700	120200	134200
16	62700	68500	85900	125300	136100
17	39100	71900	82000	88300	179800
18	79500	84000	96000	97300	116900
19	45400	66400	88200	100200	136000
20	53300	63900	76500	96600	118200

Tabela B.5: Dados obtidos do ensaio de fadiga, utilizando corpos de prova submetidos à imersão em etanol combustível.

Amostras	Tempo (h)	Média de ciclos	Parâmetros de Weibull		Probabilidade de falha (%)
			b Inclinação deWeibull	$\theta$ Durabilidade característica	
Zero	-	331740	1,4	372148	63,2
02	672	330780	3,9	365082	63,2
03	1008	302320	8,6	318243	63,2
04	1344	290540	8,3	306375	63,2
05	1680	284620	3,0	290525	63,2
06	2016	239160	4,9	246708	63,2
07	2352	180260	6,0	193383	63,2
08	2688	153400	2,0	178343	63,2
09	3024	154600	2,4	177623	63,2
10	3360	152820	8,2	161199	63,2
11	3696	129180	4,1	142176	63,2
12	4032	120380	2,2	137979	63,2
13	4368	115430	2,1	127734	63,2
14	4704	107360	2,6	122079	63,2
15	5040	103020	3,5	114549	63,2
16	5376	95700	2,8	108493	63,2
17	5712	92220	1,8	107137	63,2
18	6048	94700	6,5	101161	63,2
19	6384	87240	2,4	99470	63,2
20	6720	81700	3,2	91417	63,2