



Universidade Federal do ABC



Análise de Corrosão por Espectroscopia de Impedância em Bronzinas de Motores a Combustão flexíveis

Jardel Castro Folco

Santo André – SP

2016



Universidade Federal do ABC





Universidade Federal do ABC



i

Análise de Corrosão por Espectroscopia de Impedância em Bronzinas de Motores a Combustão flexíveis

Jardel Castro Folco

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador:
Prof. Dr. Daniel Zanetti de Florio

Santo André – SP

2016



Universidade Federal do ABC



AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao orientador Professor Dr. Daniel Zanetti de Florio, por todo o acompanhamento durante o desenvolvimento deste estudo, sem o qual não teria sido possível a sua conclusão.

Agradeço ao Professor Dr. Tiberio Cescon, em memória, e ao Professor Dr. Cesar Azevedo por terem me guiado no caminho da pesquisa em materiais no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. Ao Professor Dr. Andre Tschiptschin pelas memoráveis aulas em Laboratório de Metalurgia.

Reitero meus sinceros agradecimentos à Universidade Federal do ABC por permitir este desenvolvimento acadêmico que distingue o corpo discente e principalmente, à excelência do corpo docente.

Ao Sr. Mauro Cesar Nakamura e ao Sr. Marc Hladun, meus atuais gestores na indústria, pela compreensão da necessidade da minha dedicação aos estudos.

Ao Sr. Reinaldo Toledano e à empresa em que trabalha MAHLE BR, por ter cedido amostras de bronzinas e artigos científicos, sem os quais não seria possível a realização da pesquisa.

Agradeço especialmente a minha família, cujo suporte permitiu a disponibilidade do tempo necessário para a indispensável concentração bem como todo o esforço para que me fosse oferecida uma trajetória de conhecimento em física, química e matemática.

À minha amiga e mãe do meu amado filho, Ana. À Prof. Dra. Debora Hipolide pela orientação na linha cognitiva deste trabalho.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste estudo.

Análise de Corrosão por Espectroscopia de Impedância em Bronzinas de Motores a Combustão flexíveis

Jardel Castro Folco

RESUMO

Motores a combustão flexíveis foram desenvolvidos para diversificar a utilização de combustíveis para a indústria da mobilidade, com o intuito de trazer benefícios econômicos, ganho em sustentabilidade e redução do impacto ambiental. Tal diversificação tem proporcionado o desenvolvimento de linhas de pesquisa que aperfeiçoem essa utilização, através de incentivo fiscal do governo, bem como injeção de recursos da indústria nas universidades como, por exemplo, o programa Inovar Auto. Dentre os novos combustíveis está o etanol que devido às suas características físico-químicas, como a sua pressão de vapor traz vantagens como ganho de torque e potência e desvantagens como aumento de desgaste e corrosão dos componentes metálicos a ele expostos. As bronzinas são partes de base metálica que promovem a redução do contato metal-metal entre as principais peças de um motor como bloco, virabrequim e biela, além de permitirem uma melhor hidrodinâmica do óleo lubrificante, aumentando a vida útil do motor. Significativamente expostas ao ambiente etanol, óleo, gases e água, as mesmas são suscetíveis ao fenômeno de corrosão. Análise de corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica é um método conhecido na literatura e motivou a caracterização eletroquímica de componentes cíclicos metálicos de motores, através da obtenção de espectros de impedância para três diferentes recobrimentos em bronzinas, expostos sistematicamente a condicionamentos e envelhecimentos, variando-se temperatura, tempo de exposição em mistura óleo e etanol comuns. Dentre os três recobrimentos está uma proposta cerâmica a partir de óxido de boro depositado por uma técnica comum denominada *slurry*, apresentada na literatura aeroespacial com vantagens tribológicas. As medições foram feitas em solução aquosa de cloreto de sódio a 0,1 M, utilizando-se um eletrodo de referência de prata e cloreto de prata, um eletrodo de medição de platina como contra eletrodo e um eletrodo de trabalho com amostras de aço embutidas e recobertas com três diferentes superfícies; metálica (VW1), polimérica (P1) e cerâmica (C1),

dispostos em uma célula ligada a um impedancímetro e a um potenciostato de mar^{iv} Solartron. A intersecção do semicírculo do espectro com o eixo das abcissas ou parte real da impedância, Z' é conhecida como resistência de polarização R_p . Da literatura sabe-se que esta grandeza é proporcional ao inverso da corrente e taxa de corrosão da superfície do eletrodo de trabalho. A obtenção desta variável pode ser feita através de aproximações, com modelos de circuitos equivalentes RC, que calculam as resistências e capacitâncias destes circuitos. A partir do tratamento dos dados acima descritos, foi possível estabelecer três diferentes tendências de comportamento da taxa de corrosão ao longo do tempo de exposição ao meio etanol mais óleo, a saber: amostra de superfície metálica tipo VW1 apresentou corrosão dinâmica e controlada com taxa de corrosão decrescente ao longo do tempo; amostra polimérica tipo P1 apresentou também redução da taxa de corrosão por passivação ao longo do tempo após penetração da camada polimérica e; amostra cerâmica de óxido de boro tipo C1 apresentou maior redução da taxa de corrosão ao longo do envelhecimento em óleo e etanol.

Palavras-chave: corrosão, bronzinas, impedância eletroquímica, resistência de polarização, diluição do óleo.

Impedance spectroscopy corrosion analysis on bearings of flex fuel combustion engines

Jardel Castro Folco

ABSTRACT

Flex fuel combustion engines were developed to diversify the use of fuels for the mobility industry, in order to bring economic benefits gain in sustainability and environment impact reduction. Such diversification has permitted the research line development which optimizes this use through government incentive as well as fund injection in universities such as Inovar Auto program. Ethanol is among the new fuels, which due to its physical-chemical characteristics (vapor pressure) presents advantages as power and torque and disadvantages, as waste increase and corrosion of the exposed metal components. The bearings are parts made of metal that promote the metal-metal contact reduction among the main engine parts like cylinder block, crankshaft and connecting rods. Besides, they allow better hydrodynamics of the lubrication oil increasing the duration of a flex combustion engine. Exposed to the ethanol, oil, gases and water environment these bearings are prone to corrosion phenomenon. The corrosion analysis by impedance spectroscopy corrosion is a method known in the literature and has motivated the electrochemical characterization of metal cyclic components by obtaining impedance spectra for three different recovering in bearings. The third type of recovering was developed through bore oxide produced by slurry coating techniques, which was presented on a aerospace research publication with tribologic gain. These are systematically exposed to conditionings and aging while varying temperature, exposure time and rotation of oil and ethanol common mixtures. The measurements were made on aqueous solution of NaCl 0,1 M through a reference silver and silver chloride electrode, a platinum counter electrode and the work electrode with samples of the three different bearings surface, metallic (VW1), polymeric (P1) and ceramic (C1) all assembled in an electrochemistry cell, switched to a potentiostat and an impedancimeter, both by Solartron. The intersection of the semicircle spectra with "X" axle or real part of the impedance Z' is known as polarization resistance R_p . From the bibliography review it is known that this resistance is proportional to the inverse of corrosion rate on the surface of the working electrodes. The obtention of this variable could be done through approximation of RC circuit models, which calculate the resistances and the capacitances. Through data treatment it was possible to establish three different tendencies of corrosion rate behavior during ethanol and oil exposure time: Metallic surface sample type VW1 presented dynamic controlled with descending corrosion rate during the aging processes. Polymeric recovery sample type P1 also presented reduction of corrosion rate after penetration of the polymeric recovering and less during the aging processes. Ceramic recovery sample type C1 presented major reduction of corrosion during the aging on oil plus ethanol.

Key-words: corrosion, bearings, boric acid layered, electrochemistry impedance spectroscopy, polarization resistance, oil dilution.

Dedico este trabalho aos meus familiares, pelo carinho e atenção em todos os momentos de minha vida, e ao meu jovem filho Gael que espero possa um dia compreender a magia da ciência.

"Toda a história da ciência tem sido a realização gradual de que eventos não ocorrem de forma arbitrária, mas de que eles refletem certa ordem fundamental, que pode ou não ser divinamente inspirada."

Stephen Hawking

LISTA DE FIGURAS

<i>FIGURA 1 - MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA DE 4 TEMPOS (BRUNETTI, 2012).</i>	22
<i>FIGURA 2 - 1º TEMPO: ENTRADA DE MISTURA DE AR-COMBUSTÍVEL (BRUNETTI, 2012).</i>	24
<i>FIGURA 3 - 2º TEMPO: COMPRESSÃO DE MISTURA AR-COMBUSTÍVEL E SISTEMA FECHADO (BRUNETTI, 2012).</i>	25
<i>FIGURA 4 - 3º TEMPO: EXPLOSÃO DA MISTURA AR MAIS COMBUSTÍVEL (BRUNETTI, 2012).</i>	26
<i>FIGURA 5 - FAÍSCA DA VELA DE IGNIÇÃO QUE LEVA A EXPLOSÃO (VARELLA, 2012).</i>	26
<i>FIGURA 6 - 4º TEMPO: ESCAPE DOS GASES ELIMINADOS DURANTE A COMBUSTÃO (BRUNETTI, 2012).</i>	27
<i>FIGURA 7 - SISTEMA COMPLETO DE ACIONAMENTO DE VÁLVULAS (BRUNETTI, 2012).</i>	28
<i>FIGURA 8 - COMPONENTES DO ACIONAMENTO DE TREM DE VÁLVULAS (BRUNETTI, 2012).</i>	29
<i>FIGURA 9 – CAMADAS DE UMA BRONZINA POLIMÉRICA PARA MOTORES A COMBUSTÃO (UEHARA 2011).</i>	31
<i>FIGURA 10 – BRONZINAS DE BIELA EM FORMATO DE BUCHA, MOSTRANDO NA REGIÃO ESCURA A QUEIMA DO LUBRIFICANTE (KOCH, 2009).</i>	32
<i>FIGURA 11 – LINHAS DE USINAGEM DE UMA BRONZINA EM PERFEITAS CONDIÇÕES, APÓS O USO (MANUAL DE FALHAS MAHLE, 2013).</i>	33
<i>FIGURA 12 - GANHO DE TORQUE, ATRAVÉS DE REDUÇÕES DE PESO E ATRITO (FRANCHI ET AL, 2010).</i>	34
<i>FIGURA 13 – DIFERENÇA DA POTÊNCIA DE ATRITO SEM (BASELINE) E COM O PACOTE PROPOSTO.</i>	36
<i>FIGURA 14 – MEDIDAS COMPARATIVAS DO CONSUMO DE COMBUSTÍVEL MOSTRANDO O GANHO OBTIDO COM A PROPOSTA DE REDUÇÃO DE PESO E ATRITO.</i>	37
<i>FIGURA 15 – ASPECTO DA MISTURA ÓLEO E ETANOL OBTIDA PELOS AUTORES SCHWARZE, BROUNER E KNOLL EM 2010, SEMELHANTE A MISTURA PREPARADA EM LABORATÓRIO NO PRESENTE TRABALHO (SCHWARZER, 2010).</i>	38
<i>FIGURA 16 – COMPARAÇÃO DE PISTÕES APÓS TESTE EM MOTORES QUE TRABALHARAM COM GASOLINA E ETANOL RESPECTIVAMENTE, MOSTRANDO O DESGASTE MAIOR DO PISTÃO Á DIREITA, CAUSADO PELO ATAQUE DO ETANOL (KOCH, 2009).</i>	39
<i>FIGURA 17 – VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE COMBUSTÍVEL EVAPORADA COM O AUMENTO DA TEMPERATURA. ETANOL TEM MAIS DIFICULDADE DE DISSIPÇÃO (SCHWÄBISCH, 2012).</i>	39
<i>FIGURA 18 – VARIAÇÃO DA DILUIÇÃO DO COMBUSTÍVEL EM FUNÇÃO DA QUILOMETRAGEM RODADA, MOSTRANDO PICO DE PORCENTAGEM DE COMBUSTÍVEL NO ÓLEO, BEM COMO AUMENTO DA QUANTIDADE NO INÍCIO DA RODAGEM, SEVERIDADE MAIOR (SCHWÄBISCH, 2012).</i>	40
<i>FIGURA 19 - LINHAS DE BOM FUNCIONAMENTO HIDRO DINÂMICO DE UMA BRONZINA APÓS USO. COLORAÇÃO ESCURA MOSTRA A QUEIMA DO ÓLEO LUBRIFICANTE (MANUAL DE FALHAS MAHLE, 2013).</i>	44
<i>FIGURA 20 – IMAGENS DE BRONZINAS COM CORROSÃO NAS SUPERFÍCIES DE (MANUAL DE FALHAS MAHLE, 2013).</i>	44
<i>FIGURA 21 – ASPECTOS EXTERNOS EM BRONZINAS APÓS O FENÔMENO DE FRAGILIDADE Á QUENTE. REGIÕES ESCURAS MOSTRAM A QUEIMA EXCESSIVA DO ÓLEO LUBRIFICANTE SOBRE A SUPERFÍCIE DO MATERIAL (MANUAL DE FALHAS MAHLE, 2013).</i>	47
<i>FIGURA 22 – BRONZINAS COM ASPECTOS DE FADIGA GENERALIZADA (MANUAL DE FALHAS MAHLE, 2013).</i>	48
<i>FIGURA 23 – IMAGENS REPRESENTANDO A FADIGADE BAIXO CICLO POR ESFORÇO ANORMAL OU CÍCLICO (BRUNETTI, 2012).</i>	48
<i>FIGURA 24 – PROPAGAÇÃO DA FADIGA DE CONTATO, NUCLEADA POR CORROSÃO (BRUNETTI, 2012).</i>	49

FIGURA 25 - AMPLIAÇÃO DA FALHA CORROSÃO OCASIONADA PELOS CICLOS DE TENSÃO E CONSEQUENTE FADIGA DE CONTATO, POR UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA, SOMANDO OS FENÔMENOS DE FADIGA E CORROSÃO (TOMANIK, 1993).	50
FIGURA 26 – ESQUEMA AMOSTRAL DA INSUFICIÊNCIA DE ÓLEO NA BRONZINA (TOMANIK, 1993).	51
FIGURA 27 - ESCOAMENTO DA LIGA OCASIONANDO FUSÃO E DEFORMAÇÃO SUPERFICIAL DA LIGA ANTIFRICÇÃO DA BRONZINA (TOMANIK, 1993).	52
FIGURA 28 - ESCOAMENTO DA LIGA OCASIONANDO FUSÃO E DEFORMAÇÃO SUPERFICIAL DA LIGA ANTIFRICÇÃO DA BRONZINA (TOMANIK, 1993).	52
FIGURA 29 - REPRESENTAÇÃO DO VETOR IMPEDÂNCIA NO PLANO COMPLEXO (APUD FLORIO 2003).	54
FIGURA 30 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO CIRCUITO R/C, BEM COMO A FÓRMULA DE CÁLCULO DA IMPEDÂNCIA PARA ESTE CIRCUITO (FLORIO, 2003).	55
FIGURA 31 – DIAGRAMA DE IMPEDÂNCIA DE UM CIRCUITO EQUIVALENTE DE REFERÊNCIA, EM FUNÇÃO DA FREQUENCIA EM HZ. A INTERSECÇÃO COM O EIXO REAL R SERÁ DEFINIDA COMO RESISTÊNCIA A POLARIZAÇÃO.	56
FIGURA 32 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RP, OBTIDA A PARTIR DA INCLINAÇÃO DA RETA DO GRÁFICO E $X \Delta i$ (OLIVEIRA, 2006).	58
FIGURA 33 – EXEMPLO DE ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA DE UMA SUPERFÍCIE METÁLICA EM AMBIENTE CORROSIVO EM FUNÇÃO DO TEMPO (MACDONALD, 2005).	59
FIGURA 34 – EXEMPLO DE ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA DE UMA SUPERFÍCIE METÁLICA EM AMBIENTE CORROSIVO EM FUNÇÃO DA RESISTÊNCIA DO COATING (MACDONALD, 2005).	60
FIGURA 35 - DIAGRAMA DE FLUXO PARA A MEDIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE ELETRODOS (MACDONALD, 2005).	62
FIGURA 36 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO RECOBRIMENTO DE CARÁTER CERÂMICO DE ÓXIDO DE BORO SOBRE FRAGMENTOS DE BRONZINAS (ERDEMIR ET AL, 1996).	63
FIGURA 37 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO EM FUNÇÃO DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE POR ESPECTROSCOPIA DE RAMAN, CHEGANDO A VALORES DE 0,03 (ERDEMIR ET AL, 1996).	65
FIGURA 38 – DETALHE DO FIO SOLDADO NA AMOSTRA EMBUTIDA TIPO P1 DE RECOBRIMENTO POLIMÉRICO.	68
FIGURA 39 – EXEMPLO DE REVESTIMENTO DE SILICATO EM IMAGEM DE COMPONENTE DE NITRETO DE SILÍCIO, ATRAVÉS DA TÉCNICA DE RECOBRIMENTO SLURRY (SÁNCHEZ, 2009).	70
FIGURA 40 – CARACTERIZAÇÃO DO ETANOL COMUM PUBLICADA PELA AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO ANP, MOSTRANDO O EXCESSO DE H_2O PRESENTE – DESVIO DE 39,8% (WWW.ANP.GOV.BR, JULHO 2014).	71
FIGURA 41 – MODELO ESQUEMÁTICO E REPRESENTATIVO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA, MOSTRANDO OS 3 ELETRODOS IMERSOS EM ELETRÓLITO E LIGADOS AO EQUIPAMENTO DE MEDIÇÃO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA SOLARTRON (OLIVEIRA FERNANDES, 2006).	72
FIGURA 42 – EXEMPLO DE AJUSTE DE PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS ATRAVÉS DE UM MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE DO SOFTWARE ZVIEW, COM DOIS RESISTORES E UM CAPACITOR, DISPOSTOS COMO MOSTRADO ACIMA.	73
FIGURA 43 – GRÁFICO DO POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO, AMOSTRA POLIMÉRICA P1 -0,67 V DE ESTABILIZAÇÃO, OBTIDO COM VALORES SEMELHANTES PARA TODAS AS AMOSTRAS.	76
FIGURA 44 – GRÁFICO NYQUIST DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA IMPEDÂNCIA DE AMOSTRA METÁLICA TIPO A, ENVELHECIMENTO DE 14 DIAS. DO DIA 5 PARA O DIA 8 AS AMOSTRAS FORAM ENVELHECIDAS, PORÉM NÃO FORAM MEDIDAS (FINAL DE SEMANA).	77
FIGURA 45 – I) GRÁFICOS NYQUIST AJUSTADOS DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA IMPEDÂNCIA DE AMOSTRA METÁLICA TIPO VW1, ENVELHECIMENTOS DE 02 (A),	

03 (B) E 04 (C) DIAS. O AJUSTE EXTRAPOLA O CRUZAMENTO DA IMPEDÂNCIA COM AS ABCISSA E PERMITE ESTIMAR A RP.	78
FIGURA 46 – VARIAÇÃO E TENDÊNCIA DA TAXA OU CORRENTE DE CORROSÃO AO LONGO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO EM HORAS DE AMOSTRAS METÁLICAS TIPO VWI.	80
FIGURA 47 – GRÁFICO NYQUIST DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA IMPEDÂNCIA DE AMOSTRAS POLIMÉRICAS TIPO P1, ENVELHECIMENTO DE 01 A 14 DIAS.	81
FIGURA 48 – GRÁFICOS NYQUIST AJUSTADOS, DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA IMPEDÂNCIA DE AMOSTRAS POLIMÉRICAS TIPO P1, ENVELHECIMENTOS DE 02 (A), 05 (B) E 07 (D) DIAS. O AJUSTE EXTRAPOLA O CRUZAMENTO DA IMPEDÂNCIA COM AS ABCISSA E PERMITE ESTIMAR A RP. O PRIMEIRO SEMICÍRCULO MENOR REPRESENTA A RESISTÊNCIA DO ELETRÓLITO.	82
FIGURA 49 – VARIAÇÃO E TENDÊNCIA DA TAXA DE CORROSÃO AO LONGO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO EM HORAS DE AMOSTRAS POLIMÉRICAS TIPO P1.	83
FIGURA 50 – GRÁFICO NYQUIST DE CARACTERIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA POR IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DE AMOSTRAS CERÂMICAS TIPO C1, AO LONGO DO ENVELHECIMENTO EM DIAS.	84
FIGURA 51 – GRÁFICOS NYQUIST AJUSTADOS DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA IMPEDÂNCIA DE AMOSTRAS CERÂMICAS TIPO C1, ENVELHECIMENTOS DE 02 (A), 07 (B) E 14 (C) DIAS. O AJUSTE EXTRAPOLA O CRUZAMENTO DA IMPEDÂNCIA COM AS ABCISSA E PERMITE ESTIMAR A RP.	85
FIGURA 52 – VARIAÇÃO E TENDÊNCIA DECRESCENTE DA TAXA DE CORROSÃO AO LONGO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO DE AMOSTRAS CERÂMICAS TIPO C1, EM HORAS.	87
FIGURA 53 – MICROSCOPIA ÓPTICA DE AMOSTRA METÁLICA TIPO VWI APÓS TESTE, INDICANDO PITES DE CORROSÃO NA COR MAIS ESCURA, ESCALA DE 36 μM A 390 μM	89
FIGURA 54 – VARREDURA 3D INDICANDO AS VARIAÇÕES DA SUPERFÍCIE METÁLICA TIPO VWI, RUGOSIDADE E PROFUNDIDADE DE UM DOS PITES DA SUPERFÍCIE NO TRIÂNGULO MOSTRADO.	90
FIGURA 55 – IMAGEM DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA POLIMÉRICA TIPO P1 INDICANDO PITES DE CORROSÃO NA COR MAIS ESCURA, ESCALA DE 36 μM A 390 μM	91
FIGURA 56 – MAPEAMENTO DA RUGOSIDADE 3D NA AMOSTRA POLIMÉRICA TIPO P1 INDICANDO AS VARIAÇÕES DE RUGOSIDADE NA SUPERFÍCIE ORIUNDAS DO FENÔMENO DE CORROSÃO.	92
FIGURA 57 – IMAGEM DE MICROSCOPIA DA SUPERFÍCIE CERÂMICA TIPO C1 INDICANDO SEMELHANÇA DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO INICIADA POR FENÔMENO DE ATRITO COM PARTÍCULAS EXISTENTES NO ÓLEO LUBRIFICANTE, ESCALA DE 36 μM A 390 μM	93
FIGURA 58 – MAPEAMENTO 3D DA SUPERFÍCIE CERÂMICA TIPO C1 INDICANDO VARIAÇÕES DE RUGOSIDADE ORIUNDAS DO FENÔMENO DE CORROSÃO.	94
FIGURA 59 – IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DE RECOBRIMENTO CERÂMICO TIPO C1, ESCALA DE 100 μM	95
FIGURA 60 – DETALHE EM MAIOR AUMENTO DA MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS DE RECOBRIMENTO CERÂMICO TIPO C1, ESCALA DE 30 μM	95
FIGURA 61 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DE RECOBRIMENTO METÁLICO TIPO VWI, ESCALA DE 100 μM	96
FIGURA 62 – DETALHE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DE RECOBRIMENTO METÁLICO TIPO VWI, INDICANDO LINHAS DE DESGASTE, ESCALA DE 10 μM	96
FIGURA 63 – DETALHE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DE RECOBRIMENTO POLIMÉRICO TIPO P1, ESCALA DE 100 μM	97
FIGURA 64 – DETALHE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DE RECOBRIMENTO POLIMÉRICO TIPO P1, ONDE HOVE ARRANCAMENTO DA SUPERFÍCIE, ESCALA DE UM MM.	97
FIGURA 65 – DETALHE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DE RECOBRIMENTO POLIMÉRICO TIPO P1, ESCALA DE 20 μM	98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE TIRAS DE BRONZINAS COM RECOBRIMENTO METÁLICO, DENOMINADAS AMOSTRAS TIPO VW1.....	66
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE TIRAS DE BRONZINAS COM RECOBRIMENTO POLIMÉRICO, DENOMINADAS AMOSTRAS TIPO P1.	66
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE TIRAS DE BRONZINAS COM RECOBRIMENTO CERÂMICO, DENOMINADAS AMOSTRAS TIPO C1.	67
TABELA 4 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE CIRCUITOS EQUIVALENTES DA AMOSTRA VW1, APÓS O QUARTO DIA DE ENVELHECIMENTO, REFERENTE À FIGURA 45 (A).....	79
TABELA 5 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE CIRCUITOS EQUIVALENTES DA AMOSTRA VW1, APÓS O SÉTIMO DIA DE ENVELHECIMENTO, REFERENTE À FIGURA 45 (B).	79
TABELA 6 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE CIRCUITOS EQUIVALENTES DA AMOSTRA VW1, APÓS O SÉTIMO DIA DE ENVELHECIMENTO, REFERENTE À FIGURA 45 (B).	79
TABELA 7 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE CIRCUITOS EQUIVALENTES DA AMOSTRA P1, APÓS O QUARTO DE ENVELHECIMENTO, REFERENTE À FIGURA 48 (C).....	82
TABELA 8– PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE CIRCUITOS EQUIVALENTES DA AMOSTRA P1, APÓS O SÉTIMO DIA DE ENVELHECIMENTO, REFERENTE À FIGURA 48 (D).....	83
TABELA 9– PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE CIRCUITOS EQUIVALENTES DA AMOSTRA C1, APÓS O PRIMEIRO DIA DE ENVELHECIMENTO, REFERENTE À FIGURA 51 (A).	86
TABELA 10– PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE CIRCUITOS EQUIVALENTES DA AMOSTRA C1, APÓS O SEGUNDO DIA DE ENVELHECIMENTO, REFERENTE À FIGURA 51 (B).	86
TABELA 11– PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE CIRCUITOS EQUIVALENTES DA AMOSTRA C1, APÓS O SÉTIMO DIA DE ENVELHECIMENTO, REFERENTE À FIGURA 51 (C).	86
TABELA 12– PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE CIRCUITOS EQUIVALENTES DA AMOSTRA C1, APÓS O DÉCIMO PRIMEIRO DIA DE ENVELHECIMENTO, REFERENTE À FIGURA 51 (D).	87

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 – CÁLCULO DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA, ATRAVÉS DA RAZÃO ENTRE A POTÊNCIA MEDIDA NO EIXO DE UM MOTOR ESTÁTICO EM FUNCIONAMENTO E A POTÊNCIA CALCULADA ATRAVÉS DA PRESSÃO DE COMBUSTÃO (FRANCHI ET AL, 2010).....	35
EQUAÇÃO 2 – CÁLCULO DA PRESSÃO DE ATRITO A PARTIR DA PRESSÃO DE COMBUSTÃO (FRANCHI ET AL, 2010).....	36
EQUAÇÃO 3- OXIDAÇÃO DE UM METAL GENÉRICO M.....	45
EQUAÇÃO 4- OXIDAÇÃO DO ÁTOMO DE FERRO FE.....	45
EQUAÇÃO 5- OXIDAÇÃO DO ÁTOMO E ALUMÍNIO AL.....	45
EQUAÇÃO 6- REDUÇÃO DO CÁTION H^+	45
EQUAÇÃO 7 – REDUÇÃO DO OXIGÊNIO O_2	46
EQUAÇÃO 8 – FORMAÇÃO DO ÂNION $(OH)^-$	46
EQUAÇÃO 9 – REDUÇÃO DE ÍONS METÁLICOS MULTIVALENTES MN^+	46
EQUAÇÃO 10- REDUÇÃO TOTAL PARA O ESTADO METÁLICO NEUTRO M.....	46
EQUAÇÃO 11 – TENSÃO SENOIDAL EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR Ω E O TEMPO T. ..	53
EQUAÇÃO 12 – CORRENTE SENOIDAL UTILIZANDO-SE AS MESMAS VARIÁVEIS DESCRITAS ACIMA.....	53
EQUAÇÃO 13 – EQUAÇÃO DA IMPEDÂNCIA COMO RAZÃO DO POTENCIAL PELA CORRENTE (LEI DE OHM).	53
EQUAÇÃO 14 – EQUAÇÃO DA IMPEDÂNCIA NA FORMA COMPLEXA.....	54
EQUAÇÃO 15 – EQUAÇÃO DE UMA CIRCUNFERÊNCIA DE RAIOS $R/2$ CENTRADA NO PONTO $(R/2,0)$ (FLORIO, 2003).....	55
EQUAÇÃO 16 – FÓRMULA DE WAGNER-TRAUD.	57
EQUAÇÃO 17 – EQUAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DAS CONSTANTES DE TAFEL E RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO.....	57
EQUAÇÃO 18 – CÁLCULO DA CAPACITÂNCIA.	59

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVO	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA.....	18
3.1.1 <i>Histórico</i>	18
3.1.2 <i>Visão geral do acionamento do trem de válvulas ou sistema de distribuição</i>	27
3.2 BRONZINAS.....	30
3.3 FALHAS PREMATURAS EM BRONZINAS E PROPOSTAS DE MELHORIA....	33
3.4 MISTURA ÓLEO LUBRIFICANTE E ETANOL	37
3.5 FALHAS EM BRONZINAS: CORROSÃO E FADIGA	41
3.5.1 <i>Corrosão de metais.....</i>	41
3.5.2 <i>Considerações Eletroquímicas</i>	45
3.5.3 <i>Fragilidade a quente ("hot short")</i>	46
3.5.4 <i>Fadiga de contato generalizada</i>	48
3.5.5 <i>Insuficiência de óleo na bronzina</i>	50
3.5.6 <i>Deformação plástica ou engripamento de bronzinas em regime de</i>	
<i>funcionamento</i>	51
3.6 IMPEDÂNCIA	52
3.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	53
3.7.1 <i>Fundamentos de espectroscopia de Impedância.....</i>	58
3.7.2 <i>Vantagens e Limitações</i>	61
3.8 MATERIAIS AVANÇADOS APLICADOS EM SUPERFÍCIES DE	
DESGLIZAMENTO PARA MINIMIZAÇÃO DE ATRITO.....	63
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	66
4.1 MATERIAIS	66
4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BRONZINAS PARA MOTORES A	
COMBUSTÃO FLEXÍVEIS.....	68
4.2.1 <i>Corte</i>	68
4.2.2 <i>Embutimento.....</i>	68
4.2.3 <i>Microscopia Confocal a Laser</i>	68
4.2.4 <i>Comportamento elétrico das amostras antes da exposição.....</i>	69
4.2.5 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	69
4.2.6 <i>Comportamento elétrico – Espectroscopia de Impedância.....</i>	70

4.3	RECOBRIMENTO DA AMOSTRA DO TIPO C1	70
4.4	CONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS NO MEIO CORROSIVO VARIANDO- SE ROTAÇÃO E TEMPERATURA	71
4.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA: MÉTODO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA - EIE	72
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
5.1	ANÁLISE DE CORROSÃO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM AMOSTRAS DE BRONZINAS	75
5.1.1	<i>Caracterização eletroquímica de espectroscopia por impedância de amostras tipo VW1</i>	76
5.1.2	<i>Caracterização eletroquímica por espectroscopia por impedância de amostra polimérica tipo P1</i>	81
5.1.3	<i>Caracterização eletroquímica por espectroscopia por impedância de amostras cerâmicas tipo C1</i>	84
5.2	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA E CONFOCAL A LASER DAS AMOSTRAS APÓS OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	89
5.2.1	<i>Caracterização do aspecto de corrosão por microscopia de amostra tipo VW1 metálica após teste</i>	89
5.2.2	<i>Caracterização do aspecto de corrosão por microscopia de amostras tipo P1 cerâmicas após teste</i>	90
5.2.3	<i>Caracterização do aspecto de corrosão por microscopia de amostras tipo C1 cerâmicas após teste</i>	92
5.3	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	94
6.	CONCLUSÕES.....	99
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

1. INTRODUÇÃO

A utilização de etanol como combustível para veículos com motores a combustão interna teve início em função da previsão de escassez de combustíveis fósseis, bem como do impacto ambiental causado pela extração e queima destes recursos.

Comprovadamente menos danoso, o etanol passou a realizar importante papel na sociedade, trazendo vários benefícios, entre eles recursos para pesquisas em desenvolvimento de novos materiais compatíveis com as novas tecnologias surgentes.

Em contrapartida, sabe-se da literatura que o etanol hidratado ou anidro contém água em sua mistura (em torno de 4%) e outros compostos agressivos e dilutivos ao óleo lubrificante, produto fundamental para a vida útil de um motor (KOCH, 2009). Fenômenos como desgaste prematuro, corrosão e fadiga passam a aparecer com mais frequência durante o uso do motor, sobretudo nos componentes cíclicos metálicos internos de um motor motivando linhas de pesquisa em tribologia, técnicas de análise de desgaste e corrosão e simulações matemáticas, todas com o intuito de entender os novos fenômenos oriundos da utilização do novo combustível e suas misturas e derivados.

O Brasil, através do programa “Inovar Auto”, do governo federal, cria estímulo à inovação tecnológica em troca de incentivo fiscal para as indústrias montadoras de veículos locais. O programa propõe, entre outras coisas, que as montadoras desenvolvam soluções para motores à combustão interna em automóveis populares e que utilizem etanol e/ou gasolina como principal combustível, para que se tornem cada vez mais eficientes energeticamente. A cadeia de produção do etanol no Brasil, desde o transporte da semente, produção agrícola, e transporte do produto até os postos de abastecimento apresenta um balanço de CO₂ favorável frente aos combustíveis fósseis.

O etanol se torna uma excelente opção para a sustentabilidade na Indústria da Mobilidade, exigindo, dessa forma, investimentos em todas as áreas correlatas, como por exemplo, plantio, extração, produção, e fiscalização. Em contrapartida, quando comparado com a gasolina, o etanol tem a pressão de vapor superior, o que prejudica o processo de atomização que ocorre nos bicos injetores de combustível, na parte superior do motor, dificultando a combustão completa. Esta, incompleta, leva a contaminação dos componentes metálicos com álcool anidro, o qual atua como solvente, prejudicando a lubrificação. Devido a esta reação, a lubrificação falha aumentando o atrito, o qual por sua vez, aumenta o consumo de combustível, levando ao aumento da emissão de CO₂. Consequentemente, o

atrito entre os componentes móveis do motor passa a ser um ponto de considerável perda de energia.

O resultado destas reações se apresenta em um veículo movido ao etanol de má qualidade e pelo fato de não estar em constante manutenção, este veículo apresenta avarias precoces e desgaste excessivo no motor dentre elas a corrosão. Esta, por sua vez, irá aumentar o consumo de combustível além do óleo lubrificante conduzindo a uma diminuição de vida útil do veículo.

O casquilho, ou bronzina, é um componente responsável por evitar o contato entre o virabrequim (eixo rotatório que capta o movimento das bielas e pistões dentro dos cilindros, e o transfere para o câmbio), e o bloco (“corpo”) do motor. Outra importante função da bronzina é atuar fisicamente na hidrodinâmica do lubrificante. A bronzina atua também como um dispositivo de proteção, evitando que o motor falhe por engripamento (um “fusível”), uma vez que, sob condições extremas, este componente se degrada antes que isso aconteça.

Geralmente, nos laboratórios da indústria, o trabalho de avaliar as bronzinas apresenta dois agravantes: não é uma tarefa simples, nem tampouco de baixo custo.

O objetivo deste trabalho é tentar encontrar uma solução para o problema. Para atingir tal meta deve-se preparar e testar três diferentes revestimentos para os casquilhos, que sejam resistentes à corrosão da mistura etanol, água e óleo (simulando regimes de utilização em laboratório). É necessário que se entenda no presente trabalho a variação de processos de corrosão e transporte de massa através de um método qualitativo, rápido e econômico frente aos atuais Laboratórios de motores, utilizando-se, para tais espectros de impedância gerados em solução aquosa pós-condicionamento em ambiente corrosivo determinado.

O método final do trabalho propõe contemplar a análise de corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica que pode permitir estudar quaisquer dos componentes metálicos internos de um motor a combustão.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como principal objetivo a análise do comportamento de corrosão de três diferentes tipos de camadas de material sobre fragmentos de bronzinas, de motores à combustão interna movidos a etanol e a gasolina, conhecidos como flexíveis, através de espectroscopia de impedância eletroquímica, reproduzindo em laboratório as piores condições de trabalho a que são submetidas em uso, tais como: concentração da mistura e temperatura de 60° C (KOCH, 2009).

Ao final desta pesquisa propõe-se um método qualitativo e quantitativo de comparação da taxa de corrosão ao longo do tempo de condicionamento de amostras metálicas, poliméricas e cerâmicas, estas recobertas, através de técnica *slurry*, com óxido de boro que da literatura pode trazer benefícios tribológicos ao material. As amostras foram condicionadas em meio corrosivo, composto de etanol e óleo lubrificante comuns, em concentração, temperatura e rotação baseadas em norma de testes presente na indústria automobilística. O método comparativo foi proposto através da determinação gráfica da grandeza resistência de polarização nos espectros de impedância eletroquímica das amostras em solução aquosa de NaCl de 0,1 M (Molar). A variação da resistência de polarização é proporcional ao inverso da corrente de corrosão (MACDONALD, 1983).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo explicitaremos para o leitor a tecnologia de funcionamento de motores à combustão interna flexíveis, o que se constitui, atualmente, como padrão na indústria automobilística. Desta forma, o intuito é de que o leitor possa entender as condições de trabalho de seus componentes internos cíclicos do motor e, seu desgaste. Além disso, o leitor poderá ter uma breve introdução à ciência conhecida como tribologia e estará preparada a investigar as propostas de melhoria e proteção a corrosão, através de técnicas modernas de análise de espectros de impedância eletroquímica. O objetivo desta revisão é situar a tecnologia atual presente na indústria automotiva e propor técnicas e materiais que sirvam de alternativa aos atuais.

3.1 MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA

O tópico descreve o princípio de funcionamento dos motores de combustão interna através de um breve histórico sobre a evolução dos motores ao longo do tempo. O funcionamento destes motores é baseado na compressão da mistura ar-combustível dentro de uma câmara fechada por um sistema biela-manivela o que resulta em elevadas pressões através da combustão da mistura transferindo este trabalho para as rodas do veículo. Os motores podem ser classificados de variadas maneiras, as quais serão aqui discutidas.

3.1.1 Histórico

Motores de combustão interna são máquinas térmicas que tem por objetivo gerar trabalho através da liberação de calor proveniente de reações físico-químicas com o principal objetivo de transformar o movimento retilíneo do pistão em movimento circular do virabrequim, trabalho este obtido por diferentes fontes de energia, como combustão, energia elétrica, energia atômica, etc.

Devido a simples forma construtiva de obter trabalho e grande durabilidade, os motores de combustão interna têm sua utilização em larga escala em todos os setores da sociedade.

Até o início de 1800, acreditava-se que o calor era um fluido chamado calórico contido em todos os objetos, que objetos quentes possuíam mais fluido calórico do que objetos frios. Acreditava-se, então que, quando dois objetos entravam em contato com esse fluido, passava de um objeto para o outro a fim de se estabelecer o equilíbrio. Este conceito equivocado atrasou o desenvolvimento da termodinâmica e consequentemente a construção dos motores de combustão.

Alguns estudos nesta área deram continuidade ao processo do calor e dentre eles, Laplace e Lavoisier (1783) introduziram o conceito de calor específico e nessa mesma época surgiu a ideia de que o calor era uma forma de energia. Papim (1687) construiu a primeira máquina a vapor usando o princípio de que o volume de um gás é inversamente proporcional à sua pressão. Von Rumfor (1798) notou o surgimento do calor por fricção. Mayer e Poisson (1842) calcularam a equivalência do trabalho em calor a partir da expansão adiabática dos gases e definiram a equação do gás ideal. Joule mediu diretamente a equivalência do trabalho e calor (apud, VARELLA, 2012).

Sucessivas descobertas foram realizadas até que Helmholtz (1847) concluiu a primeira lei da termodinâmica sobre a conservação da energia. A primeira Lei da Termodinâmica diz *todas as formas de energia são mutuamente conversíveis e a energia de um sistema fechado e isolado permanece constante*. Clausius (1865) concluiu a segunda lei sobre a disponibilidade de calor para conversão em energia mecânica (entropia). A segunda Lei da Termodinâmica vai dizer *que é impossível em uma máquina qualquer, sem auxílio externo, o transporte do calor de um corpo para outro mais quente* (apud, VARELLA, 2012).

A ideia de se construir um motor aproveitando a força expansiva dos gases provenientes da combustão de pólvora num cilindro fechado tinha sido proposta pelo Padre Hautefoille em 1652, no entanto este não deixou nada escrito sobre o assunto (apud, VARELLA, 2012).

Huygens (1680) propôs um motor cujo combustível era a pólvora e funcionaria com cilindro e pistão. Em 1687, Denis Papim desenvolveu e descreveu o princípio de funcionamento de uma máquina a vapor com pistão. Em 1767, James Watts construiu um motor a vapor com sistema de resfriamento dos cilindros (apud, VARELLA, 2012).

Robert Steet (1794) obteve a patente de um motor de combustão interna que consistia em dois cilindros horizontais, sendo que o cilindro bomba produzia a energia que seria utilizada para a movimentação do cilindro de potência. Esses cilindros ligavam-se por meio de uma transmissão por corrente, constituída por um eixo de manivelas munido de um diferencial. Por meio do acionamento de uma chave de partida, dava-se o funcionamento do

cilindro bomba que por sua vez acionava o cilindro de potência. Teria sido o primeiro motor a combustão interna no qual o combustível líquido seria queimado diretamente no cilindro, no entanto o inventor não construiu o motor proposto (apud, VARELLA, 2012).

B. Thompson (1797) durante a construção de um canhão começa a observar a equivalência entre calor e trabalho, aumentando com isso as possibilidades de cálculos sobre os motores. O inventor da iluminação a gás, Phillip Leben obteve em 1801, a patente de um motor de combustão que funcionava tendo como princípio a expansão dos gases proveniente da combustão de uma mistura de ar e gás inflamado (apud, VARELLA, 2012).

A partir desse motor começou a ser estudada a possibilidade de transformar movimento retilíneo em movimento de rotação. Em 1863, Lenoir construiu um triciclo com motor a gás de hulha ou óleo leve (xisto ou alcatrão) vaporizado em carburador tipo primitivo de apenas 1,5 cavalos de força. Notou-se a importância de um mecanismo de ignição para o início do funcionamento dos motores de combustão interna, devido as dificuldades encontradas para colocar seu motor em funcionamento. O gás era comprimido no interior de um cilindro, em seguida dava-se a combustão por intermédio de uma faísca elétrica. Nesse motor não havia a mistura do combustível com o ar, sendo que somente o combustível (o gás hulha) era comprimido no cilindro. Lenoir não foi capaz de compreender a importância da mistura do combustível com o ar no processo da combustão para o aumento da produção de calor devido ao aumento da quantidade de oxigênio. Apesar do sucesso que obteve com o motor, este não chegou a ser comercializado (apud, VARELLA, 2012).

Durante o ano de 1854, foi construído o primeiro motor de combustão de dois tempos por Dugald Clerk, contudo, esse motor foi apresentado somente em 1881. Gottlieb Daimler, um estudioso alemão que imaginou a diminuição do tamanho do motor de dois tempos, introduziu a ignição por ponto quente no motor, o que tornou viável a construção dos automóveis. Posteriormente, Barsanti e Matteucci (1857) construíram um motor de pistão livre que operava da seguinte forma: a expansão dos gases da combustão impulsionava o pistão verticalmente para cima e quando o pistão descia, pela ação da gravidade, acionava uma catraca, o qual por sua vez acionava um eixo. Foi comercializado por Otto e Langen até o ano de 1867 (apud, VARELLA, 2012).

Finalmente, Nikolaus August Otto (1876), alemão, caixeiro viajante e sócio de uma fábrica de motores a gás, foi quem construiu depois de ter inventado independentemente o mesmo ciclo descrito por Beau de Rochas, o motor que foi chamado de OTTO silencioso. É interessante saber que Otto conheceu o projeto e o motor de Lenoir, construindo primeiro um motor semelhante. Após esse experimento, Otto conseguiu formar uma opinião e solidificar

seus conhecimentos para somente em 1878 apresentar seu motor na Feira Internacional de Paris. Este passo foi fundamental na história do desenvolvimento de motores a combustão interna proporcionando a produção em larga escala.

Inicialmente, Otto movimentou o pistão manualmente até onde pôde. Esse movimento do pistão resultou na compressão da mistura ar-combustível no cilindro. Tendo feito isso, ligou a ignição e ocorreu a explosão seguida de rápidas rotações no volante do motor. Depois desta descoberta, Otto se associou com o engenheiro Eugen Logen e fundou a N. A. OTTO & CIA, primeira fábrica de motores de combustão do mundo. Em 1893, Rudolf Diesel, alemão, engenheiro, inventou o tipo de motor que hoje leva seu nome: motor diesel e após mais quatro anos de estudos e experimentos conseguiu chegar à criação de um motor operacional. As diferenças básicas entre seu motor e o de OTTO se constituem na forma de misturar o ar com o combustível e a ignição do motor: no motor a diesel a ignição é produzida por compressão, ao passo que no motor de ciclo OTTO a mesma ocorre por centelha elétrica. Tais processos podem ser observados na figura 1 e correspondem a um ciclo do motor.

O motor de combustão interna de quatro tempos gera trabalho em apenas um dos seus tempos. Nos outros tempos, o movimento se mantém por inércia através dos contrapesos do eixo giratório chamado virabrequim, ou, além da inércia, pela sequência de combustões, no caso de motores multicilindros.

- I) Admissão: permite a entrada do combustível com o ar atmosférico no cilindro
- II) Compressão: comprime-se a mistura para aumentar a eficiência do processo
- III) Combustão/expansão: ignição do combustível, provocando a expansão dos gases, o que gera trabalho.
- IV) Exaustão: exaustão dos gases provenientes da combustão do combustível.

Após as fases exibidas na figura 1, seguem algumas classificações dos motores:

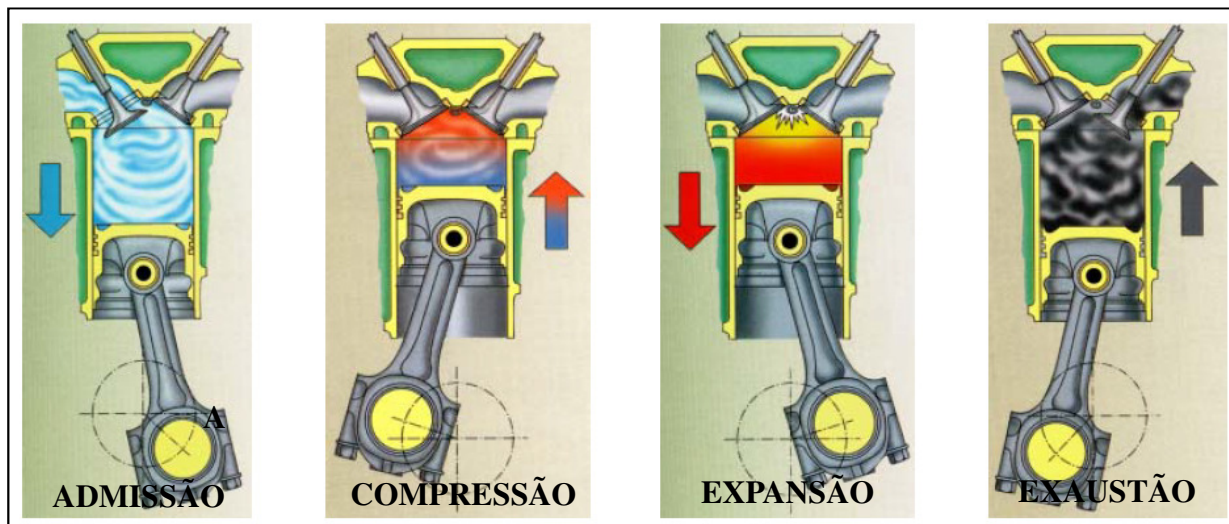


FIGURA 1 - Motor de Combustão Interna de 4 Tempos (BRUNETTI, 2012).

1. Quanto ao comportamento do fluido ativo – FA:
 - Motores de combustão externa - MCE, quando a combustão se processa externamente ao FA, por exemplo, máquina a vapor;
 - Motores de combustão interna – MCI, quando o FA participa diretamente da combustão.
2. Quanto à alimentação de combustível:
 - Alimentação através de carburador;
 - Alimentação através de um sistema de injeção de combustível, direta ou indireta.
3. Quanto à disposição dos órgãos internos:
 - Em linha;
 - Em “V”;
 - Opostos ou boxer;
 - Em “W”;
 - Radial ou estrela.
4. Quanto ao sistema de arrefecimento:
 - Arrefecimento a ar;
 - Arrefecimento à água.
5. Quanto ao formato do trem de válvulas (cabeçote) e distribuição mecânica:

- Número de válvula
 - Duas por cilindro;
 - Mais de duas por cilindro.
 - Posição do comando de válvula
 - No bloco do motor;
 - No cabeçote;
 - Número de eixo comando de válvulas
 - Um – VHC (valve head camshaft ou OHC (overhead camshaft));
 - Dois – DOHC (double overhead camshaft).
6. Quanto à alimentação de ar
- Naturalmente aspirado;
 - Sobrealimentados.
7. Quanto à relação entre diâmetro (D) e curso do pistão (S)
- $D < S$, Motor subquadrado;
 - $D = S$, Motor quadrado;
 - $D > S$, Super quadrado.
8. Quanto à rotação (n)
- Rápidos: $n > 1500$ RPM;
 - Médios: $600 < n < 1500$ RPM;
 - Lentos: $n < 600$ RPM.
9. Quanto ao número de cilindros
- Monocilindro, um cilindro;
 - Dois ou mais cilindros, multicilindros.
10. Quanto ao número de tempos
- 2 tempos;
 - 4 tempos.

Tais classificações são expostas na literatura e auxiliam o mapeamento das configurações mais suscetíveis aos fenômenos de desgaste e corrosão aqui tratados. Quanto maior for o número de cilindros, por exemplo, maior será o número de componentes cíclicos metálicos, maior a área exposta a ambientes agressivos. Quanto maior for o controle eletrônico, ou seja, um motor não carburado, maior será o controle da mistura bem como dos produtos da combustão e consequente controle de fenômenos indesejados.

O motor de quatro tempos funciona com uma explosão ou combustão de quatro tempos. Ele é chamado assim porque seu funcionamento se baseia exatamente em quatro estágios ou tempos diferentes, tais como expõe Varella (2012):

1º Estágio: nesse estágio, o pistão do motor move-se para baixo e puxa a mistura de combustível (vapor) e ar atmosférico através da válvula de entrada.

No presente trabalho estudar-se-á esta fase, mostrada na figura 2, especificamente, pois desta sucção surge o combustível etanol e água em forma de vapor, no caso de motores flexíveis, que contaminará o óleo lubrificante gerando um ambiente corrosivo para as bronzinas.

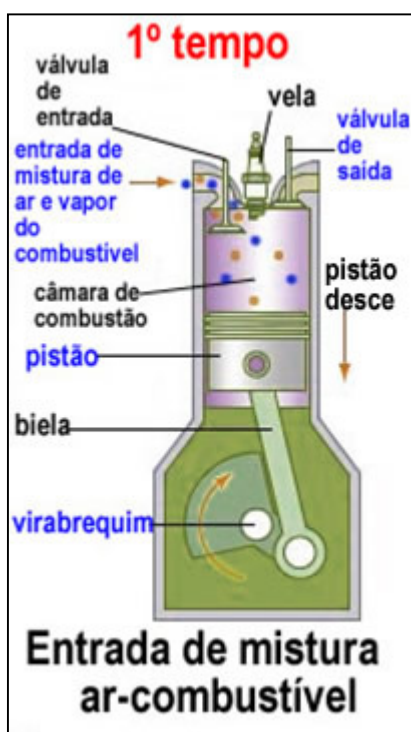


FIGURA 2 - 1º TEMPO: entrada de mistura de ar-combustível (BRUNETTI, 2012).

2º Estágio: depois que a câmara de combustão foi preenchida, a válvula de entrada da mistura de ar e vapor de combustível é fechada e o pistão sobe, comprimindo essa mistura.

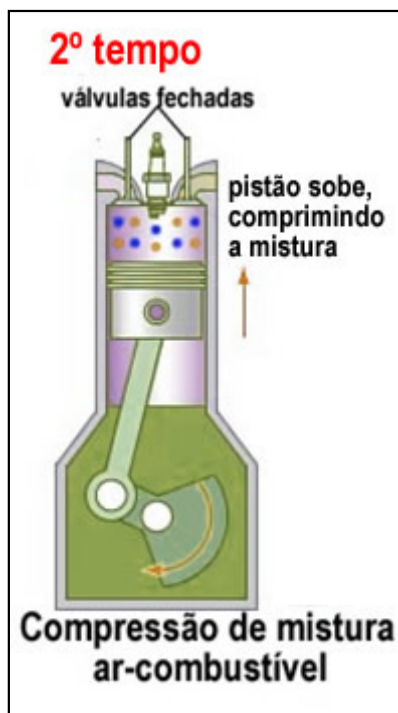


FIGURA 3 - 2º TEMPO: compressão de mistura ar-combustível e sistema fechado (BRUNETTI, 2012)..

É muito importante que o combustível resista a essa compressão, não explodindo antes do 3º tempo. Se o combustível explodir prematuramente durante a compressão, mostrada na figura 3, diminuir-se-á a potência do motor e produzir-se-á um ruído conhecido como batida de pino (*knocking*).

As gasolinas com maior índice de octanagem são melhores devido a este fato: quanto maior for o índice de octanagem, mais resistente à gasolina será à compressão sofrida e melhor será o desempenho do motor. É por isso também que se adicionam antidetonantes à gasolina como o etanol. Este combustível utilizado nas análises do presente trabalho mostra-se mais sustentável em toda a sua cadeia de produção, além de oferecer melhores respostas na pressão de combustão, ou seja, melhor desempenho. Em contrapartida tem-se um aumento da severidade em corrosão.

3º Estágio: quando o pistão atinge o ponto máximo, a vela de ignição emite uma faísca elétrica que provoca a explosão, deslocando o pistão para baixo, como mostrado nas figuras 4 e 5. A energia cinética dos gases em expansão é transmitida para o pistão, que movimenta o eixo do virabrequim, fazendo o carro se movimentar.

Em termos de geração de energia neste modelo estão os principais conceitos termodinâmicos, pois é nesta fase que a energia térmica (proveniente da combustão) é transformada em energia mecânica.



FIGURA 4 - 3º TEMPO: explosão da mistura ar mais combustível (BRUNETTI, 2012).

Uma imagem da faísca produzida pela vela de ignição é mostrada a seguir na figura 5:



FIGURA 5 - Faísca da vela de ignição que leva a explosão (VARELLA, 2012).

4º Estágio: o pistão sobe novamente e a válvula de exaustão ou de saída é aberta, permitindo que os gases resultantes da combustão sejam liberados, como mostrado na figura 6. Quando essa válvula se fecha, a válvula de entrada é aberta e o processo recomeça.



FIGURA 6 - 4º TEMPO: escape dos gases eliminados durante a combustão (BRUNETTI, 2012).

Os gases de exaustão, mostrados na figura 6, oriundos da queima incompleta da combustão podem transportar elementos corrosivos para componentes metálicos suscetíveis a este fenômeno. A seguir, analisar-se-á a visão geral do acionamento do trem de válvulas ou sistema de distribuição, a fim de expor todos os componentes a ambientes agressivos à superfície de contato.

3.1.2 Visão geral do acionamento do trem de válvulas ou sistema de distribuição

O trem de válvulas está localizado no cabeçote que constitui a parte superior do motor e desempenha as funções de controlar a entrada e saída de insumos através das válvulas e do eixo comando, o tempo exato para a entrada da mistura ar-combustível nos motores de ignição por faísca e ar nos motores de ignição espontânea; controla a saída dos gases

produzidos na combustão, além de garantir a compressão do motor e o máximo aproveitamento da energia produzida na queima do combustível.

O sistema de distribuição permite também controlar a eficiência volumétrica do motor através de sensores eletrônicos. Neste momento, cabe explicitar que em se tratando de um sistema metálico que tem contato com a mistura ar e combustível, este pode ser analisado eletroquimicamente da mesma forma que a bronzina, tema abordado no presente trabalho.

Wang (2007) fornece uma visão geral do que é um sistema de acionamento de válvulas. Como função deste sistema, ele descreve o uso das válvulas de admissão e exaustão para controlar, no domínio do tempo, a entrada e a saída dos gases de cada cilindro individualmente, obedecendo a cada ciclo de operação do motor. As válvulas devem responder rapidamente à ação do trem de válvulas, e devem vedar o cilindro contra as pressões e temperaturas provenientes da combustão.

Na figura 7 observam-se o sistema de acionamento de válvulas de admissão e o de escape.

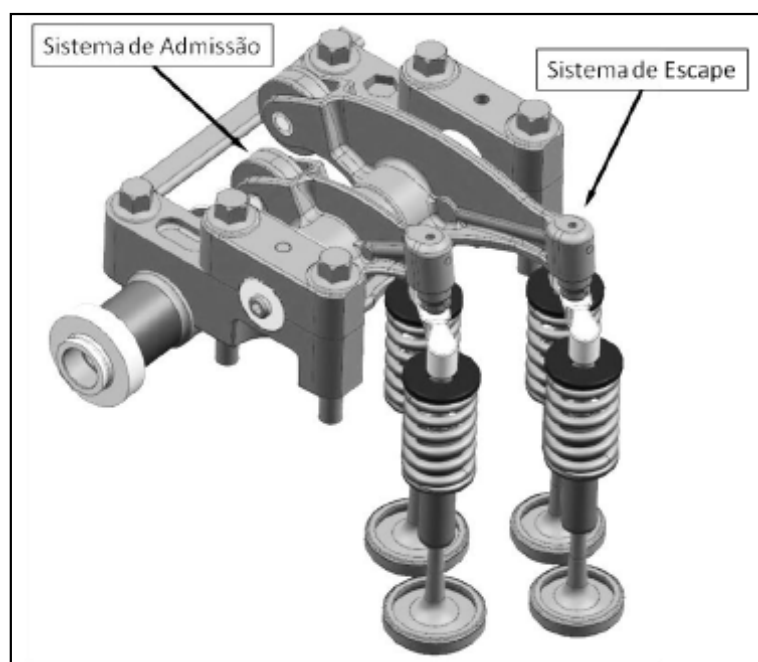


FIGURA 7 - Sistema Completo de Acionamento de Válvulas (BRUNETTI, 2012).

O sistema de acionamento de válvulas consiste basicamente pelo eixo comando de válvulas, com seus vários cames, estrutura metálica elíptica e mecanicamente resistente atuante no momento de inércia giratório do sistema, um ou mais elementos de transferência entre o eixo comando e as válvulas, molas, retentores, travas e as válvulas. Os elementos de transferência são, usualmente, os balancins, as varetas ou os compensadores de folga, e guias

de válvula. Todos estes são expostos aos produtos da queima de combustível. Na figura 8 observam-se os detalhes do acionamento das válvulas de escape do sistema mostrado na figura 7.

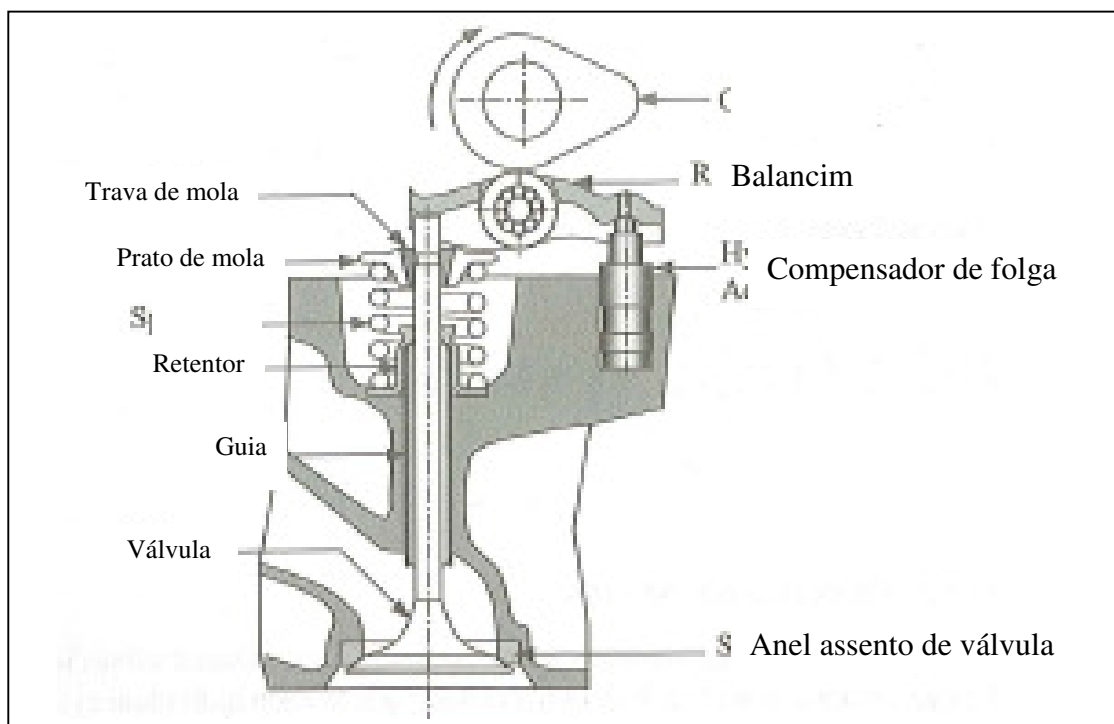


FIGURA 8 - Componentes do acionamento de trem de válvulas (BRUNETTI, 2012).

As válvulas dentro do sistema de acionamento de válvulas têm a função de controlar diretamente o processo de troca de gases. As válvulas de admissão e exaustão permitem que o ar, ou a mistura ar-combustível, entre na câmara de combustão durante a fase de admissão, mantenha selada a câmara de combustão durante as fases de compressão e combustão e permita a saída dos gases durante a fase de exaustão.

Os elementos de transferência, tais como balancins e varetas, são utilizados para transferir o movimento alternativo dos comes do eixo de comando para as válvulas. Geralmente elementos hidráulicos, os compensadores de folga são colocados no sistema de trem de válvulas para proporcionar um meio de compensação ou amortecimento na variação de comprimento dos componentes do trem de válvula durante o funcionamento do motor. Todo este sistema tem a função de permitir a combustão sobre a superfície do pistão, que em conjunto com a biela transfere o trabalho para o virabrequim. Estes conjuntos são dispostos de forma integrada e esta integração se dá através de um componente denominado bronzina ou casquilho.

A seguir analisar-se-á a bronzina, que é o objeto deste estudo, buscando conhecer sua importância e funcionamento dentro de um motor. Vale ressaltar que o método de análise de corrosão eletroquímica proposto servirá de base às atividades futuras que desenvolvam também ensaios para toda a gama de componentes cíclicos metálicos internos acima apresentados.

3.2 BRONZINAS

Para análise da durabilidade de uma bronzina ou de outro componente metálico frente aos processos de corrosão e desgaste deve-se entender a construção e a função da mesma dentro de um motor.

Primeiramente constata-se que bronzinas são peças de aço cobertas com diferentes ligas antifricção. As principais funções das bronzinas são reduzir o atrito entre uma parte móvel de um motor e a parte estática a ela ligada e resistir a elevadas cargas, principalmente a cargas de alto impacto causado pela combustão que ocorre no motor (NIGRO, 1999).

A figura 9 ilustra as camadas de uma bronzina e suas respectivas funções. Uehara et al em 2010 publicaram o desenvolvimento de uma bronzina com benefício tribológico oriundo de uma quarta camada, da ordem de 4 micrometros de espessura, sobre a chamada camada difusora metálica.

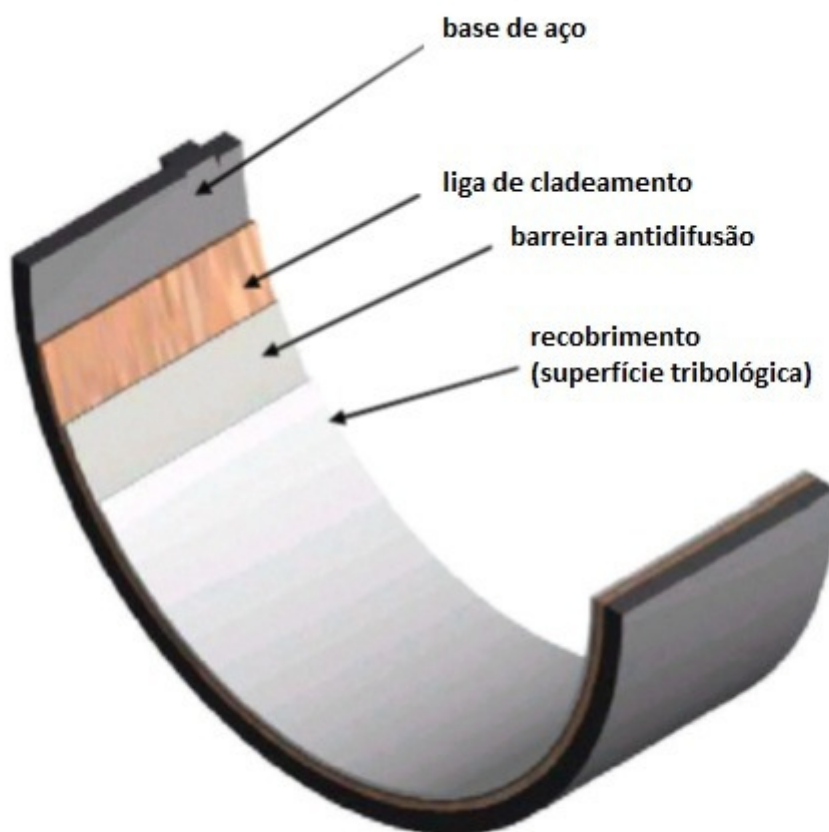


FIGURA 9 – Camadas de uma bronzina polimérica para motores a combustão (UEHARA 2011).

A maior parcela de desgaste normal de uma bronzina ocorre quando da partida do motor ou no início da operação, a chamada fase fria ou partida, após a qual o desgaste continua, mas em ritmo bastante reduzido. Em função da menor pressão de vapor do etanol esta fase fria em motores a combustão flexíveis, é maior de idade duração, aumentando este desgaste (TOMANIK, 2000).

As condições de testes propostas no presente trabalho simulam estas condições de início de funcionamento na fase fria, bem como motores novos, pois se sabe que a corrosão ocorre nestas condições, quando as folgas são menores e o desgaste mais suscetível (NIGRO, 1999).

Casquilhos, outra denominação das bronzinas são componentes internos do motor à combustão. Sua função é fornecer uma superfície de apoio e guia para peças ou componentes giratórios, reduzindo substancialmente o atrito entre tais componentes, o que resulta na melhora da precisão. As bronzinas são amplamente empregadas na indústria automobilística,

atuando, por exemplo, entre o virabrequim e o bloco do motor. Geralmente são montadas sobre duas carcaças semicirculares contrapostas, em aço, mas podem também aparecer em forma anelar (“bucha”) (KOCH, 2009).



FIGURA 10 – Bronzinas de biela em formato de bucha, mostrando na região escura a queima do lubrificante (KOCH, 2009).

São compostas por ligas metálicas, geralmente constituídas por aço. As ligas utilizadas podem ser cobre-chumbo, cobre-estanho e estanho-alumínio. É de suma importância que sejam projetadas e fabricadas para que o revestimento interno tenha um contato perfeito com o alojamento de aço para que o calor gerado pelo atrito (em funcionamento) seja dissipado por condução, evitando assim um superaquecimento (ZOTTIN, 1992).

Os casquilhos são ainda dispositivos de segurança, atuando analogamente como um “fusível”. Em caso de sobrecarga do motor, seja por falta de manutenção adequada ou uso inadequado, por exemplo, eles são acionados antes que haja danos irreparáveis (TOMANIK, 2000). Esta sobrecarga pode ser causa ou consequência de determinada falha na peça. Por tratar-se de componente metálico exposto a esforços da ordem de toneladas, ambientes corrosivos a abrasivos, bem como aos esforços menores intermitentes, falhas prematuras são comuns e serão explicitadas no próximo capítulo.

Há tecnologias que permitem a introdução de micro poros sinterizados na liga metálica, para facilitar a entrada e circulação do fluido lubrificante, reduzindo substancialmente o coeficiente de atrito, o contato e a sobrecarga. Quando o tempo de vida útil da bronzina é ultrapassado ocorre o aparecimento de ruídos no motor ('rajadas') e uma diminuição da pressão do óleo lubrificante (ZOTTIN, 1992). Em contrapartida, a busca pela redução de atrito através de melhorias do contato com o lubrificante, pode em alguns casos

prejudicar a resistência à corrosão, uma vez que o óleo contaminado com etanol e água pode criar um ambiente corrosivo e romper a camada de recobrimento polimérica.

Desgastes normais são indicados por pequena quantidade de riscos na superfície da bronzina, provocados por partículas estranhas não retidas pelo filtro de óleo. Esses riscos não representam problemas, desde que a liga-base não seja atingida, sendo que, com a operação contínua, o desaparecimento desses riscos ainda pode ocorrer na forma de um polimento. Processos de corrosão afetam a camada metálica causando degradação.

Pelo fato de que as bronzinas constituem o objeto deste estudo, relata-se no tópico a seguir quais podem ser as falhas prematuras nelas encontradas.

3.3 FALHAS PREMATURAS EM BRONZINAS E PROPOSTAS DE MELHORIA

A abrasão da superfície superior da bronzina, quando em ambiente modelo em termos de lubrificação, como mostrado nas perfeitas linhas de usinagem da figura 10 ocorre com a contrapeça, o virabrequim, componente de grandeza de inércia amplamente presente, visto que se trata de um componente pesado, variando entre 10 e 15 kg. Segue na figura 11 uma imagem de bronzina após o uso.



FIGURA 11 – Linhas de usinagem de uma Bronzina em perfeitas condições, após o uso (Manual de falhas MAHLE, 2013).

Folco, Franchi e Silva (2010) desenvolveram um estudo para o alcance de desempenho satisfatório com melhorias nos componentes cíclicos metálicos, buscando assim promover um aumento do torque e potência ao longo de toda a área de rotação. Foram utilizadas novas tecnologias de materiais e redução de peso. Trata-se de método mecânico, em

laboratório de motores de comparações de forças teóricas e práticas, donde a diferença pode ser convertida na potência de atrito. Assim, os estudos propuseram melhorias adequadas, devido a redução de peso, vedações de baixo atrito, entre outras propostas. As bronzinas, por serem componentes de baixo custo de desenvolvimento costumam estarem presentes em linhas de pesquisa de aumento de robustez e consequente redução de consumo de combustível e emissão de gases de efeito estufa.

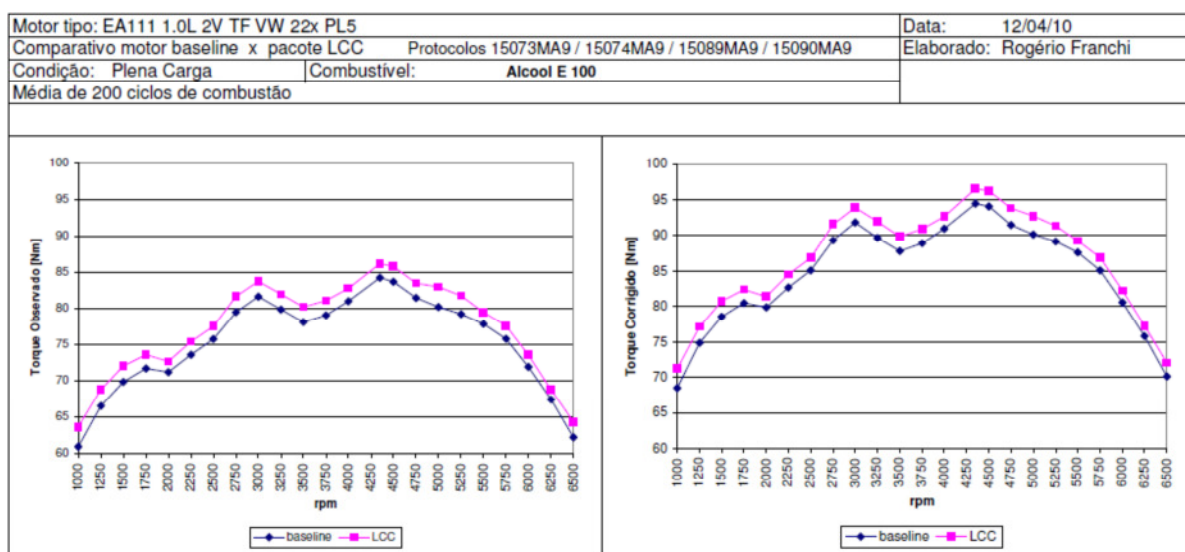


FIGURA 12 - Ganho de torque, através de reduções de peso e atrito (FRANCHI et al, 2010).

A figura 12 explicita o ganho de torque através de um conjunto de propostas de alterações em componentes metálicos de um motor, dentre as quais uma camada de redução de atrito em bronzinas, ganho este com resultados positivos também na vida útil do motor. O estudo ainda buscou mostrar o ganho na diminuição de emissão de gases de efeito estufa, dentre eles o CO_2 , tendo como desafio maior a queda do consumo de combustível com desempenho satisfatório.

Folco, Franchi e Silva (2010) propuseram os seguintes pontos a serem analisados:

- Válvulas de admissão e escape: Redução de massa de 64 gramas.
- A redução da carga da válvula de bobina.
- Redução de atrito em movimentos relativos: Selo de árvore de cames, vedação da válvula.
- Selo da Bomba de óleo - versões de baixo atrito.
- Bronzinas de menor atrito.

O cálculo da eficiência energética utilizado por Folco, Franchi e Silva (2010) baseou-se nos seguintes dados:

$$P_{\text{eixo}} = n \cdot P_{\text{disponivel}}$$

$$\frac{P_{\text{eixo LCC}}}{P_{\text{eixo Serie}}} = \frac{n_{\text{LCC}} \cdot P_{\text{disponivel}}}{n_{\text{serie}} \cdot P_{\text{disponivel}}}$$

$$\frac{46,7\text{kW}}{45,6\text{kW}} = \frac{n_{\text{lcc}}}{n_{\text{serie}}}$$

$$n_{\text{lcc}} = 102,4\% \cdot n_{\text{serie}}$$

EQUAÇÃO 1 – Cálculo de eficiência energética, através da razão entre a potência medida no eixo de um motor estático em funcionamento e a potência calculada através da pressão de combustão (FRANCHI et al, 2010).

Onde n é rendimento do sistema.

Através do cálculo mostrado, buscou-se mostrar a melhoria da eficiência de acordo com a proposta apresentada pelos autores. Foi medida a potência no eixo de um dinamômetro, ou seja, um equipamento de durabilidade estática em motores em um laboratório, gerada pela combustão e mostrou-se um ganho de 2.4% como mostra a equação 1. O gráfico mostrado na figura 13 a seguir mostra a potência de atrito com e sem o pacote proposto:

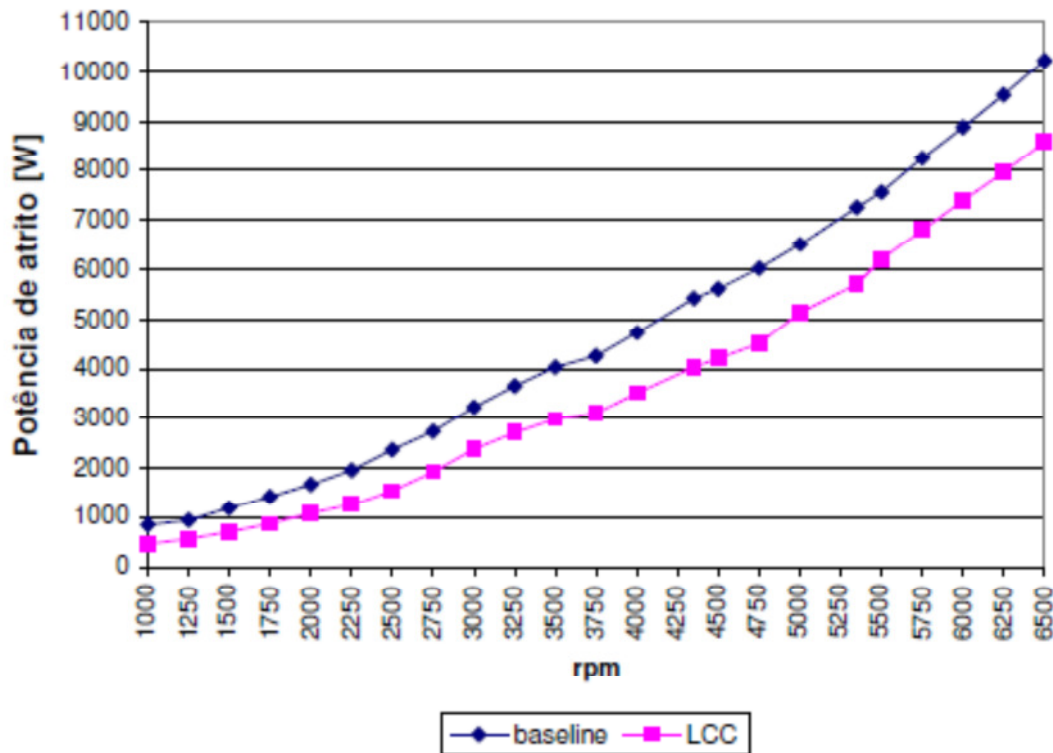


FIGURA 13 – Diferença da potência de atrito sem (baseline) e com o pacote proposto.

O cálculo da potência de atrito utilizado por Folco, Franchi e Silva (2010) onde P_f : **Friction Power**; FMEP: diferença entre a pressão média real e de combustão; IMEP: medida combustão e pressão; BMEP. Assim, o cálculo da pressão de combustão foi o seguinte:

$$P_f = FMEPP.C.n.0,837$$

$$FMEP = BMEP - IMEP$$

$$BMEP = \frac{T}{CC.7,996}$$

EQUAÇÃO 2 – Cálculo da Pressão de atrito a partir da pressão de combustão (FRANCHI ET AL, 2010).

As variações de consumo específico de combustível apresentadas no estudo foram às seguintes:

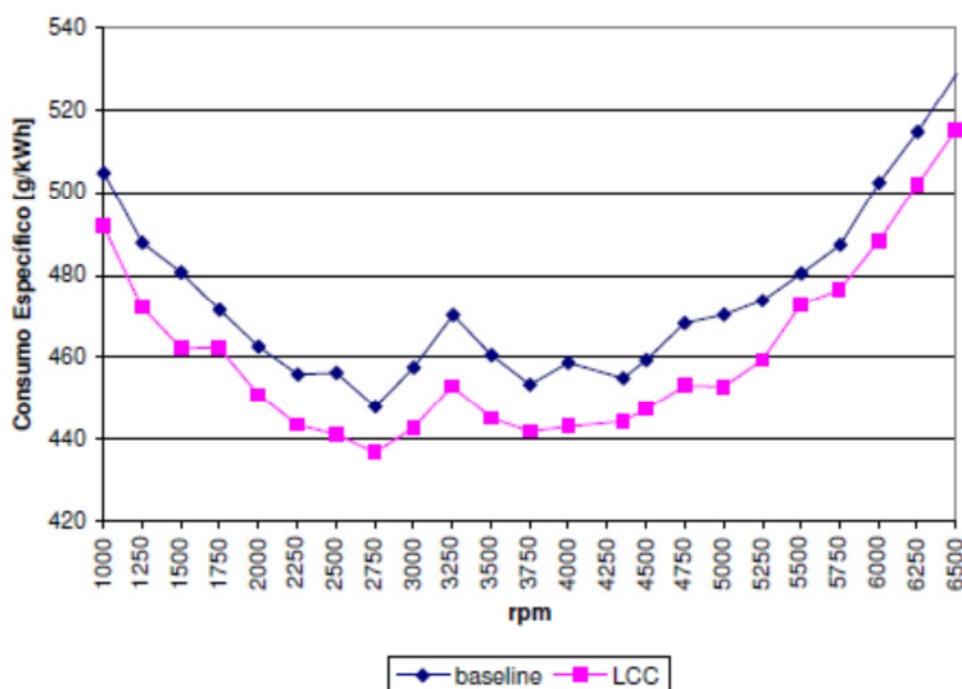


FIGURA 14 – Medidas comparativas do consumo de combustível mostrando o ganho obtido com a proposta de redução de peso e atrito.

As conclusões a que o trabalho de Folco, Franchi e Silva (2010) chegaram são de que através da redução da massa interna total (inércia) e consequente redução de peso da cabeça do cilindro, bem como componentes que promovem redução de atrito, como selo e recobrimentos de bronzinas, é possível obter a redução de consumo de combustível, como mostrado na figura 14.

Finalmente, mostra-se que o investimento em pesquisa e desenvolvimento em reduções de peso e atrito em motores, traz benefícios ao meio ambiente. Analisar-se-á então um tipo de falha muito comum em bronzinas, a corrosão, que será exposta nos próximos tópicos.

3.4 MISTURA ÓLEO LUBRIFICANTE E ETANOL

A literatura mostra que o etanol é um composto de característica polar, assim como a água. Um motor a combustão interna opera com admissão de ar filtrado, atomização, através dos bicos injetores, de um combustível, neste caso o etanol e o disparo de uma faísca dado pela vela de ignição. Em uma combustão completa, todo o combustível injetado é queimado, gerando trabalho na parte superior do pistão transmitido para o eixo do veículo. Combustões

completas não são termodinamicamente possíveis, pois não é possível atingir mecanicamente a proporção estequiométrica com tal precisão. Oriundo de uma combustão incompleta, o etanol remanescente escorre pela parede do pistão, passa pelo conjunto biela, bronzina, virabrequim e bloco e juntamente com a água que carrega consigo, ataca estas superfícies metálicas provocando corrosão. Este fenômeno denomina-se diluição do óleo lubrificante (SCHWARZER, 2010).

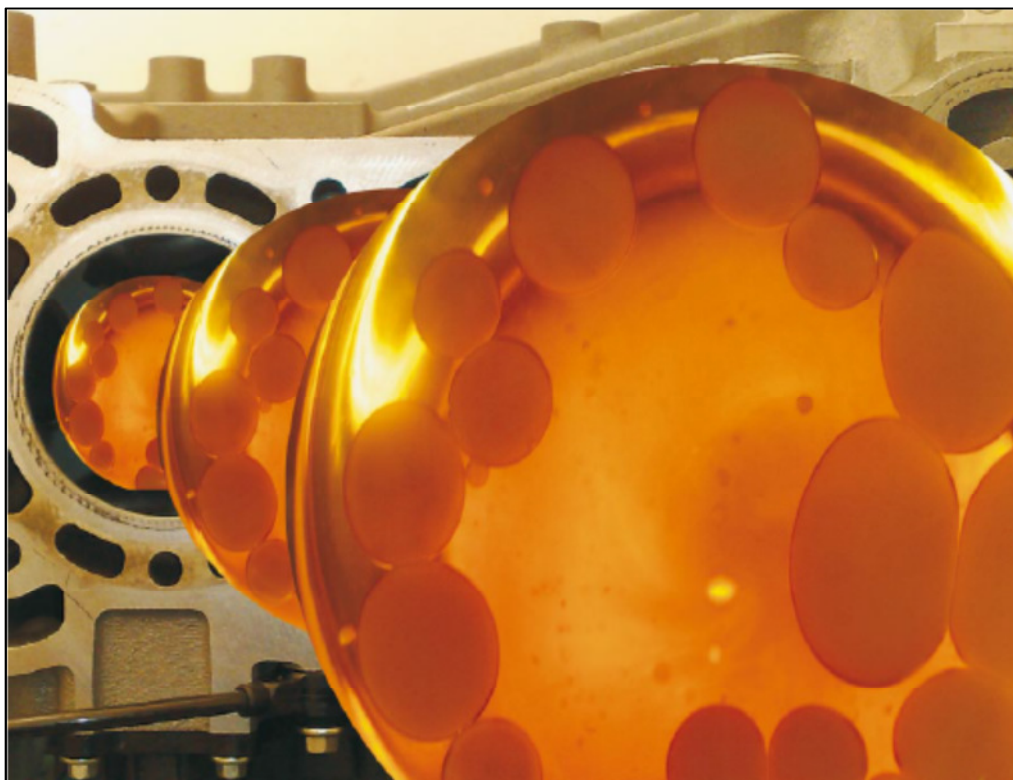


FIGURA 15 – Aspecto da mistura óleo e etanol obtida pelos autores Schwarze, Brouner e Knoll em 2010, semelhante a mistura preparada em laboratório no presente trabalho (SCHWARZER, 2010).

Através de medições de desgaste em componentes metálicos internos de motores a combustão, Schwarzer et al (2010) propuseram que estes, testados com etanol na mistura com gasolina, até 85% (E85) aumentam em até 20% o desgaste destas peças. A figura 15 mostra o aspecto da mistura nociva ao motor etanol e óleo lubrificante.

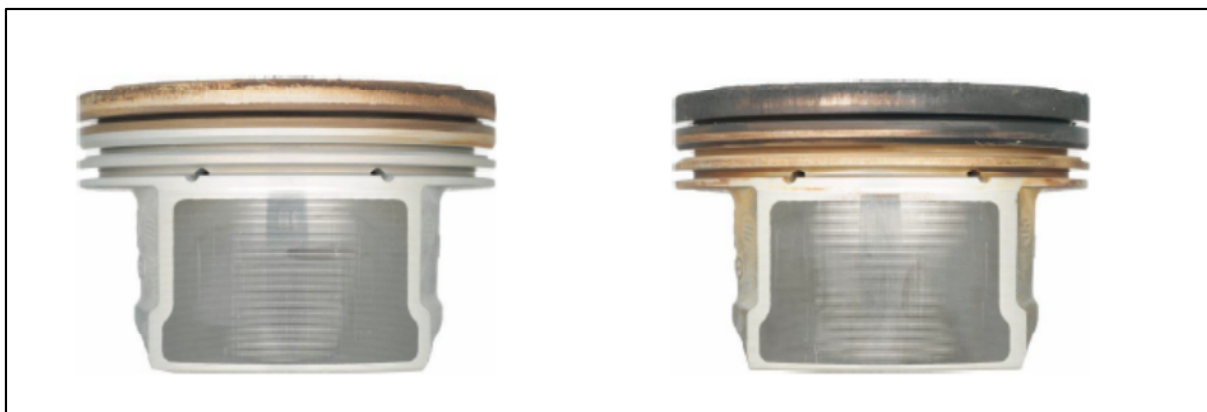


FIGURA 16 – Comparação de pistões após teste em motores que trabalharam com gasolina e etanol respectivamente, mostrando o desgaste maior do pistão à direita, causado pelo ataque do etanol (KOCH, 2009).

O desafio dos fabricantes de óleo lubrificante é desenvolver aditivos que são compostos misturados na fabricação do produto derivado do petróleo e combatem os fenômenos indesejados que ocorrem durante o funcionamento dos motores, como por exemplo, o desgaste exposto na figura 16. A propriedade mais significativa de um óleo lubrificante é a sua viscosidade, a qual varia com o tempo e com a temperatura. As viscosidades menores trazem fluidez enquanto viscosidades maiores trazem maior resistência a temperatura.

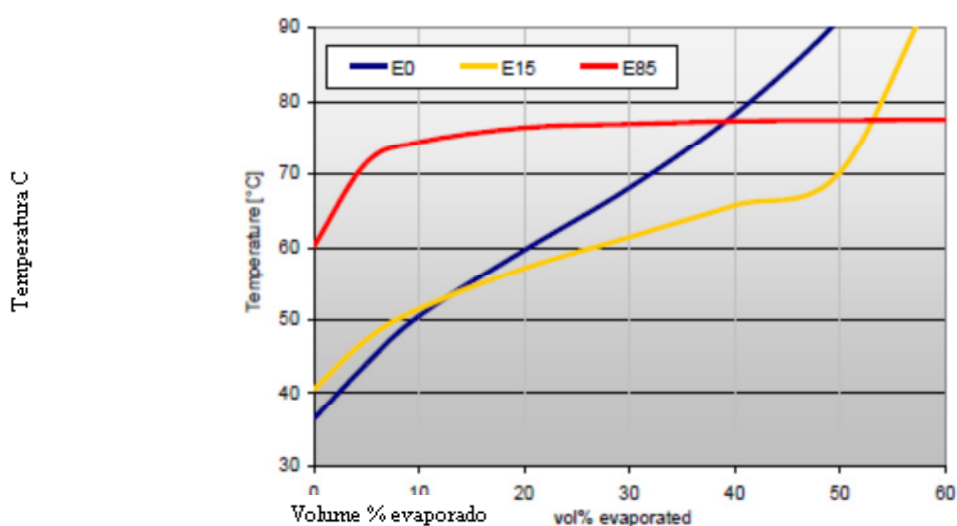


FIGURA 17 – Variação da porcentagem de combustível evaporada com o aumento da temperatura. Etanol tem mais dificuldade de dissipação (SCHWÄBISCH, 2012).

A presença de etanol e água no óleo lubrificante em operação aumenta a degradabilidade, diminui a sua vida útil, reduz o intervalo de troca e consequentemente, aumenta o risco de falha prematura no motor e seus componentes. A figura 16 explicita a diluição do óleo. Esta água é em torno de 4% no combustível, podendo variar de acordo com a eficiência do processo produtivo de moagem da cana de açúcar e posterior destilação do álcool anidro.

A figura 18 abaixo mostra a variação do combustível em função dos quilômetros rodados, mostrando uma faixa de quilometragem em que se reduz drasticamente a diluição do combustível no óleo. Ou seja, no início do teste, quando o veículo e motor são novos, há um crescente aumento desta diluição, fase esta onde o fenômeno de corrosão é favorecido. Com o aumento da quilometragem acima de 7000 km aproximadamente, a quantidade indesejada de combustível no lubrificante diminui (SCHWÄBISCH, 2012).

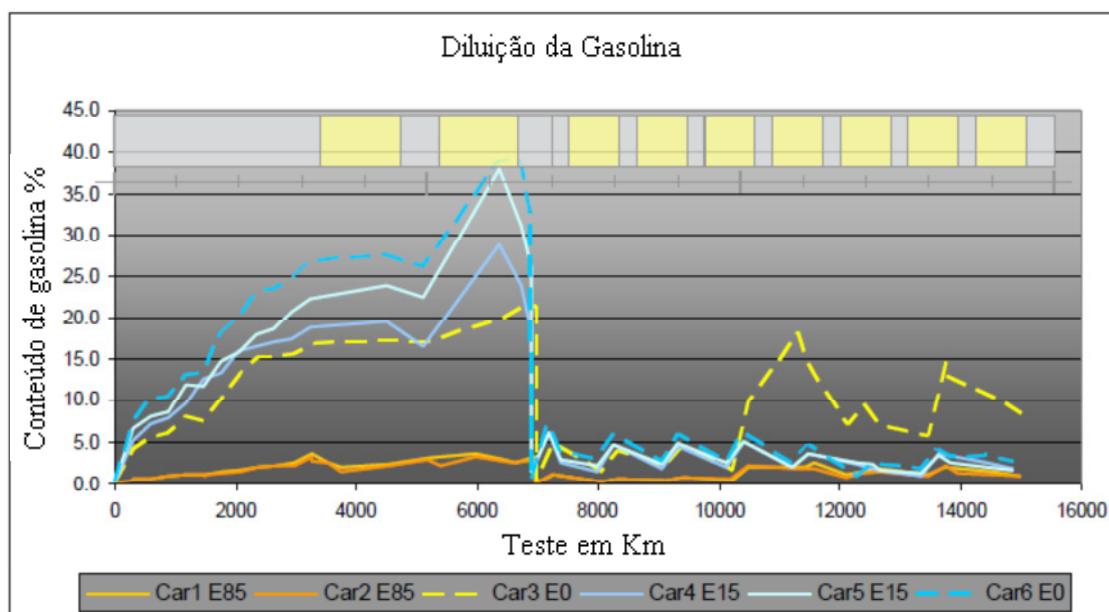


FIGURA 18 – Variação da diluição do combustível em função da quilometragem rodada, mostrando pico de porcentagem de combustível no óleo, bem como aumento da quantidade no início da rodagem, severidade maior (SCHWÄBISCH, 2012).

A figura 18 mostra o pico da concentração de combustível no óleo lubrificante, ilustrando que com o passar do tempo ou da quilometragem percorrida, o combustível retido no óleo evapora atingindo níveis satisfatórios para a sua operação.

3.5 FALHAS EM BRONZINAS: CORROSÃO E FADIGA

Este tópico busca abordar a corrosão que trata de um mecanismo de falha que pode ocorrer com as bronzinas, causando assim um desgaste prematuro do motor. Para que esta ocorra é necessário um meio anódico, onde ocorre a oxidação do metal e outro catódico, neste caso onde ocorre a redução do oxigênio. Às vezes, tais reações eletroquímicas prejudicam a utilidade de um material em resultado da deterioração de suas propriedades mecânicas (por exemplo, ductilidade e resistência), e de propriedades físicas (CALLISTER, 1991).

Os mecanismos deterioradores são diferentes para tipos de materiais. Em metais existe uma significativa perda de material que por dissolução (corrosão) gera a formação de uma carepa ou filme não metálico (oxidação). Os materiais cerâmicos são relativamente resistentes à deterioração, que usualmente ocorre a elevadas temperaturas ou em ambientes bastantes extremos. Para polímeros, mecanismos e consequências diferem-se daqueles para metais e cerâmicas, e o termo degradação é mais frequentemente usado (TOMANIK, 2000). Estes 3 tipos de materiais serão estudados nos experimentos propostos.

Os polímeros podem dissolver-se quando expostos a um solvente líquido ou eles podem absorver o solvente e se inchar; também por radiação eletromagnética (principalmente a ultravioleta) e calor podem sofrer alterações na sua estrutura molecular.

A deterioração de cada um destes tipos de materiais é discutida neste capítulo, com consideração especial ao mecanismo e resistência ao ataque em solução, e medidas para prevenir ou reduzir a degradação. A corrosão é um fenômeno eletroquímico de transporte de massa e elétrons, conceito fundamental aplicado na metodologia de análise.

3.5.1 Corrosão de metais

A fim de situar-se esta linha de pesquisa, sabe-se que corrosão em metais é um fenômeno comum, como a oxidação dos painéis do corpo do automóvel, dos radiadores e dos componentes de exaustão escapamentos (ZOTTIN, 1992).

A aparência da corrosão é identificada pela formação de compostos escuros e pequenas cavidades ou “pites” em uma superfície metálica. Mostra-se um ataque químico sobre a liga por compostos também existentes e óleos lubrificantes e no etanol. Tais compostos podem ser estranhos ao sistema de lubrificação, como no caso a água, ou podem

ser produzidos durante a operação, como resultado da oxidação de óleo lubrificante (KOCH, 2009).

A ação destrutiva que se desenvolve quando um componente opera em meio corrosivo pode ocasionar a remoção direta de um ou mais elementos de liga ou a formação de frágeis óxidos sobre a superfície de contato. No primeiro caso, o metal atacado é removido da matriz, tornando-a frágil com respeito à capacidade de carga, ocorrendo à fadiga de contato. Igualmente, uma película frágil de óxido na superfície de deslizamento pode ser removida por fadiga ou mesmo por erosão oriunda de abrasão, dada a dificuldade desta superfície de incrustar partículas estranhas (ZOTTIN, 1992). Após a remoção do óxido ocorre a remoção da liga. A permanência do filme de óxido na superfície de uma bronzina, por exemplo, pode trazer em determinados regimes, benefícios hidrodinâmicos e anti-degaste.

Os motores quatro tempos de combustão interna são compostos essencialmente pelo comando de válvulas, válvulas de admissão e escape, pistões e virabrequim. Os quatro tempos já citados consistem em: admissão, compressão, explosão e exaustão. Devido às suas funções em contato com óleos lubrificantes e combustíveis estão então, todos estes sujeitos à corrosão e desgaste.

Mecanicamente, a corrosão pode resultar na deterioração das propriedades úteis do material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente (EQUIPAMENTOS MECÂNICOS – ANÁLISE DE FALHAS E SOLUÇÃO DE PROBLEMAS, 2013). Classificar-se-ão os tipos de corrosão a fim de situar aqueles que serão abordados durante o desenvolvimento do trabalho.

Há diversos tipos de corrosão, dentre eles: corrosão uniforme, corrosão-fadiga, localizada, erosão e sob tensão (ZOTTIN, 1992):

- Corrosão Uniforme – Uniformemente exposta.
- Corrosão Localizada – Ataca um local em específico, geralmente aquele, cuja proteção foi desgastada.
 - Corrosão-Fadiga – Excesso de uso advém do ambiente juntamente com cargas cíclicas inferiores ao limite de escoamento.
 - Corrosão Erosão – Junção da corrosão eletroquímica há a remoção mecânica do produto de corrosão. A erosão remove a camada de óxido que protegeria a superfície, expondo metal ativo e acelera a corrosão.
 - Corrosão Sob Tensão – Corrosão acelerada ou provocada pela existência de tensões de tração internas ao material. Trincamento do material em tensões

mais baixas que o seu limite de resistência por causa de processos corrosivos que facilitam o fenômeno.

Nesta revisão foram abordados os efeitos da corrosão em motores automotivos de combustão interna, apresentando os motores SOHC e DOHC (modos com simples ou duplo eixo comando de válvulas, respectivamente) levando em consideração os diferentes materiais utilizados em suas respectivas fabricações. O motor com duplo comando de válvulas está mais propício à corrosão devido ao maior número de componentes, com maior contato metal-metal. Por fim, pode-se concluir que a deterioração dos mesmos pela corrosão pode ser evitada com o emprego de manutenção preventiva e uso adequado de combustíveis, lubrificantes e regime de condução do veículo (ZOTTIN, 1992).

A indústria de óleos lubrificantes tem desenvolvido aditivos que inibem a oxidação do óleo por um prolongado tempo de serviço, tornando esse tipo de falha bastante minimizado (ZOTTIN, 1992).

Outros fatores contribuintes ao fenômeno de corrosão em motores incluem a passagem de gases de exaustão para o cárter ("*blow-by*") e a queima de combustível contendo alto teor de enxofre, com a possibilidade da formação de ácidos inorgânicos. Abaixo, a figura 19 mostra o aspecto visual de uma bronzina automotiva que não apresentou corrosão.



FIGURA 19 - Linhas de bom funcionamento hidro dinâmico de uma bronzina após uso. Coloração escura mostra a queima do óleo lubrificante (Manual de falhas MAHLE, 2013).



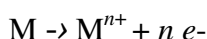
FIGURA 20 – Imagens de bronzinas com corrosão nas superfícies de (Manual de falhas MAHLE, 2013).

A figura 20 mostra bronzinas de motores com corrosão uniforme e generalizada.

À título de conhecimentos gerais, para o combate às corrosões de metais em motores à combustão, recomenda-se a troca de óleo dentro do prazo especificado pela montadora e fabricante. O capítulo seguinte mostrará as características do óleo lubrificante pertinentes ao estudo proposto.

3.5.2 Considerações Eletroquímicas

Callister (1991) define corrosão eletroquímica para materiais metálicos como o processo de corrosão onde uma reação química promove a transferência de elétrons a partir de uma espécie química para a outra. Os átomos metálicos caracteristicamente perdem ou cedem elétrons na que é chamada reação de **oxidação**. Por exemplo, o metal hipotético M aque tem uma valência n (ou n elétrons de valência) pode experimentar oxidação de acordo com a reação:



EQUAÇÃO 3- Oxidação de um metal genérico M.

na qual M se torna um íon positivamente carregado com carga $n+$ e no processo perde seus n elétrons de valência; e^{-} é usado para simbolizar um elétron. Exemplos nos quais metais se oxidam são:

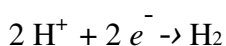


EQUAÇÃO 4- Oxidação do átomo de ferro Fe.



EQUAÇÃO 5- Oxidação do átomo e alumínio Al.

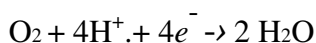
O sítio no qual a oxidação ocorre é chamado o **anodo**; a oxidação é às vezes referida como uma reação anódica. Os elétrons gerados a partir de cada átomo de metal que é oxidado devem ser transferidos para outra espécie química da qual fará parte uma reação que é chamada reação de **redução**. Por exemplo, alguns metais sofrem corrosão em soluções ácidas, que têm uma alta concentração de íons hidrogênio (H^{+}); os íons H^{+} são reduzidos como se segue:



EQUAÇÃO 6- Redução do cátion H^{+} .

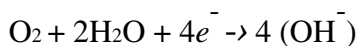
e o gás hidrogênio (H_2) é dissipado.

Outras reações de redução são possíveis, dependendo da natureza da solução à qual o metal é exposto. Para uma solução ácida tendo oxigênio dissolvido, ocorre redução de acordo com:



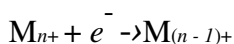
EQUAÇÃO 7 – Redução do oxigênio O_2 .

Para uma solução aquosa neutra ou básica na qual oxigênio estiver também dissolvido ocorre:



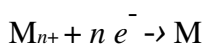
EQUAÇÃO 8 – Formação do ânion $(\text{OH})^-$.

Quaisquer íons metálicos presentes na solução podem também ser reduzidos para íons que podem existir em mais do que um estado de valência (íons multivalentes), e a redução pode ocorrer por:



EQUAÇÃO 9 – Redução de íons metálicos multivalentes Mn^+ .

na qual o íon metálico decresce o seu estado de valência pela aceitação de um elétron. Um metal pode também ser totalmente reduzido a partir de um estado iônico para um estado metálico neutro de acordo com a reação:



EQUAÇÃO 10- Redução total para o estado metálico neutro M.

3.5.3 Fragilidade a quente (“hot short”)

Existem casos em que a fragilidade das bronzinas ocorre frente a altas temperaturas. Neste caso, esta apresenta como aspecto grandes áreas da camada antifricção da bronzina arrancadas ficando expostas à capa de aço (TOMANIK, 1993).

As causas deste tipo de ataque são quando uma bronzina em operação se aquece acima da temperatura de fusão do chumbo (326°C) ou estanho (231°C) e está sujeita ao esforço de arraste considerável do atrito com o eixo, o material antifricção da mesma assume a condição de fragilidade a quente. Sob essa condição, pode ocorrer uma movimentação do chumbo, separando-se do cobre, e a camada superficial perderá a aderência com a capa de aço, provocando consequentemente, o destaque do material (ZOTTIN, 1992).

O ensaio proposto no presente trabalho variou, ou aumentou propriamente a temperatura de trabalho das amostras de bronzina para 60°C , esta onde se entende ocorrer a maior suscetibilidade à corrosão, pois quando o motor atinge temperaturas maiores, em torno de 90° , o etanol evapora.

A condição de fragilidade a quente é provocada por uma elevação excessiva de calor em alguma área da bronzina. O calor excessivo pode ser devido à insuficiência de folga radial, às impurezas, à deformação dos colos do virabrequim, ou ainda, ao desalinhamento do bloco e/ou virabrequim (TOMANIK, 1993).

Para Tomanik (1993), as medidas que podem ser tomadas para este tipo de problema seriam montar as bronzinas com a folga recomendada pela montadora/fabricante, entre outras. Assim, também na troca de óleo, deve-se observar o máximo de limpeza, e na montagem do motor retirar todos os resíduos de usinagem e outras sujeiras existentes. Deve-se também antes da montagem de novas bronzinas, fazer uma inspeção dimensional cuidadosa dos colos do virabrequim. Sugere-se verificar o alinhamento do bloco e do virabrequim.

A figura 21 abaixo traz o aspecto visual de bronzinas com fragilidade a quente.

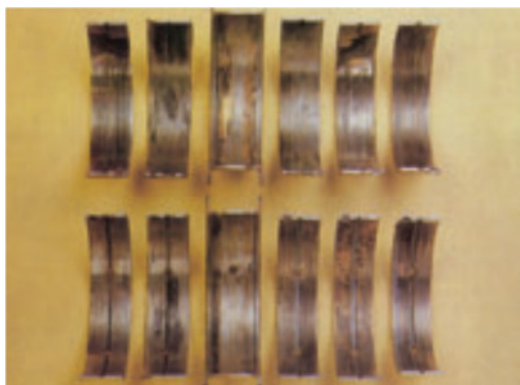


FIGURA 21 – Aspectos externos em bronzinas após o fenômeno de fragilidade á quente. Regiões escuras mostram a queima excessiva do óleo lubrificante sobre a superfície do material (Manual de falhas MAHLE, 2013).

3.5.4 Fadiga de contato generalizada

Quando ocorre a fadiga de contato generalizada a superfície da bronzina apresenta áreas irregulares de onde se destacou o material antifricção, como mostrado na figura 22.



FIGURA 22 – Bronzinas com aspectos de fadiga generalizada (Manual de falhas MAHLE, 2013).

Os danos por fadiga podem ser causados por esforço anormal como mostra a figura 23.

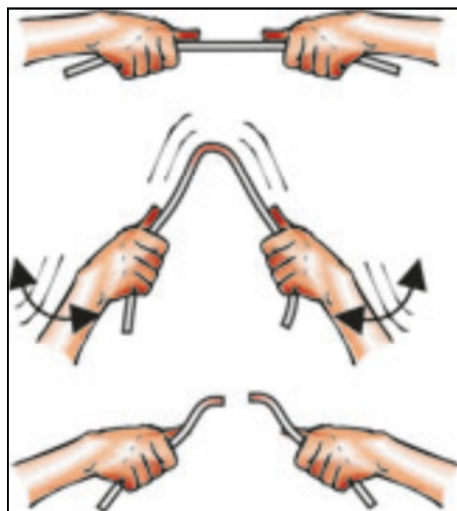


FIGURA 23 – Imagens representando a fadigade baixo ciclo por esforço anormal ou cíclico (BRUNETTI, 2012).

As fraturas por fadiga são iniciadas por cargas repetidamente (acima de 10^6 ciclos) aplicadas abaixo do limite de escoamento do material, propagando-se perpendicularmente à superfície da bronzina. Antes de alcançar a interface do material entre a liga da bronzina e o

material suporte (aço), a fratura muda de direção, propagando-se paralelamente à linha de ligação (BRUNETTI, 2012).

Essas fraturas podem chegar a se unir, provocando o destacamento do material da bronzina. Um dos tipos mais comuns de fadiga ocorre na sobrecamada de bronzinas metálicas, nas quais as fraturas, após a penetração perpendicular da trinca, propagam-se paralelamente à barreira de níquel, ocasionando a remoção da mesma em áreas reduzidas, como mostra a figura 24 (BRUNETTI, 2012).

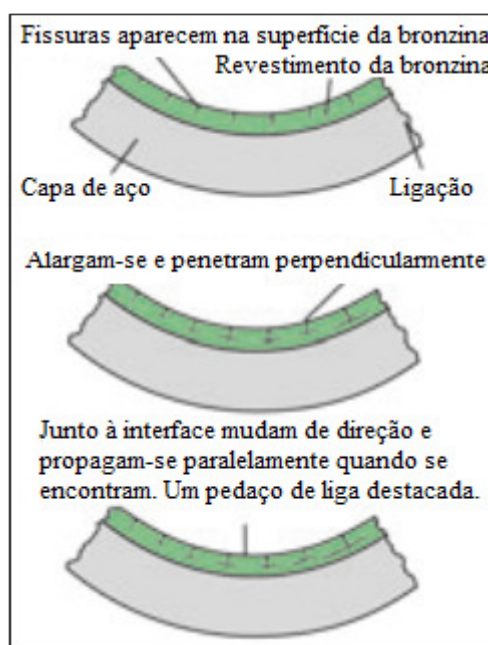


FIGURA 24 – Propagação da fadiga de contato, nucleada por corrosão (BRUNETTI, 2012).

Fadiga termo mecânica é normalmente induzida em temperaturas elevadas por tensões térmicas flutuantes; tensões mecânicas a partir de uma fonte externa não precisam estar presentes. A origem destas tensões térmicas é a restrição à expansão e/ou contração dimensional que normalmente ocorreria num elemento estrutural com variações na temperatura (BRUNETTI, 2012).

Naturalmente, tensões térmicas não aparecerão se esta restrição mecânica estiver ausente. Portanto, um meio óbvio de prevenir este tipo de fadiga é eliminar, ou pelo menos minimizar a falha que ocorre pela ação simultânea de uma tensão cíclica e ataque químico é denominado fadiga tensão-corrosão. Ambientes corrosivos têm uma influência deletéria e produzem menores vidas em fadiga. Mesmo a atmosfera em ambiente normal afetará o comportamento de fadiga de alguns materiais. Pequenos “pites” podem se formar como um

resultado de reações químicas entre o ambiente e o material, servindo estes mesmos pites como pontos de concentração de tensões e, portanto, como sítios de nucleação de trinca. Em adição, a taxa de propagação de trinca é acentuada como um resultado do ambiente corrosivo. A natureza dos ciclos de tensão influenciará o comportamento de fadiga; por exemplo, o abaixamento da frequência de aplicação de carga conduz a períodos mais longos durante os quais a trinca aberta estará em contato com o ambiente e a uma redução na vida em fadiga (TOMANIK, 1993).

Deve-se observar se a durabilidade da bronzina quando menor que a prevista, e verificar as condições de temperatura e carga em que trabalhou o motor, a fim de se prevenir sobrecargas operacionais do motor, (ZOTTIN, 1992). A seguir na figura 25, um exemplo de trinca no material a partir do fenômeno de corrosão.

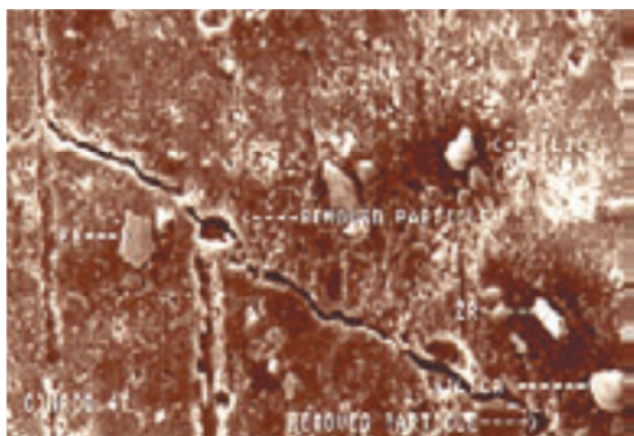


FIGURA 25 - Ampliação da falha corrosão ocasionada pelos ciclos de tensão e consequente fadiga de contato, por um microscópio eletrônico de varredura, somando os fenômenos de fadiga e corrosão (TOMANIK, 1993).

3.5.5 Insuficiência de óleo na bronzina

Quando uma bronzina falha por insuficiência ou diluição do óleo lubrificante, a sua superfície de trabalho pode tornar-se frágil, decorrente da diminuição hidro-dinâmica consequente da redução da espessura do filme de óleo, mostrado na figura 26.

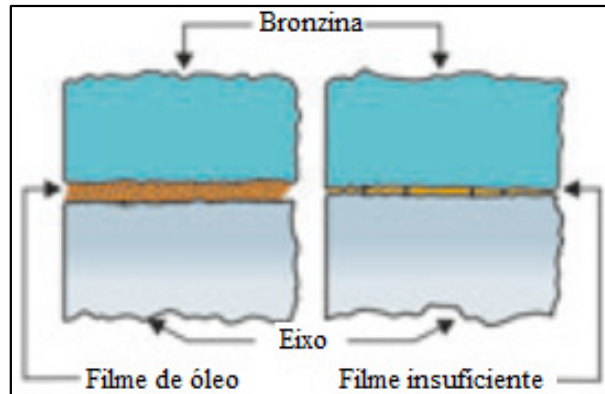


FIGURA 26 – Esquema amostral da insuficiência de óleo na bronzina (TOMANIK, 1993).

A insuficiência ou a diluição do filme de óleo lubrificante entre a bronzina e o eixo é o que ocasiona o desgaste da camada ou recobrimento, e é normalmente provocada por:

- Folga vertical insuficiente;
- Diluição do óleo lubrificante;
- Motor trabalhando em marcha lenta por longos períodos. (ZOTTIN, 1992)

Este fenômeno é bastante comum em motores a etanol, oriundo de sua queima incompleta que permite que este percorra o cilindro do motor, bielas, virabrequim e bloco, podendo aumentar o desgaste (TOMANIK, 1993).

3.5.6 Deformação plástica ou engripamento de bronzinas em regime de funcionamento

Fenômenos onde a peça apresenta riscos provocados por partículas ou deterioração da liga antifricção podem incorrer em falha do material e consequentes ruídos e perda de desempenho do motor.

Uma folga excessiva não gera sustentação hidrodinâmica do eixo. Desta maneira, há contato do eixo com a superfície da bronzina, podendo ocasionar fusão e deformação superficial da liga antifricção da bronzina como mostra a figura 26 (ZOTTIN, 1992).

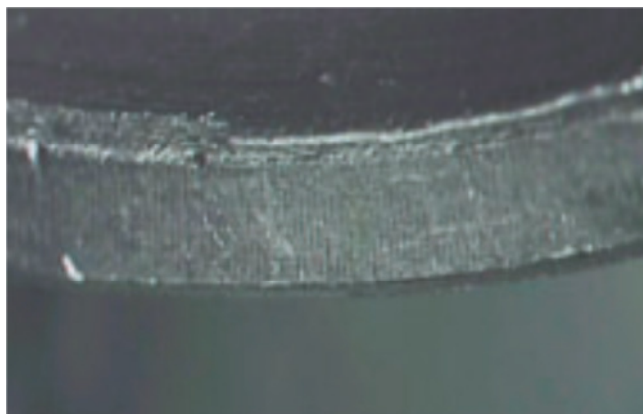


FIGURA 27 - Escoamento da liga ocasionando fusão e deformação superficial da liga antifricção da bronzina (TOMANIK, 1993).

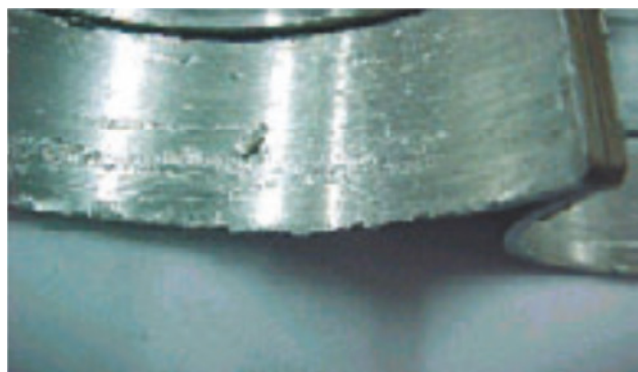


FIGURA 28 - Escoamento da liga ocasionando fusão e deformação superficial da liga antifricção da bronzina (TOMANIK, 1993).

A figura 28 evidencia falha por “corpo estranho” em material de uma bronzina metálica.

3.6 IMPEDÂNCIA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos, entre eletrodos iônicos. Tem como base a aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável (CHINAGLIA, 2009).

São realizadas medidas em uma faixa de frequências, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo. Aplicada em sistemas eletroquímicos, como baterias, por exemplo, a resposta obtida resulta em circuitos elétricos equivalentes que forneçam respostas iguais às fornecidas pelos processos físico-químicos do sistema em análise (CHINAGLIA, 2009).

3.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A técnica de espectroscopia de impedância envolve, em geral, a medida da corrente elétrica que atravessa um dispositivo quando uma tensão senoidal de baixa amplitude é aplicada. Essa tensão senoidal pode ser escrita como (apud FLORIO, 2003):

$$v(t) = v_0 e^{j\omega t}$$

EQUAÇÃO 11 – Tensão senoidal em função da frequência angular ω e o tempo t .

Onde v_0 é a amplitude da voltagem aplicada, j a unidade imaginária, ω é a frequência angular que está relacionada com a frequência linear f por $\omega = 2\pi f$, e t é o tempo.

A resposta em corrente é um sinal senoidal com a mesma frequência angular, mas com amplitude e fase diferentes do sinal aplicado, dependendo do elemento do circuito. Essa corrente pode ser escrita como:

$$i(t) = i_0 e^{j(\omega t + \phi)}$$

EQUAÇÃO 12 – Corrente senoidal utilizando-se as mesmas variáveis descritas acima.

Onde i_0 é a amplitude da corrente medida e ϕ é o ângulo de fase. A lei de Ohm é válida e dessa forma pode-se definir a impedância como a razão entre a tensão e a corrente que atravessa um circuito:

$$Z(\omega) = \frac{v(t)}{i(t)} = Z_0 e^{-j\phi}$$

EQUAÇÃO 13 – Equação da impedância como razão do potencial pela corrente (lei de Ohm).

Ao se aplicar relação de Euler pode-se separar a parte real e a parte imaginária da impedância e representá-la como um vetor no plano complexo, como mostra a equação e a figura a seguir:

$$Z(\omega) = Z_0 \cos \phi - j Z_0 \sin \phi$$

EQUAÇÃO 14 – Equação da impedância na forma complexa.

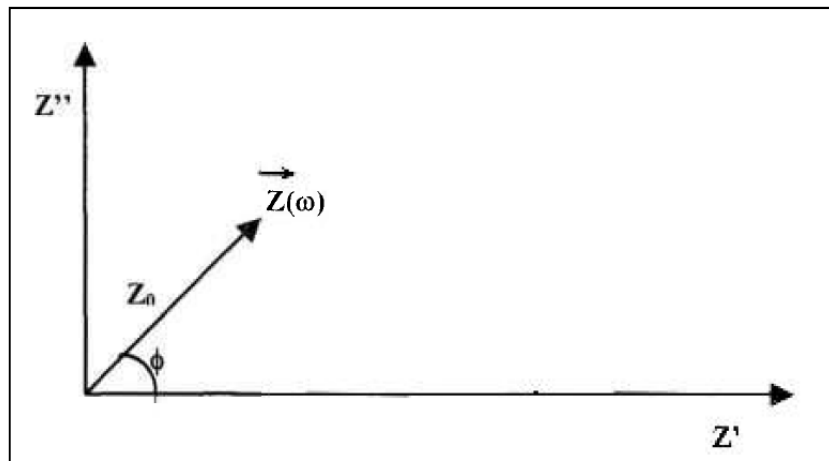


FIGURA 29 - Representação do vetor impedância no plano complexo (apud Florio 2003).

Onde Z e Z' são as partes real e imaginária da impedância, respectivamente.

Em outras palavras, está apresentada a lei de Ohm ($U = R \times I$; potencial elétrico igual ao produto da resistência pela corrente) na forma de números complexos, representação da grandeza de resistência elétrica no plano dos números complexos, em função da variável no tempo.

A impedância segue as mesmas regras da associação de resistores. Um circuito contendo um resistor R em paralelo com um capacitor C (figura 30) tem sua impedância dada por (apud FLORIO, 2003):

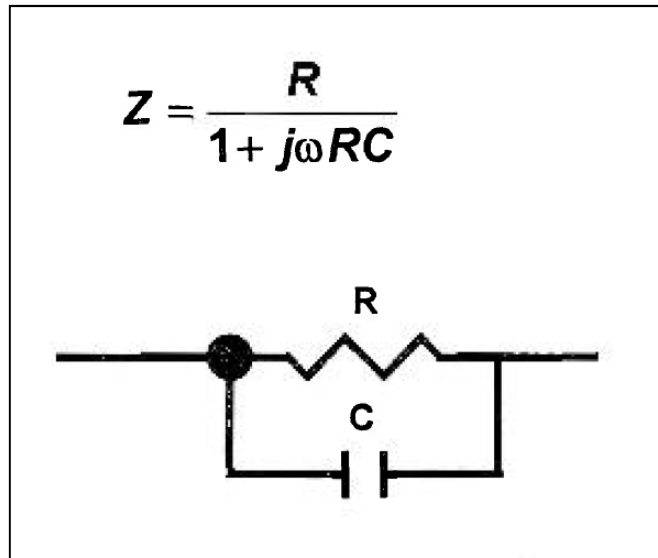


FIGURA 30 – Desenho esquemático do circuito R/C, bem Como a fórmula de cálculo da impedância para este circuito (FLORIO, 2003).

Separando as partes real e imaginária da equação acima, rearranjando e eliminando o θ tem-se:

$$(Z - R/2)^2 + Z''^2 = (R/2)^2$$

EQUAÇÃO 15 – Equação de uma circunferência de raio $r/2$ centrada no ponto $(r/2, 0)$ (FLORIO, 2003).

Explicita-se que ao se fazer uma medida de impedância, com varredura em frequência, de um circuito como mostrado na figura anterior, tem-se como resultado no plano complexo a semicircunferência descrita pela equação acima e mostrada na figura 31.

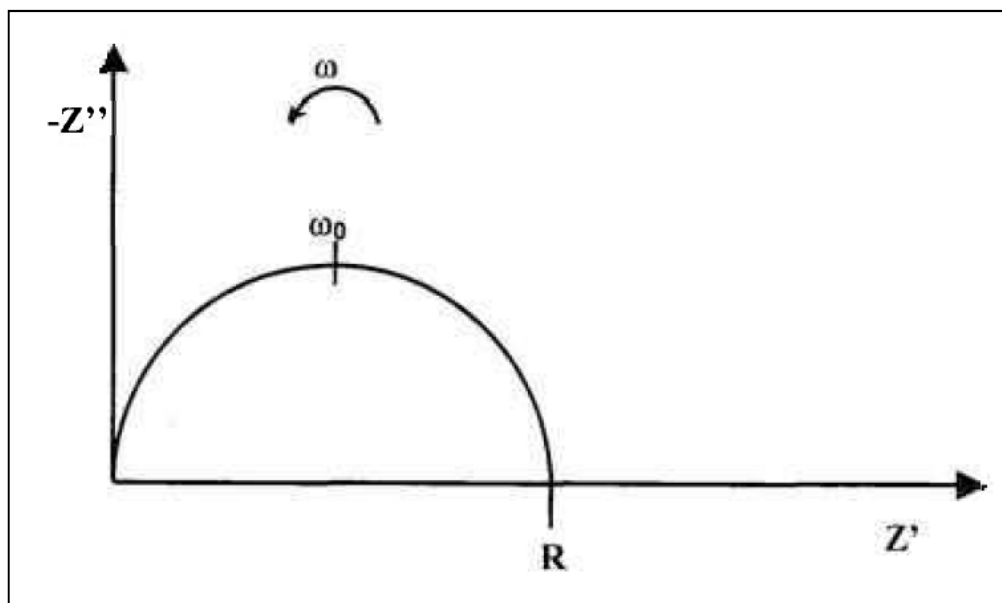


FIGURA 31 – Diagrama de impedância de um circuito equivalente de referência, em função da frequência em Hz. A intersecção com o eixo real R será definida como resistência a polarização.

O ponto $R/2$ assinalado como ω_0 na figura 31 é chamado de frequência de máximo, frequência característica ou ainda de frequência de relaxação de um determinado semicírculo.

O trabalho proposto propõe a análise para o fenômeno de corrosão em meio iônico, de onde se podem obter os espectros de potencial eletroquímico V e impedância Z e Z' . É possível aplicar também a técnica em meio sólido (apud FLORIO, 2003).

O termo espectro se dá pelo fato das medidas percorrerem uma faixa de frequência dentro da qual a impedância é uma resposta á perturbação de potencial aplicada com resultados interpretáveis. Em se tratando de corrente alternada obter-se-á uma simetria em relação a um ponto do eixo real, onde se tem a frequência máxima relaxação ω_0 como ponto de inversão.

O método de Resistência de Polarização linear é também conhecido como taxa instantânea de corrosão e é uma técnica de grande utilidade na avaliação dos processos corrosivos em geral, por responder instantaneamente às mudanças ocorridas na interface do eletrólito com o metal (OLIVEIRA FERNANDES, 2006). Para que o método seja efetivo é necessário que o meio ou os produtos de corrosão apresentem condutividade. Especificamente no estudo de fragmentos de bronzinas com envelhecimento em óleo lubrificante e etanol, provavelmente por este motivo, não foram factíveis as medições diretamente no meio corrosivo. No entanto, foi proposta a execução da medição pós-envelhecimento em solução aquosa de condutividade suficiente para obtenção de espectros legíveis.

O método Rp baseia-se na equação de Stern-Geary (1950) e posteriormente mostrou-se (Wolynech apud oliveira, 2003) que esta é derivada da fórmula de Wagner-Traud:

$$\Delta i = i_{corr} [\exp(2,303\Delta E \div Ba) - \exp(2,303\Delta E \div Bc)]$$

EQUAÇÃO 16 – Fórmula de Wagner-Traud.

Onde:

Δi = diferença entre as densidades de corrente anódica e catódica

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão

ΔE = diferença entre o potencial de eletrodo (E) e o potencial de corrosão E

* (ou circuito aberto)

Ba = declives de Tafel anódico

Bc = declives de Tafel catódico

Para aplicar este método de cálculo, tem-se partir da intersecção das curvas no eixo das abcissas, a resistência a polarização Rp, a qual é inversamente proporcional à taxa de corrosão e corrente de corrosão Icorr. Como exposto abaixo:

$$i_{corr} = \left[\frac{B_a B_c}{2.303(B_a + B_c)} \right] \left(\frac{I}{R_p} \right)$$

EQUAÇÃO 17 – Equação da taxa de corrosão em função das constantes de Tafel e Resistência à Polarização.

Através das equações explicitadas acima, pode-se entender a relação entre os parâmetros medidos e a que conclusão pode-se chegar sobre variações de comportamentos dos materiais em meios corrosivos, características eletroquímicas das superfícies dos eletrodos nestes meios, bem como estabelecer-se uma graduação ou uma hierarquia entre eles, no que tange à resistência à corrosão e o desgaste (figura 32). É também possível relacionar parâmetros medidos com a corrente de corrosão, donde se podem comparar diferentes superfícies em exposição.

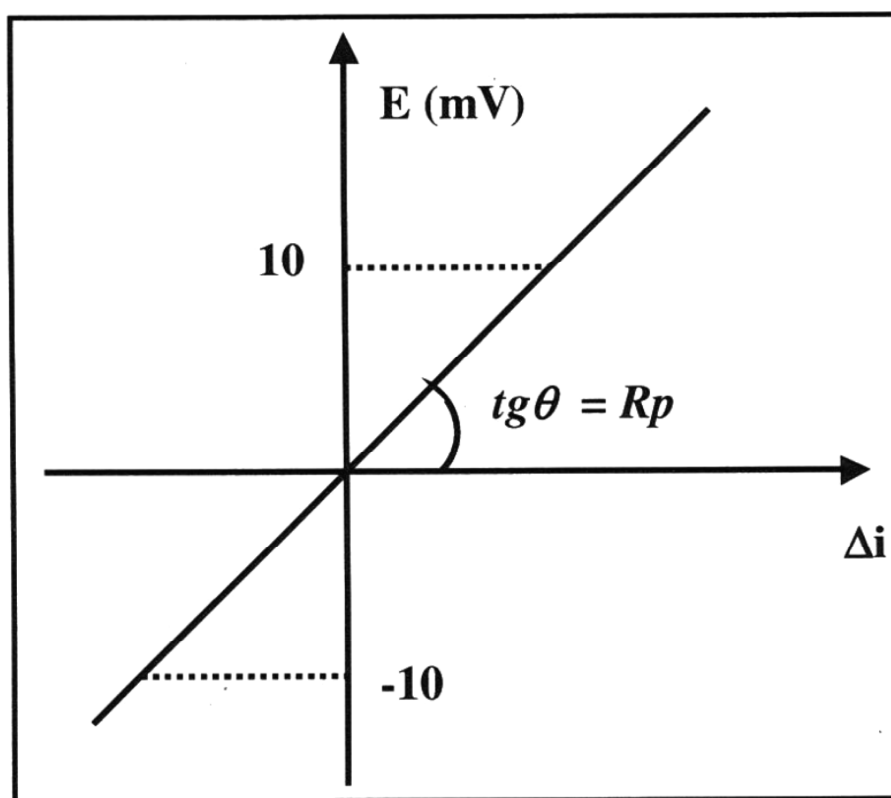


FIGURA 32 – Representação gráfica da R_p , obtida a partir da inclinação da reta do gráfico $E \times \Delta i$ (OLIVEIRA, 2006).

3.7.1 Fundamentos de espectroscopia de Impedância

Segundo Macdonald (2005), as medidas elétricas podem avaliar o comportamento eletroquímico do eletrodo e / ou materiais de eletrólitos através de células eletroquímicas.

O conceito baseia-se em aplicar um estímulo elétrico (tensão conhecida ou corrente) para os eletrodos e observar a resposta (o que resulta de tensão ou corrente) (MACDONALD, 2005).

As medidas de impedância aplicadas a análise de corrosão de eletrodos de material são variantes no tempo, e um dos propósitos básicos da técnica é determinar essas propriedades, suas inter-relações e suas dependências sobre essas variáveis controláveis como temperatura, pressão parcial de oxigênio, pressão hidrostática aplicada, tensão ou corrente de polarização (MACDONALD, 2005). Pode-se calcular a capacitância de um material através do produto da permissividade ϵ do material e da constante dielétrica ϵ_0 e pela área e dividir

pela distância em cm. A partir então da Capacitância tem-se a Impedância Z que é obtida pelo inverso do produto de 2π por f (frequência) e pela Capacitância C .

$$C = \epsilon \times \epsilon_0 \cdot S/d$$

EQUAÇÃO 18 – Cálculo da capacitância.

Uma infinidade de processos microscópicos fundamentais ocorre durante a célula quando ela é estimulada eletricamente e, em conjunto, levam às respostas eletroquímicas diferentes. Eles incluem o transporte de elétrons através dos condutores eletrônicos, a transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito, ou espécies atômicas carregadas que se originam a partir de materiais e sua atmosfera ambiente (oxidação ou redução), e o fluxo de átomos carregados ou aglomerados de átomos através de defeitos no eletrólito (MACDONALD, 2005).

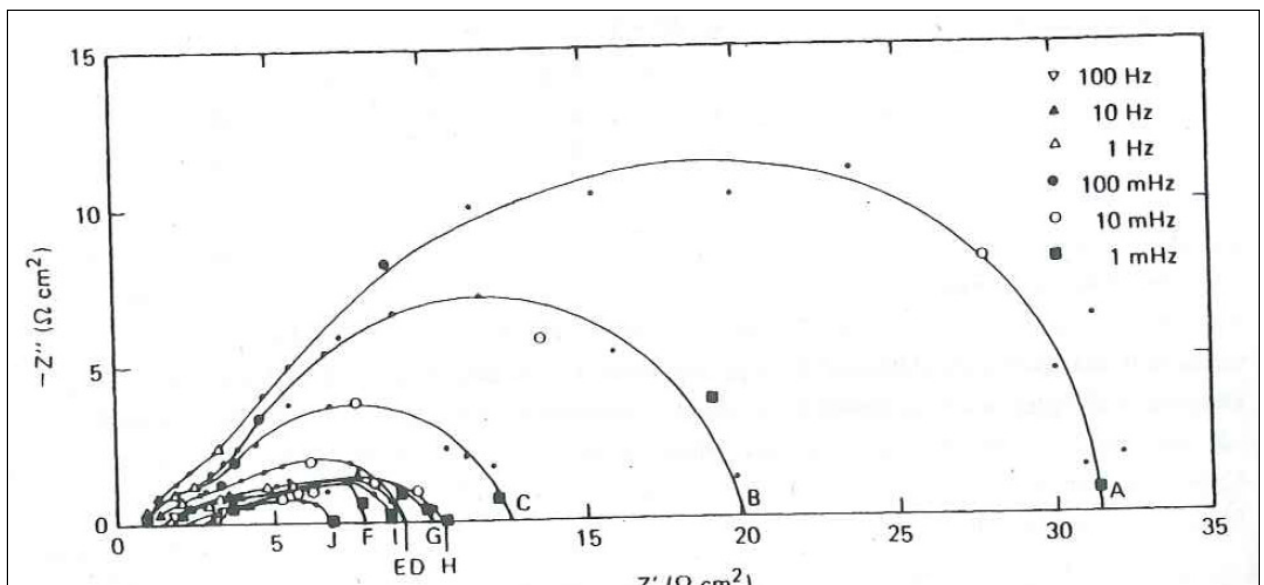


FIGURA 33 – Exemplo de espectro de impedância de uma superfície metálica em ambiente corrosivo em função do tempo (MACDONALD, 2005).

Medidas transitórias de tensão [$V(t) = V_0$ para $t > 0$, $V(t) = 0$ para $t < 0$] podem ser aplicadas no instante $t = 0$ para o sistema e a corrente variável aplicada com o tempo, resultando $i(t)$ medido. A relação $V_0 / i(t)$, muitas vezes chamada de impedância inicial ou o *time varying resistance*, e mede a impedância que resulta da tensão que é função da perturbação na interface eletroquímica. A figura 33 mostra a variação da impedância ao longo

do tempo e temperatura, para uma amostra metálica em meio corrosivo. Park & MacDonald [1983], realizaram testes bastante similares aos aqui estudados.

A técnica de impedância com polarografia AC combina técnicas, aplicando simultaneamente um sinal transiente unipolar e varia linearmente e um sinal senoidal de frequência única muito menor (MACDONALD, 2005).

A técnica tem as desvantagens de exigir verdadeiro ruído e, em seguida, a necessidade de realizar uma análise Fourier, tornando os resultados uma aproximação (MACDONALD, 2005).

A figura 34 mostra a variação dos espectros de impedância em função das diversas resistências de superfície dos recobrimentos - *coating*.

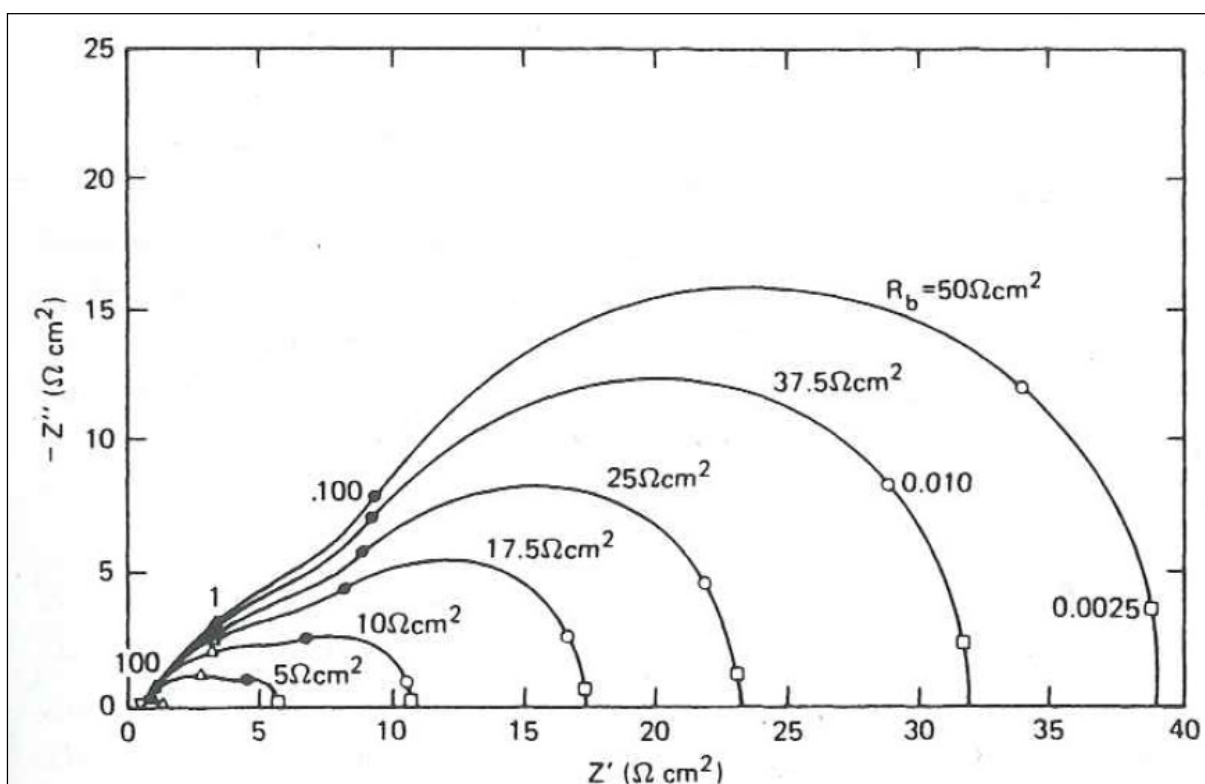


FIGURA 34 – Exemplo de espectro de impedância de uma superfície metálica em ambiente corrosivo em função da resistência do coating (MACDONALD, 2005).

Qualquer propriedade intrínseca que influencia a condutividade de um eletrodo em um sistema de materiais, ou de um estímulo externo, pode ser estudada por EIS. Os parâmetros derivados de uma queda espectro são geralmente estudados em duas categorias: (a) aqueles pertinentes apenas para o material em si, tais como a condutividade e as concentrações de equilíbrio das espécies carregadas; e (b) aqueles relevantes para uma

interface de eletrodo, tal como constantes de velocidade de adsorção-reação, a capacitância da região de interface e difusão de espécies neutras no próprio eletrodo. Tais conceitos permitem a ampliação das análises de comportamento em corrosão em trabalhos futuros.

3.7.2 Vantagens e Limitações

A impedância vem mostrando sua importância pela sua utilidade nas várias aplicações discutidas e está se tornando uma ferramenta analítica popular de materiais de pesquisa e desenvolvimento. Isto porque a impedância envolve medidas elétricas que podem ser facilmente automatizados e cujos resultados podem ser frequentemente correlacionados com muitas variáveis complexas como transporte de massa, as taxas de reações químicas, corrosão e propriedades dielétricas, e defeitos, microestrutura e influências de composição sobre a condutância de sólidos.

Uma análise dos processos de transporte de carga que possam estar presentes numa célula experimental (modelo físico), muitas vezes sugere um circuito equivalente de resistores e capacitores ideais, ou sistemas de indutores e capacitores os quais podem contribuir de forma analítica para o observado e a resposta elétrica.

Em outro exemplo, a reação de oxidação-redução para o par de Zn^{2+} numa solução aquosa com um eletrodo de referência de mercúrio pode ser representada por uma resistência de reação RR, resultante da transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução, em paralelo com um capacitor associado CR com a carga espacial dupla camada difusa perto da superfície do eletrodo. Pode-se então calcular a impedância teórica para um circuito, em termos dos parâmetros RR e CR, como mostrado no esquema da figura 35 (MACDONALD, 2005).

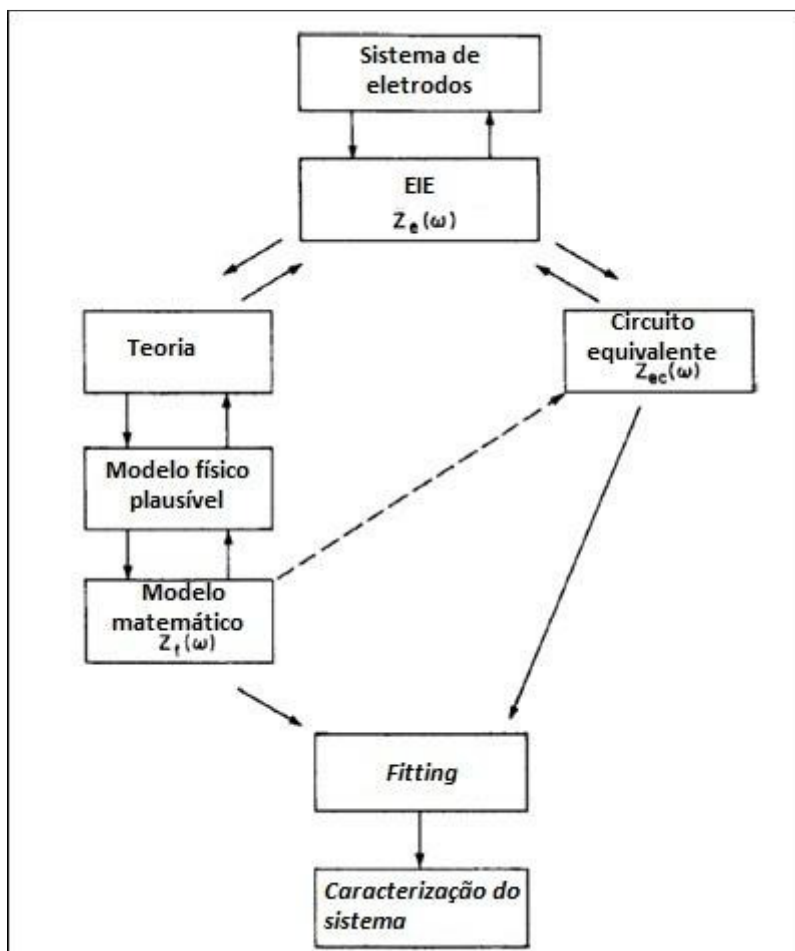


FIGURA 35 - Diagrama de fluxo para a medição e caracterização de um sistema de eletrodos (MACDONALD, 2005).

Os sistemas de materiais podem então ser caracterizados pela análise da sua resposta dielétrica, levando as estimativas de seus parâmetros microscópicos como mobilidades de carga, concentrações de elétrons e taxas de reação.

As desvantagens da impedância estão principalmente associadas a possíveis ambiguidades na interpretação. Uma complicação importante de análises com base em um circuito equivalente é que os elementos do circuito ideais comuns representam sistemas ideais. Sob estas condições, elementos do circuito ideais podem ser inadequados para descrever a resposta elétrica (MACDONALD, 2005).

O tópico a seguir mostrará como materiais avançados podem ser aplicados em superfícies de contato com o objetivo de minimização de atrito, buscando soluções de recobrimento para bronzinas de motores flexíveis.

3.8 MATERIAIS AVANÇADOS APLICADOS EM SUPERFÍCIES DE DESLIZAMENTO PARA MINIMIZAÇÃO DE ATRITO

Os estudos de tribologia em materiais avançados, como por exemplo, em nano materiais revelaram características ultra-lubrificantes, reduzindo drasticamente o atrito entre superfícies, especificamente em superfícies cerâmicas, entre elas o carbeto de boro. Neste capítulo são descritos mecanismos de auto-lubrificação em superfícies com microconstituintes a base de Boro.

O carbeto de boro (BC_4) tem sido amplamente estudado por ter densidade específica baixa, alta resistência, elevado módulo de elasticidade e alto ponto de fusão. Tais propriedades do material o tornam amplamente aplicado em ferramentas de afiamento e lixamento, devido à alta abrasividade. Estudos mostraram que apesar de altamente abrasivo a baixas e médias temperaturas, quando acima de $750^\circ C$, passa a apresentar coeficientes de atrito significativamente reduzidos. Este comportamento deve-se à sequência de formação de óxido de boro, a temperaturas próximas a $800^\circ C$, durante o recozimento, na superfície de deslizamento, a qual resfriada sofre uma segunda reação química e em contato com o ar, forma um filme fino de ácido de boro constituindo-se em minimizador do atrito.



FIGURA 36 – Desenho esquemático do recobrimento de caráter cerâmico de óxido de boro sobre fragmentos de bronzinas (ERDEMIR et al, 1996).

Da literatura, sabe-se que esta redução é oriunda da formação da microestrutura de um cristal triclinico, mostrado esquematicamente na figura 36.

Os átomos de cada camada são empacotados em camadas separadas e ligados por forças de Van de Waals. Durante o deslizamento, estas camadas alinham-se paralelas à direção do movimento relativo, deslizam uma sobre a outra reduzindo o coeficiente de atrito a valores 0.03 – 0.05 reportados neste estudo, como mostrado no gráfico da figura 37 (ERDEMIR ET AL, 1996).

A técnica de espectroscopia de Raman elucidou as ligações químicas do boro, bem como a lubricidade do filme de ácido bórico nas superfícies do material. O processo químico se dá da seguinte maneira:

- Recozimento de superfícies de carbetto de boro, a 800° C, com formação de óxidos de Boro: B_2O_3 .
- Resfriamento gradual o qual em contato com o ar forma H_3BO_3 em forma de filme, o qual é estruturado em camadas paralelas à direção de deslizamento, camadas estas ligadas por Van der Waals.
- Até 750° C a lubricidade é controlada pela viscosidade do B_2O_3 , a qual é a fase vítrea. Com o aumento da temperatura, a viscosidade se reduz, tornando a superfície escorregadia e com baixíssimo atrito.
- Recentes estudos de Erdemir et al. (1996) demonstraram que filmes de ácido bórico em superfícies de óxido de boro podem apresentar coeficientes de atrito inferiores a 0.03 em superfícies metálicas ou cerâmicas, como mostra a figura 37 a seguir:

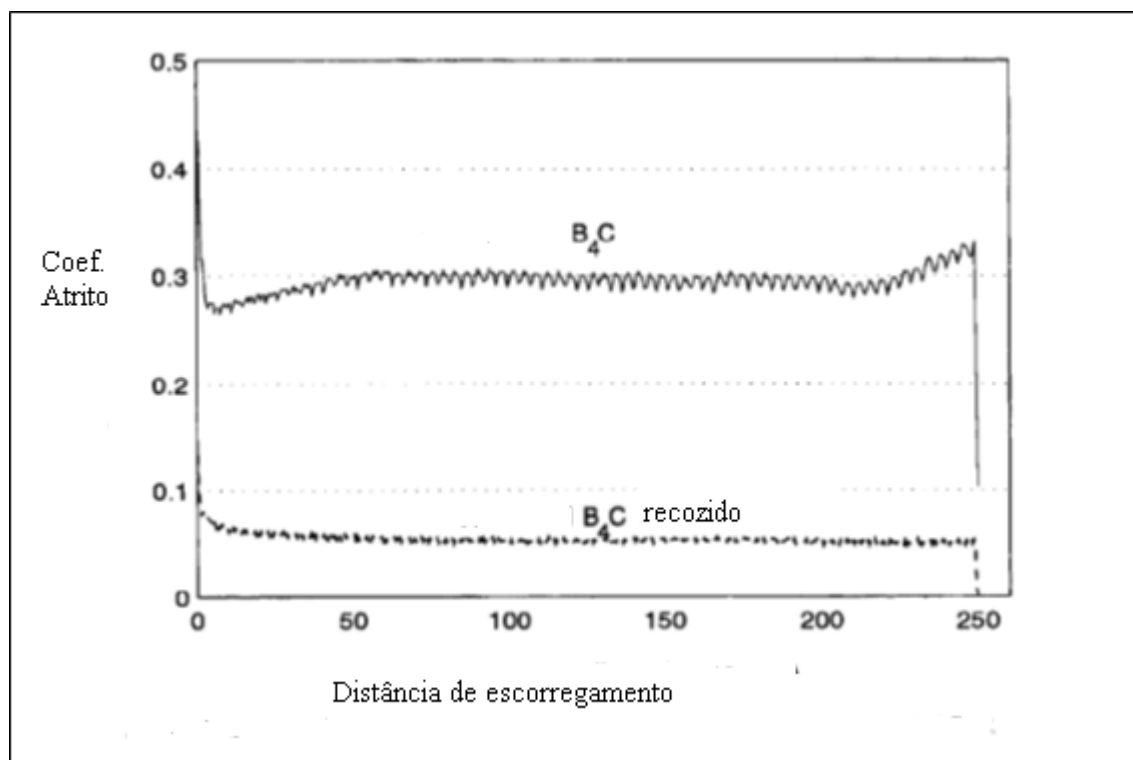


FIGURA 37 – Variação do coeficiente de atrito em função da transformação de fase por espectroscopia de Raman, chegando a valores de 0,03 (ERDEMIR et al, 1996).

A partir desta descoberta será proposto um revestimento de ácido bórico e carbeto de boro, sobre fragmentos de bronzinas com o intuito de se obter maiores resistência a corrosão e ao desgaste. Tal revestimento se dá em laboratório, através de uma espátula de aplicação após preparo da mistura e posterior tratamento térmico, procedimento a ser detalhado no próximo capítulo. A superfície de revestimento a ser proposta no presente trabalho, será então comparada, no que tange à resistência à corrosão com as atuais superfícies metálica e polimérica presentes no mercado, através da realização de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de pós-condicionamento em meio corrosivo.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

No que se refere ao material empregado, para o desenvolvimento deste estudo, foram utilizadas tiras de bronzinas de alma metálica (aço SAE 1008), recobertas com três diferentes tipos de superfícies: metálica, polimérica e cerâmica. Para melhor entendimento deste projeto de pesquisa, decidiram-se classificar as três amostras em **VW1**, **P1** e **C1**, sendo estas metálicas, polimérica e cerâmica, respectivamente. O processo se dá da seguinte forma: sobre as tiras de aço norma SAE 1008 é depositada uma liga de alumínio com espessura de vinte μm , amostra **tipo VW1**; as tiras das amostras **tipo P1** são também recobertas com uma camada polimérica de quatro μm as amostras **tipo C1** recebem recobrimento cerâmico, com técnica *slurry* de óxido de boro a partir de ácido bórico.

Os benefícios tribológicos desta superfície foram previamente discutidos na revisão bibliográfica.

TABELA 1 – Composição química de tiras de bronzinas com recobrimento metálico, denominadas amostras tipo VW1.

MATERIAL COMPOSIÇÃO QUÍMICA	SN% EM MASSA	CU%	MN%	AL%
LIGA DE ALUMÍNIO	17,5 – 22,5	0,7 – 1,3	0,2 – 0,3	REMANESCENTE
1 CAMADA SAE 1008	-	-	-	-

TABELA 2 - Composição química de tiras de bronzinas com recobrimento polimérico, denominadas amostras tipo P1.

MATERIAL COMPOSIÇÃO QUÍMICA	SN%	CU%	MN%	AL%
CAMADA POLIMÉRICA	4			
LIGA DE ALUMÍNIO	17,5 – 22,5	0,7 – 1,3	0,2 – 0,3	REMANESCENTE
1 CAMADA SAE 1008	-	-	-	-

TABELA 3 - Composição química de tiras de bronzinas com recobrimento cerâmico, denominadas amostras tipo C1.

MATERIAL COMPOSIÇÃO QUÍMICA	SN%	CU%	MN%	AL%
CAMADA CERÂMICA ÓXIDO DE BORO				
LIGA DE ALUMÍNIO	17,5 – 22,5	0,7 – 1,3	0,2 – 0,3	REMANESCENTE
1 CAMADA SAE 1008	-	-	-	-

As tabelas acima 1, 2 e 3 mostram as composições químicas das amostras utilizadas tipos A, B e C, respectivamente. Além da camada metálica de aço 1008 todas as três amostras apresentam a segunda camada metálica de uma liga de alumínio com a composição explicitada acima. A amostra P1 de recobrimento polimérico tem sobre a segunda camada metálica uma deposição de poliamida imida através de uma técnica *spray*, já com a bronzina conformada mecanicamente.

A amostra de recobrimento cerâmico tipo C1 foi recoberta através de uma técnica de pintura denominada *slurry*, a partir da qual foram depositados trietilglicol, etilcelulose e ácido bórico na proporção 0,7, 0,15 e 0,15 respectivamente. Após aplicação as amostras são levadas ao forno durante trinta (30) minutos a 350°C, sendo que o aumento de temperatura do ambiente (25°C) para a temperatura final deu-se a uma taxa de 10°C / min.

Após este tratamento térmico as mesmas foram levadas a 800°C através da mesma taxa de ascensão.

Estas amostras foram cortadas e embutidas em cilindros poliméricos não condutivos para não interferirem nas medições de impedância em solução.

4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BRONZINAS PARA MOTORES A COMBUSTÃO FLEXÍVEIS

4.2.1 Corte

Para o desenvolvimento da ação aqui descrita, foram cortados pequenos paralelepípedos, de área frontal 10 mm x 10 mm, e de espessura de tira de 4 mm.

4.2.2 Embutimento

As amostras foram submetidas a processos de embutimento para que fosse possível a visualização no microscópio ótico. O embutimento se dá com um polímero em pó que se forma como um cilindro ao redor da amostra, esta soldada a um fio condutor, mostrado na figura 38.



FIGURA 38 – Detalhe do fio soldado na amostra embutida tipo P1 de recobrimento polimérico.

4.2.3 Microscopia Confocal a Laser

As amostras foram analisadas após a realização dos ensaios de impedância eletroquímica através de um Microscópio Olympus, modelo LEXT confocal a Laser OLS 4000, com capacidade aumento de até 1500X.

4.2.4 Comportamento elétrico das amostras antes da exposição

Através de uma simples verificação com multímetro da resistência observada na superfície, foi verificada a existência de uma camada não condutora de eletricidade nas amostras com a camada polimérica sobre a bi metálica, bem como na amostra cerâmica. Foi também medida a condutividade elétrica da mistura ou meio corrosivo etanol com óleo lubrificante para escolha do eletrodo de referência, através de um condutivímetro, com resultado de 0,027 S.cm.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.

Através de um Microscópio eletrônico de Varredura LEO 435 VP foram realizadas imagens das amostras tipos VW1, P1, e C1, com capacidade de aumento de até 200.000 vezes. Para a obtenção das imagens as amostras passaram por uma sequência de lavagem com sabão e acetona em dispositivo de ultrassom.

4.2.6 Comportamento elétrico – Espectroscopia de Impedância

Através de um equipamento de marca SOLARTRON foi possível obter resultados de espectros de Impedância que nos levaram a analisar a corrente de corrosão através da determinação de uma resistência conhecida como Resistência de Polarização, variando-se a frequência de 10 kHz 0,1 Hz.

4.3 RECOBRIMENTO DA AMOSTRA DO TIPO C1

Este tópico tem como objetivo explicitar o processo de recobrimento, também conhecido como “*Slurry*” que se traduz por uma tecnologia de recobrimento que vem sendo vista pelos pesquisadores como uma opção promissora e de baixo custo (SÁNCHEZ, 2009). Em função desta atratividade, este método foi escolhido para preparação de amostras cerâmicas tipo C.

A figura 39 a seguir mostra um exemplo de reobrimento *Slurry* em materiais de Si₃N₄.



FIGURA 39 – Exemplo de revestimento de silicato em imagem de componente de nitreto de silício, através da técnica de recobrimento slurry (SÁNCHEZ, 2009).

4.4 CONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS NO MEIO CORROSIVO VARIANDO-SE ROTAÇÃO E TEMPERATURA

Durante esse processo, entre uma medida de impedância e outra, todas as amostras foram condicionadas em ambiente corrosivo constituído de etanol e óleo lubrificante, em temperatura variando de 25° C a 60° C, a rotação de 850 rpm obtida com dispositivo imantado dentro da solução, procurando reproduzir a rotação de marcha lenta ideal de um motor a combustão flexível. Tal método foi baseado em testes atuais de corrosão em componentes metálicos cíclicos automotivos.

O condicionamento se deu em Becker de 500 ml contendo 300 ml de solução corrosiva composta por 80% de óleo lubrificante comercial e 20% de etanol comercial. Tal concentração é considerada altíssima se encontrada em um motor em funcionamento.

O óleo lubrificante automotivo utilizado atende à viscosidade SAE 5W 40, e API CG-4 ACEA E5, e dentro das normas conforme informado pelo fabricante. Ensaios por Infra-Vermelho para determinação da composição química são normalmente realizados pela indústria automotiva, e os resultados encontram-se dentro das especificações e principalmente sem H₂O (água) presente no lubrificante (KOCH, 2009).

O etanol comercial é controlado sistematicamente pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) e através de relatório de julho de 2014, apresentado na figura 40 abaixo apresenta desvio de 39,8% na concentração de H₂O.

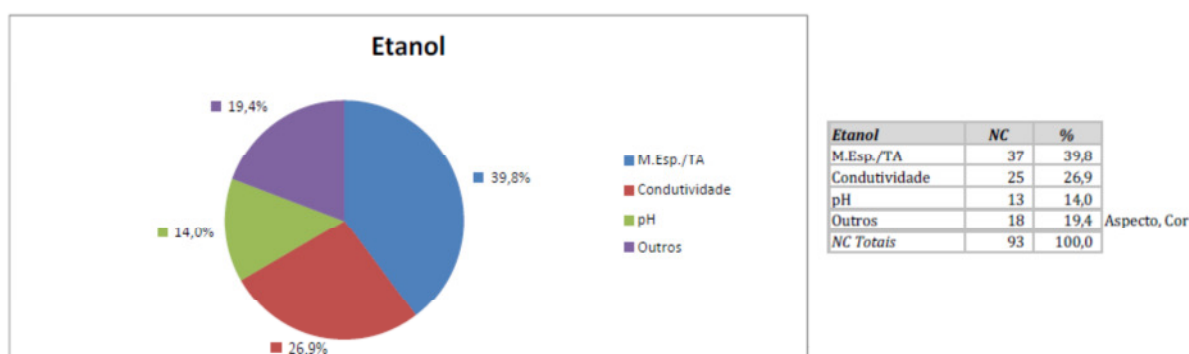


FIGURA 40 – Caracterização do etanol comum publicada pela Agência Nacional de Petróleo ANP, mostrando o excesso de H₂O presente – desvio de 39,8% (www.anp.gov.br, julho 2014).

A água presente no etanol é um dos compostos principais presentes e determinantes à ocorrência do fenômeno de corrosão nos sistemas tribológicos de motores automotivos.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA: MÉTODO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA - EIE

A caracterização eletroquímica dos corpos-de-prova foi feita por medidas de potencial de circuito aberto (PCA) e por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). As medidas de PCA foram obtidas para as amostras com superfícies metálica, polimérica e cerâmica (óxido de boro), após imersão em óleo lubrificante automotivo e etanol comuns com concentração de 20%, após 24h, 48h, 72h, sequencialmente até 14 dias de exposição. Para a realização das medições, as mesmas foram limpas em água corrente e dispostas em um dispositivo que posiciona os três eletrodos em forma triangular minimizando as distâncias entre as superfícies, conforme mostrado no esquema da figura 41 abaixo. As medidas de potencial em circuito aberto foram realizadas para garantir a estabilização do sistema.

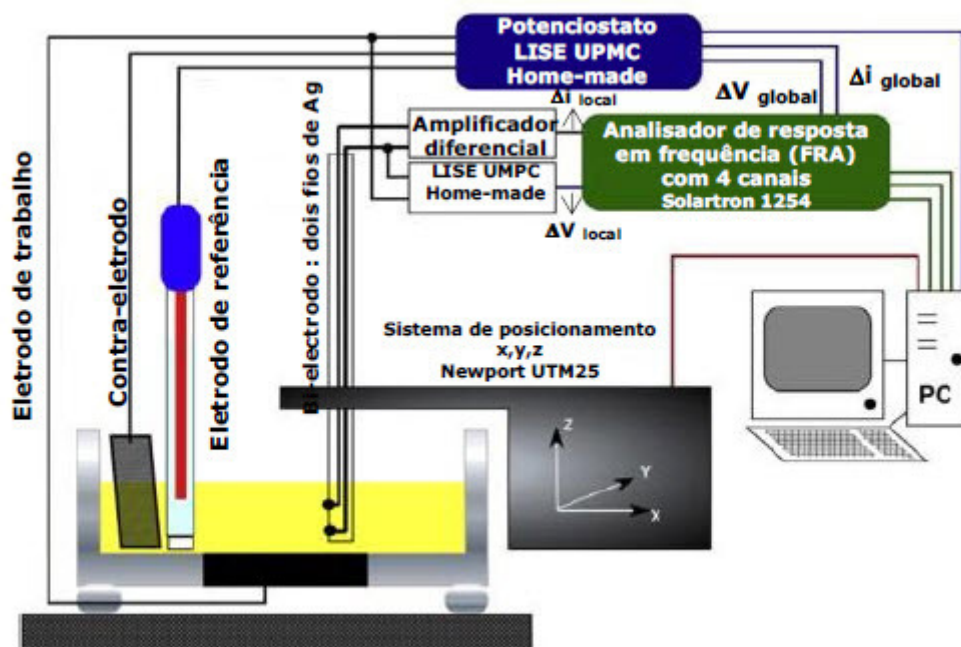


FIGURA 41 – Modelo esquemático e representativo da célula eletroquímica, mostrando os 3 eletrodos imersos em eletrólito e ligados ao equipamento de medição de espectroscopia de impedância SOLARTRON (OLIVEIRA FERNANDES, 2006).

Os resultados de EIE foram obtidos no equipamento sempre após as medidas de potencial de circuito aberto usando o medidor de impedância *Solartron EIS 300* e controlado pelo software *Corrware*. As medidas foram realizadas em faixas de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com sinal de 10 mV de amplitude, com dez pontos por década.

O arranjo experimental nos ensaios eletroquímicos consistiu em uma célula de três eletrodos, onde o eletrodo de referência foi um eletrodo de Ag/AgCl (prata e cloreto de prata), contra um contra-eletrodo a partir de uma liga de platina, e o eletrodo de trabalho revezando-se as amostras de bronzinas metálicas (VW1), poliméricas (P1) e cerâmicas (C1), com utilização de eletrólito de NaCl (cloreto de sódio) 0,1 M.

Após obtenção dos espectros experimentais, estes tiveram suas curvas ajustadas através do módulo de circuitos equivalentes do software, denominado ZVIEW*. Estes modelos ajustam as medições em aproximações por interpolação de resistências e capacitâncias em parâmetros R1, R2, CPE1-T, CPE1-P, R3, CPE2-T e CPE2-P, conforme exemplificado abaixo na figura 42.

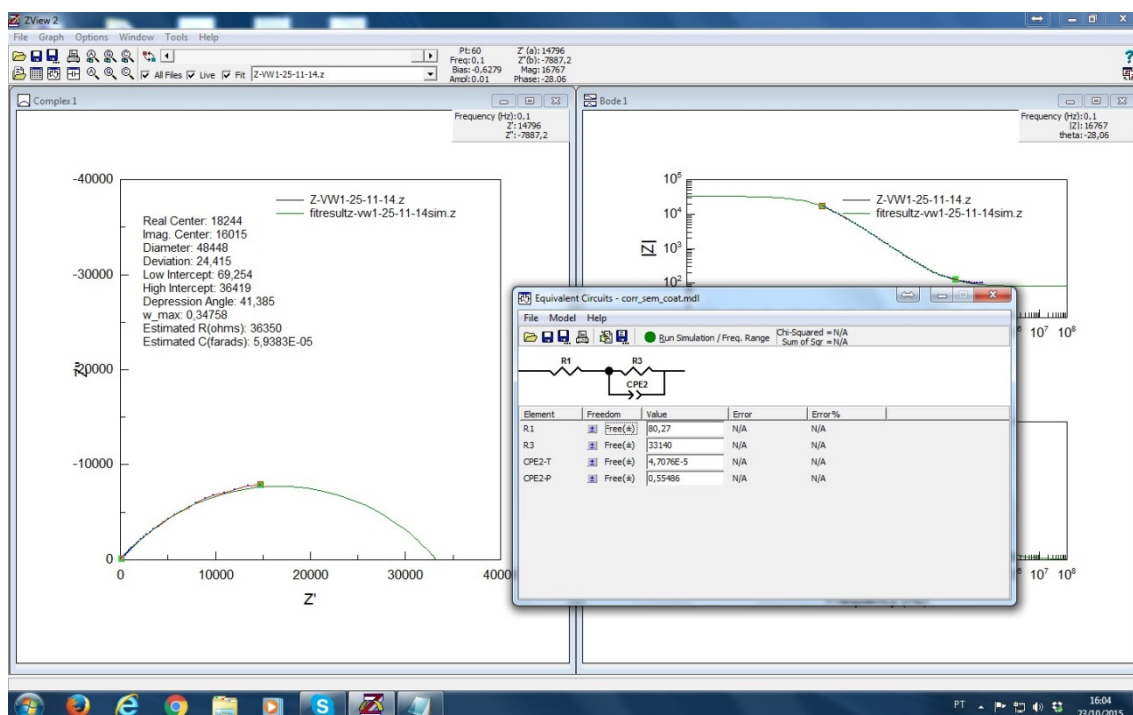


FIGURA 42 – Exemplo de ajuste de parâmetros eletroquímicos através de um modelo de circuito equivalente do Software ZVIEW, com dois resistores e um capacitor, dispostos como mostrado acima.

Para interpretação da correlação dos parâmetros oriundos do modelo de circuito equivalente com o sistema eletrólito, substrato metálico (neste caso o aço 1008 base da tira da bronzina) e os recobrimentos estudados recorrem-se à literatura da revisão bibliográfica.

O modelo exposto na figura 42 mostrou-se o mais eficiente nas simulações para obtenção de capacitância e resistência do sistema eletroquímico proposto.

As resistências R_n mostram as medições obtidas pelo equipamento de medição de impedância em diferentes constantes de tempo, ou seja, em diferentes pares ou sistemas eletroquímicos, a saber: eletrólito / camada depositada, camada depositada / matriz metálica ou até interface com defeitos e inclusões.

O mesmo raciocínio vale para as capacitâncias CP_n .

A análise das resistências e capacitâncias medidas e ajustadas foi realizada com base nas técnicas de espectroscopia de impedância (MACDONALD, 2005), tendo como base sistemas eletroquímicos semelhantes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE DE CORROSÃO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM AMOSTRAS DE BRONZINAS

Como visto no referencial teórico aqui desenvolvido Macdonald & M. McKubre (1983), estes descreveram que o uso dos espectros de impedância em engenharia elétrica lança mão de circuitos equivalentes que permitem avaliar qualitativamente e quantitativamente o comportamento de sistemas automotivos em laboratório, economizando recursos valiosos durante as análises de falhas, em interfaces de corrosão.

Ajustando-se os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica para obtenção dos *high intercept* (pontos que o espectro de impedância intercepta o eixo das abcissas) pode-se estabelecer valores numéricos para resistência de polarização da superfície do eletrodo de trabalho, e estes tem relação com variação da taxa de corrosão. Outra forma de aproximação das curvas utilizada foi a utilização de modelos de circuitos equivalentes, os quais simulam análises de parâmetros RC (circuitos elétricos compostos de resistores e capacitores). Estes valores de resistência representam a parte real da impedância nas superfícies e interfaces do sistema eletroquímico em estudo. A obtenção do *high intercept point* foi realizada através de ajustes destes modelos de circuitos equivalentes que ajustam as curvas, determinando através de uma extrapolação, o (s) ponto (s) em que o espectro cruza o eixo das abcissas, conhecido (s) como Resistência de Polarização.

Medidas do potencial em circuito aberto foram realizadas para se garantir a estabilização do sistema eletroquímico, mostrado na figura 43, obtendo-se valores aproximados de -0,67 V. Espectros e valores semelhantes foram obtidos para todas as amostras e em todos os dias de envelhecimento.

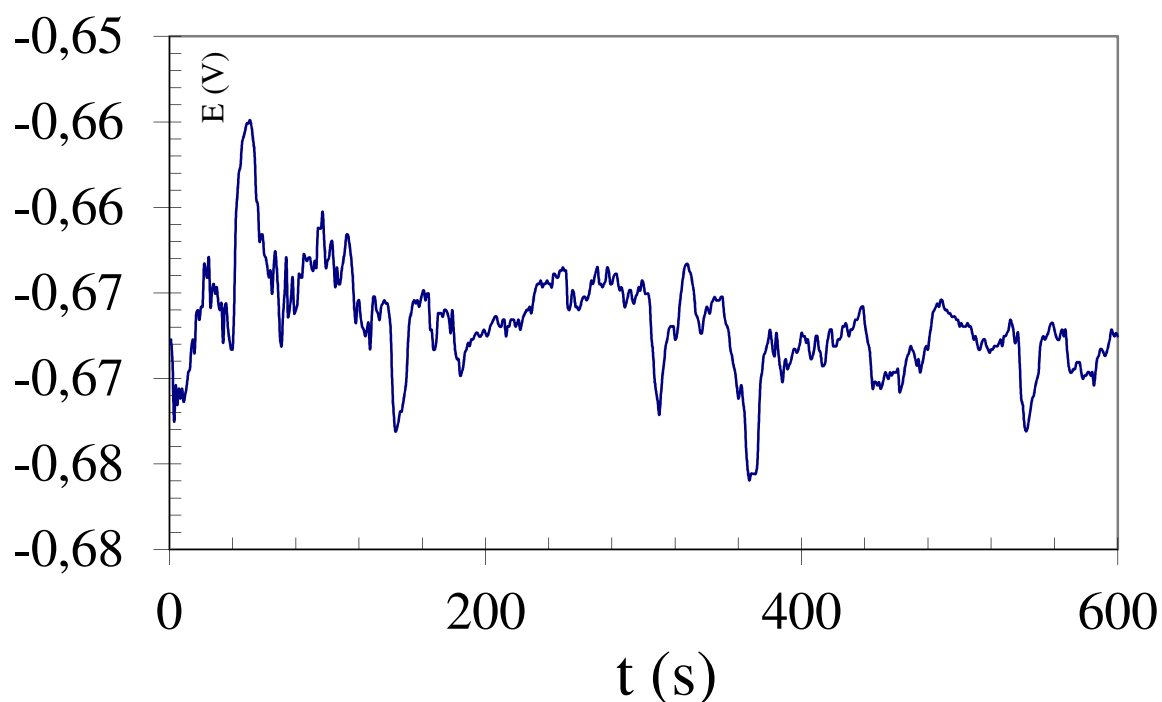


FIGURA 43 – Gráfico do potencial em circuito aberto, amostra polimérica P1 -0,67 V de estabilização, obtido com valores semelhantes para todas as amostras.

5.1.1 Caracterização eletroquímica de espectroscopia por impedância de amostras tipo VW1

As reações na interface eletroquímica eletrodo / eletrólito abrangem tópicos tais como a natureza da interface, termodinâmica e a cinética de reações de eletrodo, bem como efeitos de transferência de carga.

A figura 44 mostra a caracterização por impedância eletroquímica da amostra de recobrimento metálico tipo VW1:

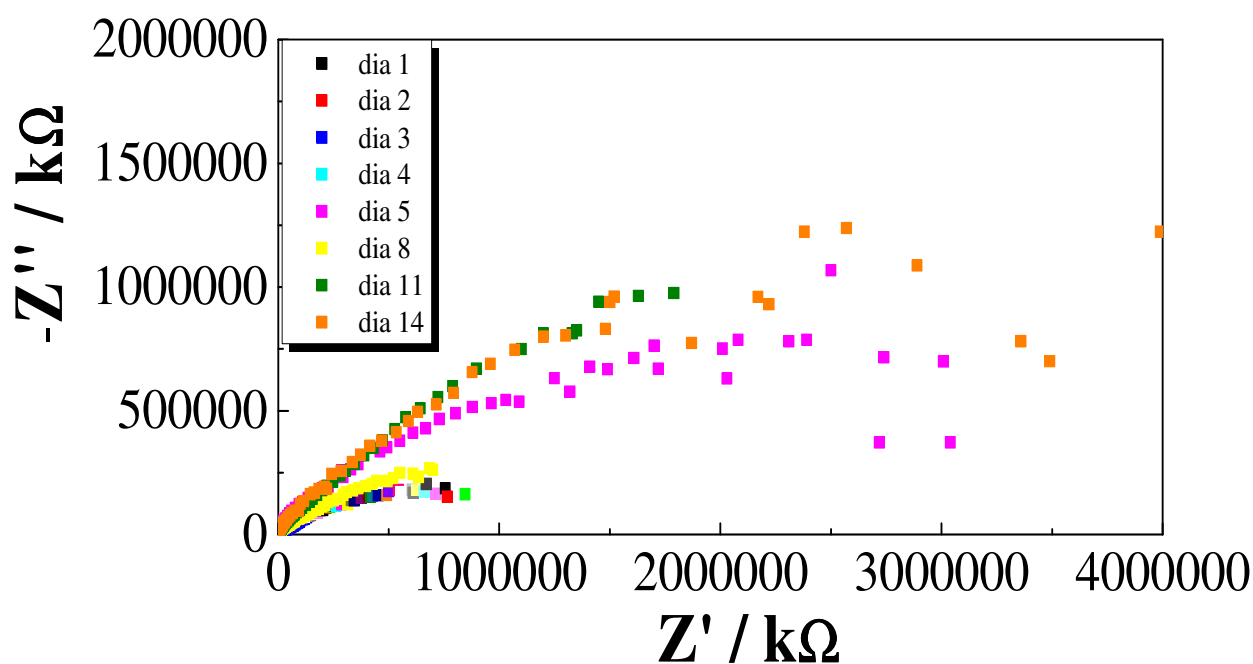


FIGURA 44 – Gráfico Nyquist de Caracterização eletroquímica da impedância de amostra metálica tipo A, envelhecimento de 14 dias. Do dia 5 para o dia 8 as amostras foram envelhecidas, porém não foram medidas (final de semana).

Abaixo se observam as curvas do Gráfico Nyquist acima ajustadas através do módulo de circuitos equivalentes, a fim de se obter a Resistência de Polarização, para o início, meio e fim do processo de envelhecimento. A resistência de polarização pode ser estimada como uma das resistências obtidas através do modelo exposto na figura 42. A figura 45 mostra como foram feitas as aproximações de curvas de espectroscopia de impedância com a utilização do módulo de circuitos equivalentes do software Zview, através das figuras *fitting* de menor tamanho ao lado dos espectros de medição. A relação $V_0 / i(t)$, muitas vezes chamada de impedância inicial ou o *time varying resistance*, e mede a impedância que resulta da tensão que é função da perturbação na interface eletroquímica, em diferentes constantes de tempo, ou seja, a interpretação das resistências e capacitâncias depende da tensão aplicada, ou seja, dependem do momento de medição, podendo assim sofrer interpretações distintas. Desta forma, dependendo da tensão de medição, a resistência medida e posteriormente simulada pelo modelo pode representar a solução eletroquímica, a interface solução com o substrato, ou substrato com a (s) matriz (s).

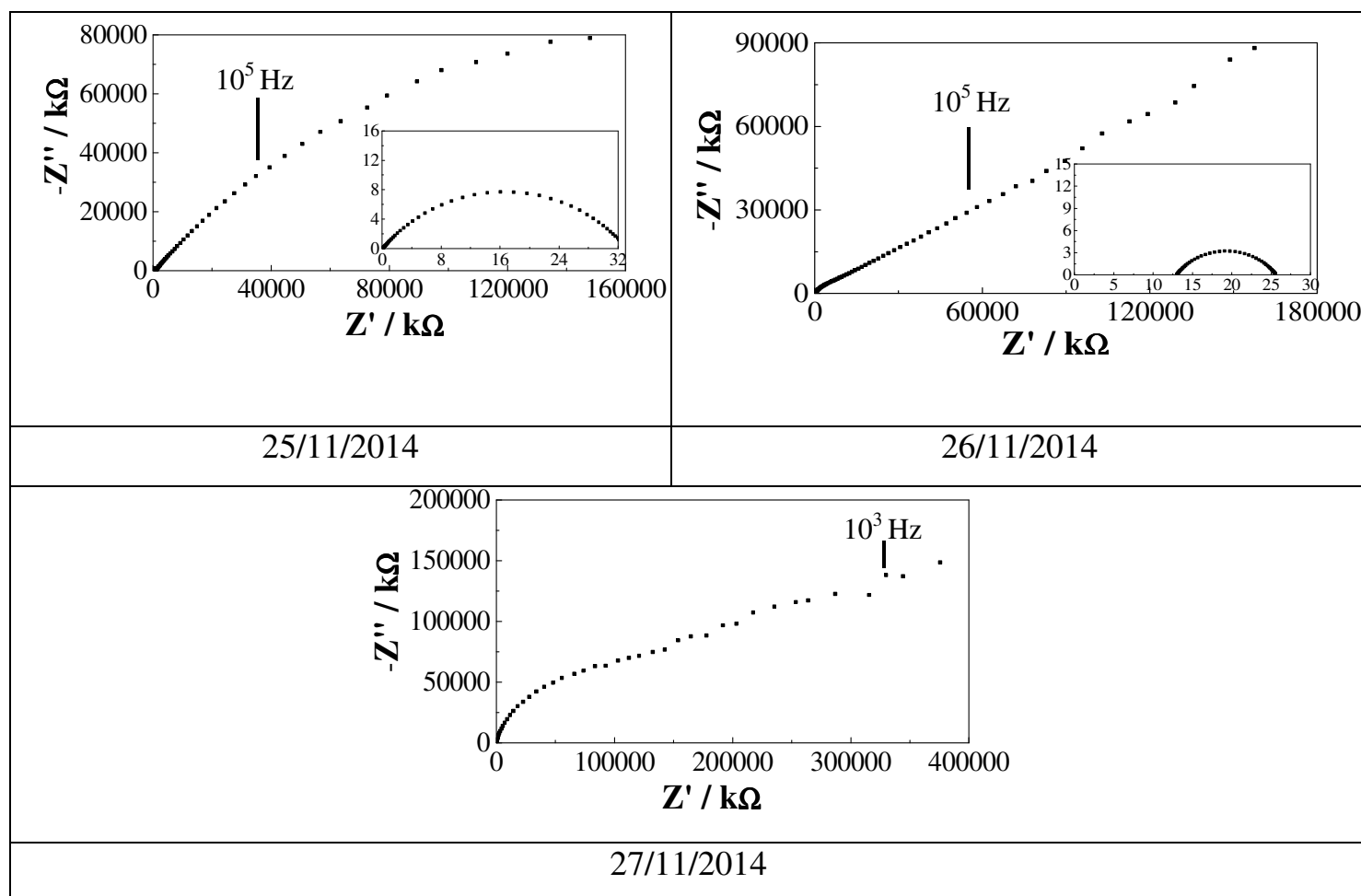


FIGURA 45 – I) Gráficos Nyquist ajustados de Caracterização eletroquímica da impedância de amostra metálica tipo VW1, envelhecimentos de 02 (A), 03 (B) e 04 (C) dias. O ajuste extrapola o cruzamento da Impedância com as abcissa e permite estimar a R_p .

TABELA 4 – Parâmetros obtidos a partir do modelo de circuitos equivalentes da amostra VW1, após o quarto dia de envelhecimento, referente à figura 45 (A).

VW1 25-11-2014	Valor	Erro %
R1	80.27	6,42
R2	33140	3,77
CPE1-T	4,70E-05	5,71
CPE2-P	0.55486	7,64

TABELA 5 – Parâmetros obtidos a partir do modelo de circuitos equivalentes da amostra VW1, após o sétimo dia de envelhecimento, referente à figura 45 (B).

VW1 26-11-2014	Valor	Erro %
R1	82.12	NA
R2	32418	NA
CPE1-T	4,67-05	NA
CPE1-P	1E-5	NA
R3	100000	NA
CPE2-T	1E-5	NA
CPE2-P	0.6	NA

TABELA 6 – Parâmetros obtidos a partir do modelo de circuitos equivalentes da amostra VW1, após o sétimo dia de envelhecimento, referente à figura 45 (B).

VW1 28-11-2014	Valor	Erro %
R1	694.15	4.6015
R2	8.92E5	3,77E+00
CPE1-T	4,67-05	5,71E+00
CPE1-P	1E-5	1,05E+00
R3	100000	1,54E+01
CPE2-T	1E-5	6,22E+01
CPE2-P	0.6	7,64E+00

Das tabelas acima se extraem as resistências de polarização considerada do filme de recobrimento de cada um dos materiais característicos estudados. A resistência que deve ser considerada como a resistência de polarização R_p deve ser a do recobrimento em estudo, a qual pode aparecer no modelo de circuito equivalente como R1, R2, ou R3, dependendo do modelo de circuito escolhido e da interpretação do resultado. A utilização de elementos de fase constantes CPE foi sugerida no modelo a fim de permitir as aproximações, as quais são

oriundas de iterações dos modelos de circuitos equivalentes. O inverso destas resistências nos explicita a tendência aproximada da taxa de corrosão do material, como mostrado abaixo:

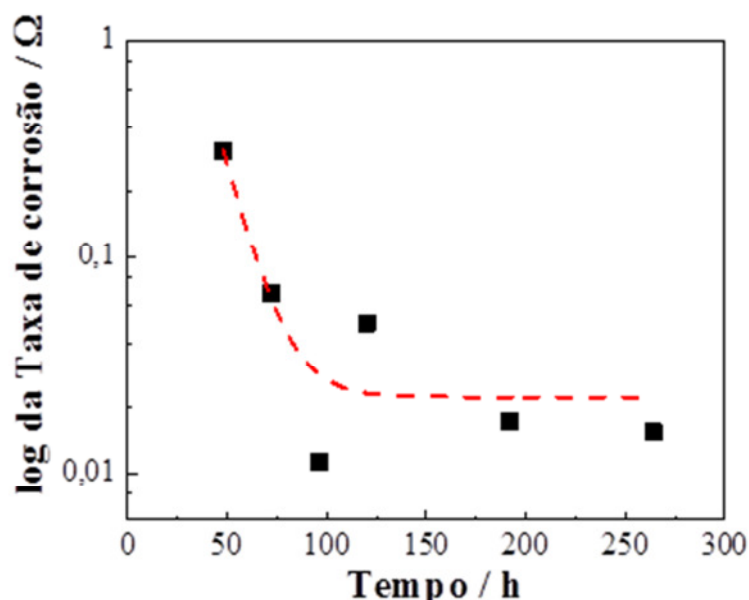


FIGURA 46 – Variação e tendência da taxa ou corrente de corrosão ao longo do tempo de envelhecimento em horas de amostras metálicas tipo VW1.

Observa-se na figura 44 a variação dos raios dos semicírculos que representam as medições eletroquímicas após cada dia de envelhecimento, mostrando aumentos sucessivos e significativos na resistência de polarização comprovando a corrosão no meio etanol e óleo lubrificante a temperatura de 60° C, durante 1 hora a 850 RPM a cada envelhecimento. A figura 45 mostra como foram feitos os ajustes de resistências e capacitâncias, através do módulo de circuitos equivalentes do *software* Zview, para as frequências decrescentes entre 10^6 e 10^2 , como indicados. As tabelas 4, 5 e 6 mostram as resistências e capacitâncias obtidas através do modelo de circuito equivalente proposto. Após a identificação nas mesmas da resistência pertinente à análise, se tem a inversão deste parâmetro e posterior obtenção da tendência à corrosão. A figura 46 mostra a tendência da taxa de corrosão ao longo do envelhecimento em horas, proporcionalmente e aproximadamente inversa à tendência da resistência de polarização ao longo do mesmo envelhecimento, com aproximação exponencial.

5.1.2 Caracterização eletroquímica por espectroscopia por impedância de amostra polimérica tipo P1

A caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica da amostra polimérica tipo P1 está exposta abaixo:

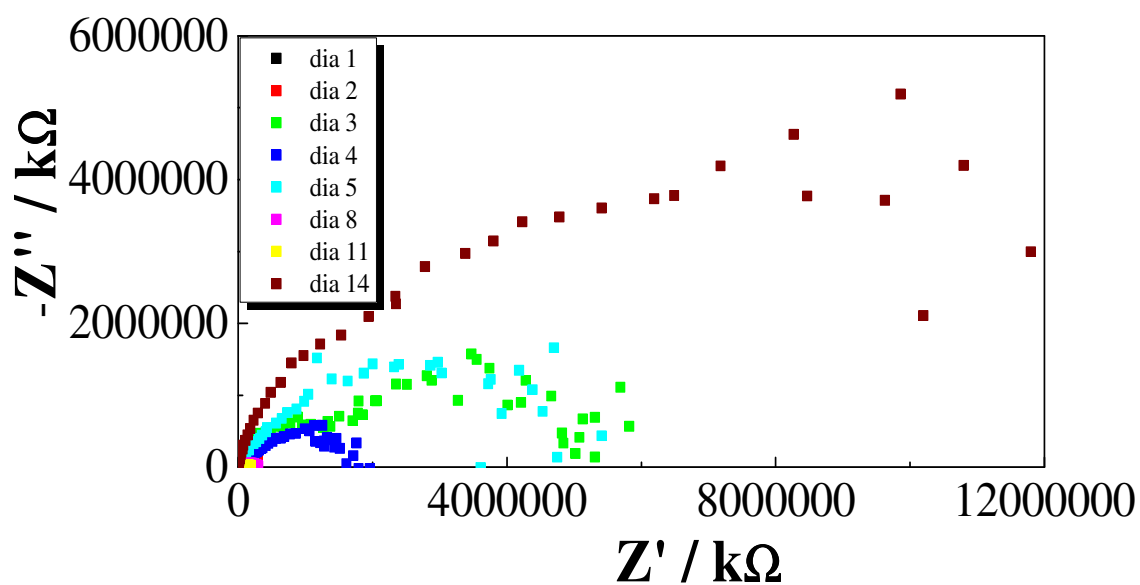


FIGURA 47 – Gráfico Nyquist de Caracterização eletroquímica da impedância de amostras poliméricas tipo P1, envelhecimento de 01 a 14 dias.

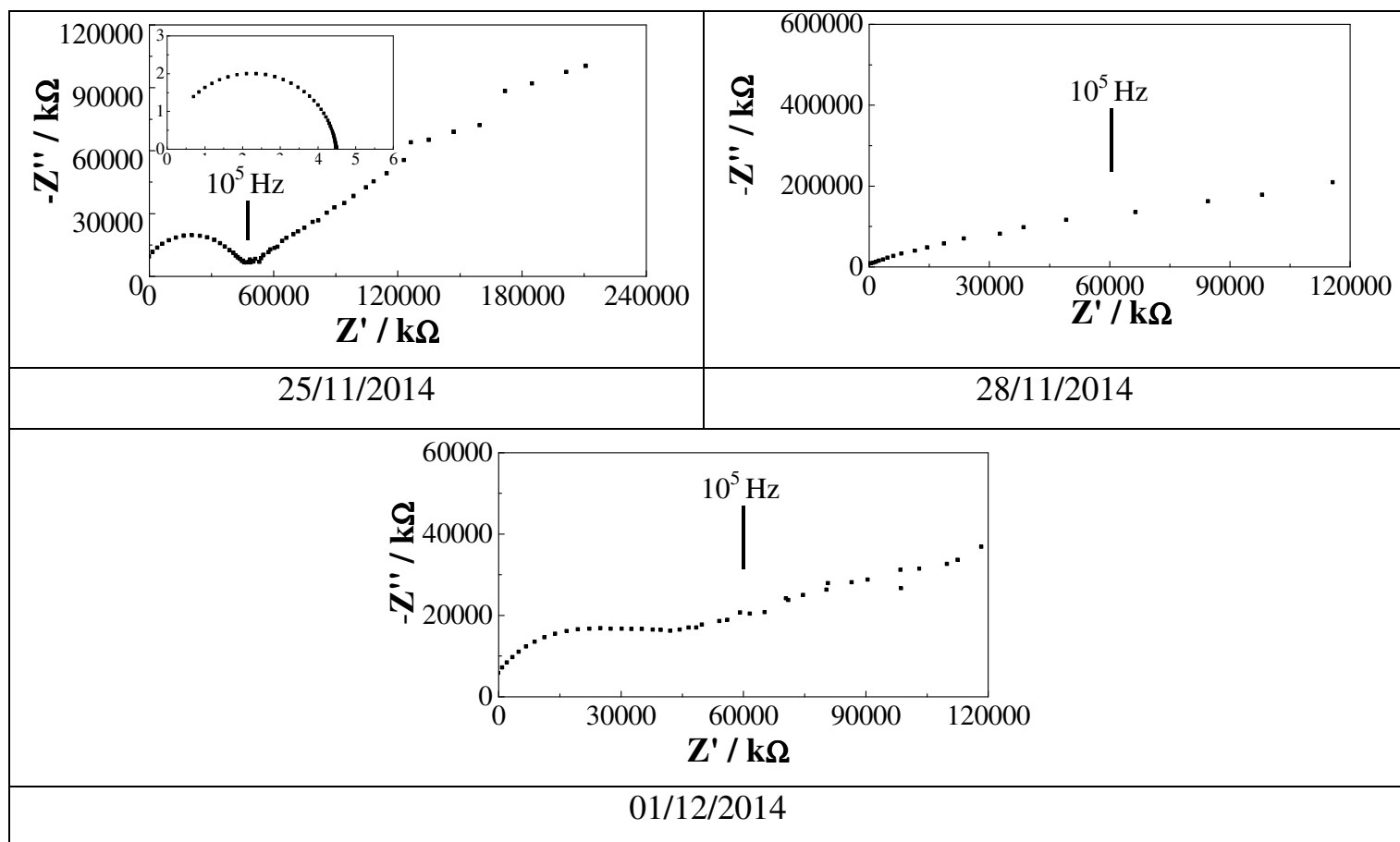


FIGURA 48 – Gráficos Nyquist ajustados, de Caracterização eletroquímica da impedância de amostras poliméricas tipo P1, envelhecimentos de 02 (A), 05 (B) e 07 (D) dias. O ajuste extrapola o cruzamento da Impedância com as abcissa e permite estimar a R_p . O primeiro semicírculo menor representa a resistência do eletrólito.

TABELA 7 – Parâmetros obtidos a partir do modelo de circuitos equivalentes da amostra P1, após o quarto de envelhecimento, referente à figura 48 (C).

P1- 25-11-2014	Valor	Erro %
R1	55	6,42E+00
R2	4,99E+05	3,77E+00
CPE1-T	2,86E-06	5,71E+00
CPE1-P	0,58	1,05E+00
R3	6,47E+6	1,54E+05
CPE2-T	2,03E-05	6,22E+01
CPE2-P	3,84E+00	7,64E+00

TABELA 8– Parâmetros obtidos a partir do modelo de circuitos equivalentes da amostra P1, após o sétimo dia de envelhecimento, referente à figura 48 (D).

P1- 01-12-2014	Valor	Erro %
R1	55	1,02E+01
R2	3,14E+04	5,57E+00
CPE1-T	1,30E-05	8,32E+00
CPE1-P	0,202	6,03E+00
R3	100000	1,00E+00
CPE2-T	2,67E-06	3,92E+01
CPE2-P	9,70E-01	1,02E+01

Da mesma forma, das tabelas acima obtém-se as resistências de polarização do filme polimérico. Abaixo a tendência da taxa de corrosão desta superfície.

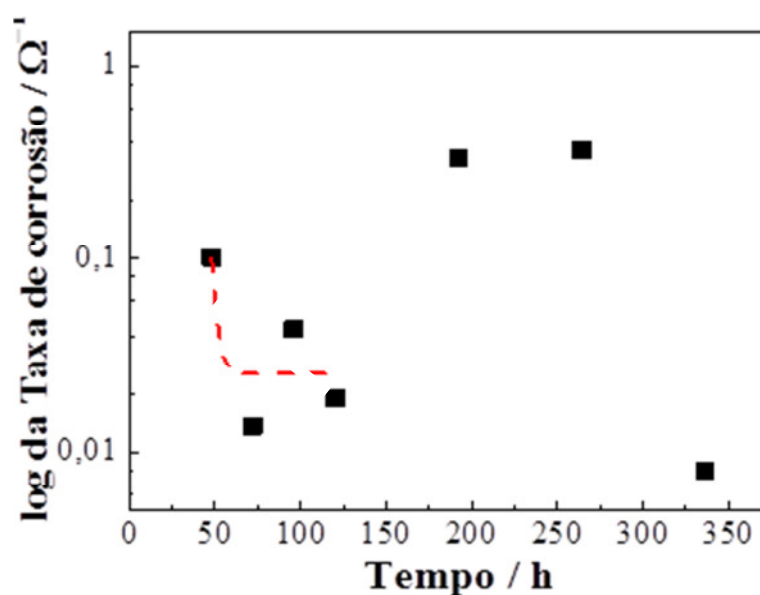


FIGURA 49 – Variação e tendência da taxa de corrosão ao longo do tempo de envelhecimento em horas de amostras poliméricas tipo P1.

Observa-se na figura 47 a variação dos raios dos semicírculos que representam as medições eletroquímicas após alguns dias de envelhecimento, mostrando estabilidade na resistência de polarização R_p nos primeiros dias, e posteriormente aumentos sucessivos na taxa de corrosão comprovando a característica corrosiva do meio etanol mais óleo lubrificante a temperatura de 60° C, durante 1 hora a 850 RPM. Notam-se neste caso que provavelmente, houve a quebra do filme polimérico logo no início, expondo a superfície de alma metálica ao fenômeno de corrosão de forma crescente. A figura 48 mostra as simulações e aproximações, a

fim de se obter o parâmetro R_p ou parte real da impedância, conforme discutido na revisão bibliográfica, para as frequências decrescentes entre 10^6 e 10^2 , como indicados. As tabelas 7 e 8 mostram as resistências e capacitâncias obtidas através do modelo de circuito equivalente proposto. Após a identificação nas mesmas da resistência pertinente à análise, se tem a inversão deste parâmetro e posterior obtenção da tendência à corrosão. A figura 49 mostra a tendência de redução da taxa de corrosão, inversa à tendência da resistência de polarização ao longo do envelhecimento, com aproximação exponencial.

5.1.3 Caracterização eletroquímica por espectroscopia por impedância de amostras cerâmicas tipo C1

A caracterização por espectroscopia por impedância em amostras cerâmicas propostas tipo C1, composto por óxido de boro (B_2O_3) se dá da seguinte forma:

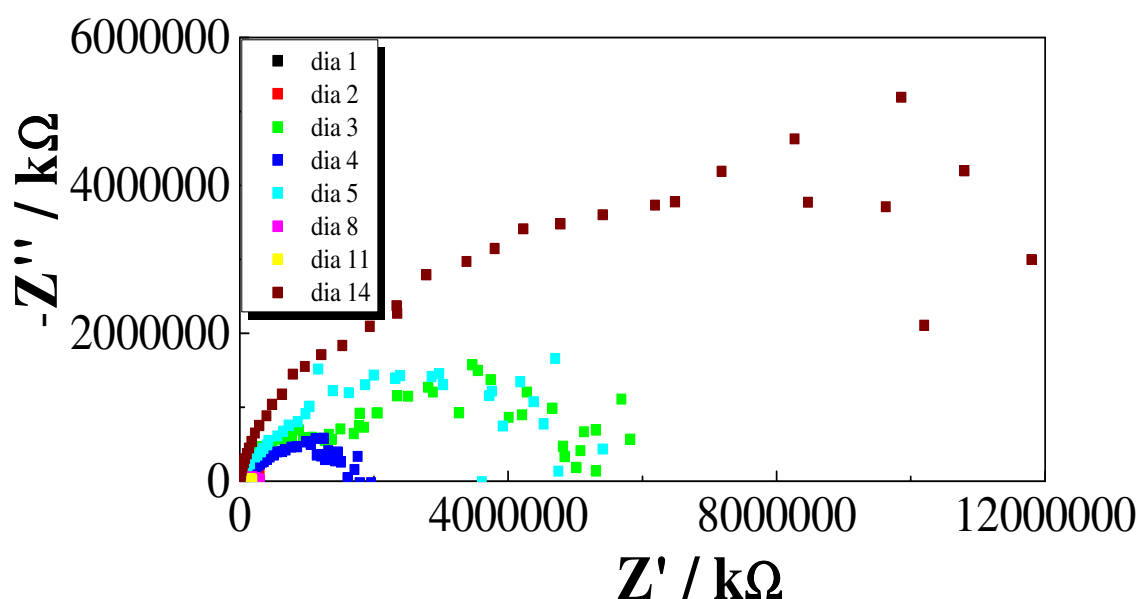


FIGURA 50 – Gráfico Nyquist de caracterização da espectroscopia por impedância eletroquímica de amostras cerâmicas tipo C1, ao longo do envelhecimento em dias.

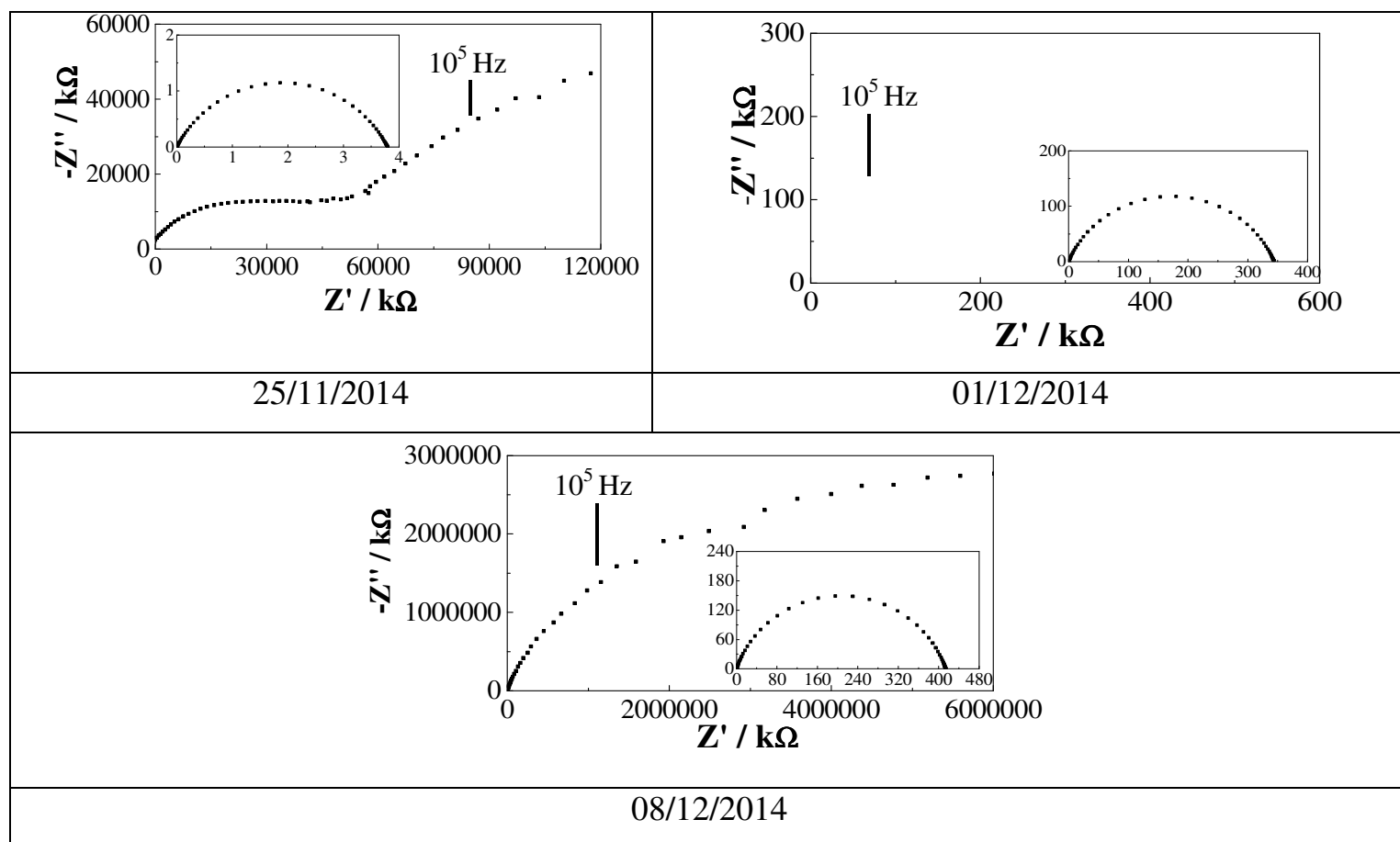


FIGURA 51 – Gráficos Nyquist ajustados de Caracterização eletroquímica da impedância de amostras cerâmicas tipo C1, envelhecimentos de 02 (A), 07 (B) e 14 (C) dias. O ajuste extrapola o cruzamento da Impedância com as abcissa e permite estimar a R_p .

A caracterização por espectroscopia por impedância explicita a variação da Impedância ao longo de uma faixa de frequência, mostrando respostas eletroquímicas diferentes para diferentes constantes no tempo. Graficamente, são encontrados dois ou mais semicírculos, exemplificado na figura 51 (A), tendo cada um sua respectiva caracterização eletroquímica, ou neste caso, uma resistência a ser interpretada como a Resistência de polarização (R_p), a qual é inversamente proporcional à corrente ou taxa de corrosão do sistema substrato-recobrimento-solução.

Dois semicírculos indicam dois processos eletroquímicos diferentes; como seu sistema é composto por um substrato metálico recoberto com um revestimento protetor, o revestimento responde em frequências mais altas e o substrato responde em frequências mais baixas. A resistência da solução deve ser o primeiro valor de resistência do ajuste; um número baixo frente às outras duas resistências; certamente abaixo de 100 ohms.

TABELA 9– Parâmetros obtidos a partir do modelo de circuitos equivalentes da amostra C1, após o primeiro dia de envelhecimento, referente à figura 51 (A).

C1-24-11-2014	Valor	Erro %
R1	92	6,04E+01
R2	2,49E+03	4,26E+01
CPE1-T	3,33E-07	4,23E+01
CPE1-P	0,69	3,71E+00
R3	1,31E+03	8,12E+01
CPE2-T	6,43E-07	8,18E+01
CPE2-P	6,90E-01	7,07E+00

TABELA 10– Parâmetros obtidos a partir do modelo de circuitos equivalentes da amostra C1, após o segundo dia de envelhecimento, referente à figura 51 (B).

C1-25-11-2014	Valor	Erro %
R1	53	6,90E+01
R2	4,26E+04	2,10E+00
CPE1-T	1,71E-06	1,44E+01
CPE1-P	0,56	1,81E+00
R3	100000	3,10E+00
CPE2-T	9,90E-01	1,14E+01
CPE2-P	1,26E+01	NA

TABELA 11– Parâmetros obtidos a partir do modelo de circuitos equivalentes da amostra C1, após o sétimo dia de envelhecimento, referente à figura 51 (C).

C1-01-12-2014	Valor	Erro %
R1	0	6,90E+01
R2	3,40E+05	2,10E+00
CPE1-T	1,72E-06	1,44E+01
CPE1-P	0,56	1,81E+00
R3	10000	3,10E+00
CPE2-T	9,90E-01	NA
CPE2-P	1,26E+01	NA

TABELA 12– Parâmetros obtidos a partir do modelo de circuitos equivalentes da amostra C1, após o décimo primeiro dia de envelhecimento, referente à figura 51 (D).

C1-05-12-2014	Valor	Erro %
R1	0	8,60E+00
R2	1,25E+06	3,74E+00
CPE1-T	4,90E-09	NA
CPE1-P	0,86	2,32E+01
R3	100000	9,03E+03
CPE2-T	4,95E-09	4,51E+03
CPE2-P	8,50E-01	2,13E+01

As tabelas acima mostram as resistências e capacitâncias simuladas através dos modelos de circuitos equivalentes, as quais foram convertidas em taxas de corrosão e mostradas nos gráficos a seguir.

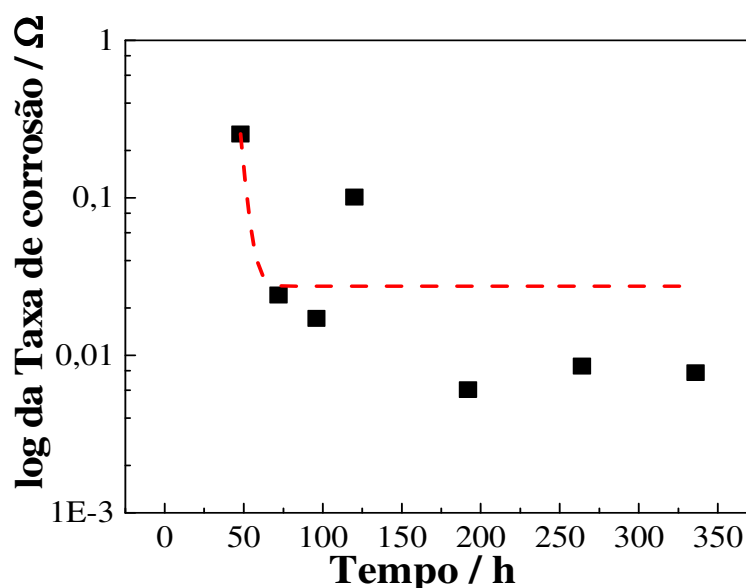


FIGURA 52 – Variação e tendência decrescente da taxa de corrosão ao longo do tempo de envelhecimento de amostras cerâmicas tipo C1, em horas.

Observa-se na figura 50 a variação dos raios dos semicírculos que representam as medições eletroquímicas após cada dia de envelhecimento, mostrando estabilidade na corrosão e R_p nos primeiros 3 dias, e posteriormente aumentos sucessivos na taxa de corrosão comprovando a característica de corrosão do meio etanol mais óleo lubrificante a temperaturas de 25 a 60° C, durante 1 hora a 850 rpm. Nota-se neste caso que a quebra do filme cerâmico ocorre provavelmente do terceiro para o quarto dia de envelhecimento. A figura 51 mostra os ajustes de espectro, para as frequências decrescentes entre 10^6 e 10^2 , como

nestes indicados. As tabelas 9, 10, 11 e 12 explicitam os resultados de três das simulações que compuseram as oito resistências invertidas e colocadas no gráfico da figura 51. As tabelas 9 a 12 mostram as resistências e capacitâncias obtidas através do modelo de circuito equivalente proposto. Após a identificação nas mesmas da resistência pertinente à análise, se tem a inversão deste parâmetro e posterior obtenção da tendência à corrosão. A figura 52 explicita a tendência de redução determinante da taxa de corrosão com o envelhecimento ao longo do tempo, inversa à tendência da resistência de polarização ao longo do envelhecimento em horas, igualmente ao que foi descrito na revisão bibliográfica pelos autores Macdonald e Parker (1983), para amostras cerâmicas, com aproximação exponencial.

5.2 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA E CONFOCAL A LASER DAS AMOSTRAS APÓS OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

5.2.1 Caracterização do aspecto de corrosão por microscopia de amostra tipo VW1 metálica após teste

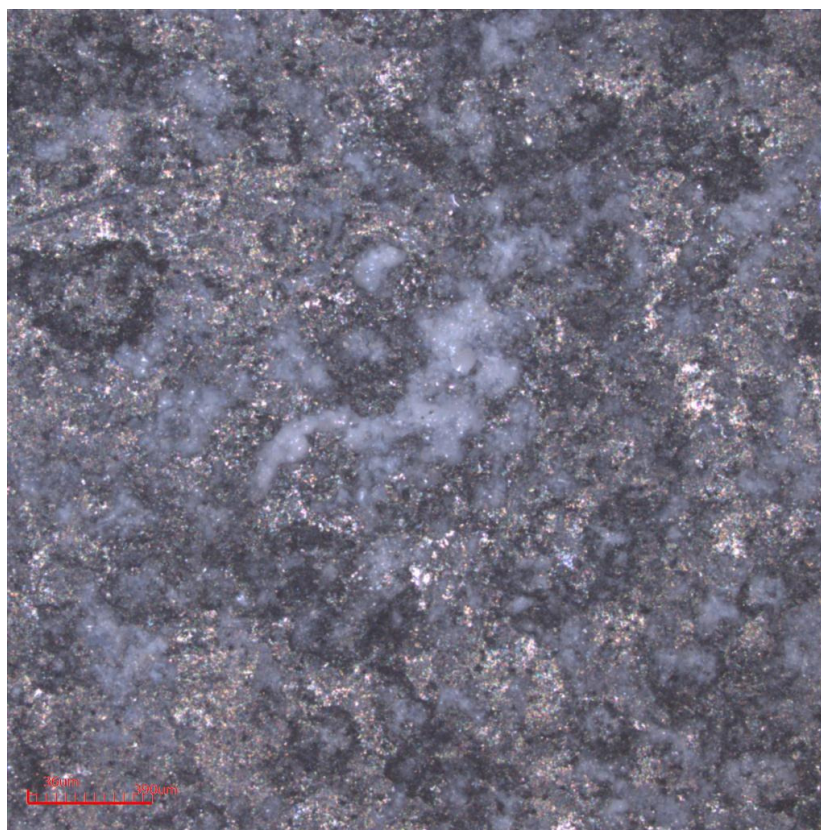


FIGURA 53 – Microscopia óptica de amostra metálica tipo VW1 após teste, indicando pites de corrosão na cor mais escura, escala de 36 µm a 390 µm.

A figura 53 acima mostra a existência de pites de corrosão, indicando o fenômeno ocorrido na solução etanol e óleo lubrificante.

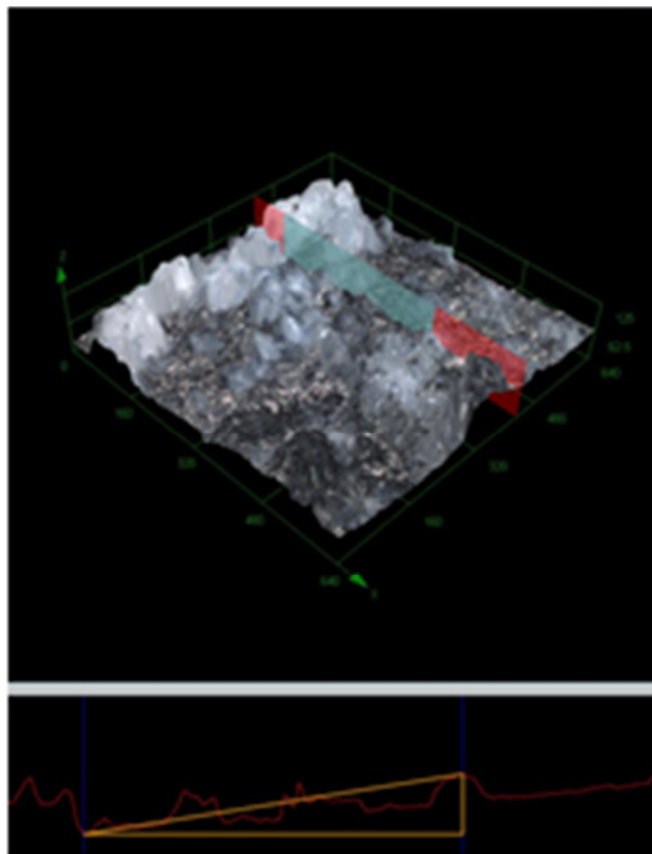


FIGURA 54 – Varredura 3D indicando as variações da superfície metálica tipo VW1, rugosidade e profundidade de um dos pites da superfície no triângulo mostrado.

A figura 54 explicita o mapeamento 3D da superfície metálica tipo VW1 indicando a rugosidade e profundidade de um dos pites, possivelmente indicado no triângulo reto acima.

5.2.2 Caracterização do aspecto de corrosão por microscopia de amostras tipo P1 cerâmicas após teste

Abaixo se mostra as imagens de microscopia confocal a laser das amostras polimérico tipo P1, figura 56, mostrando a existência de pites de corrosão indicando o fenômeno.

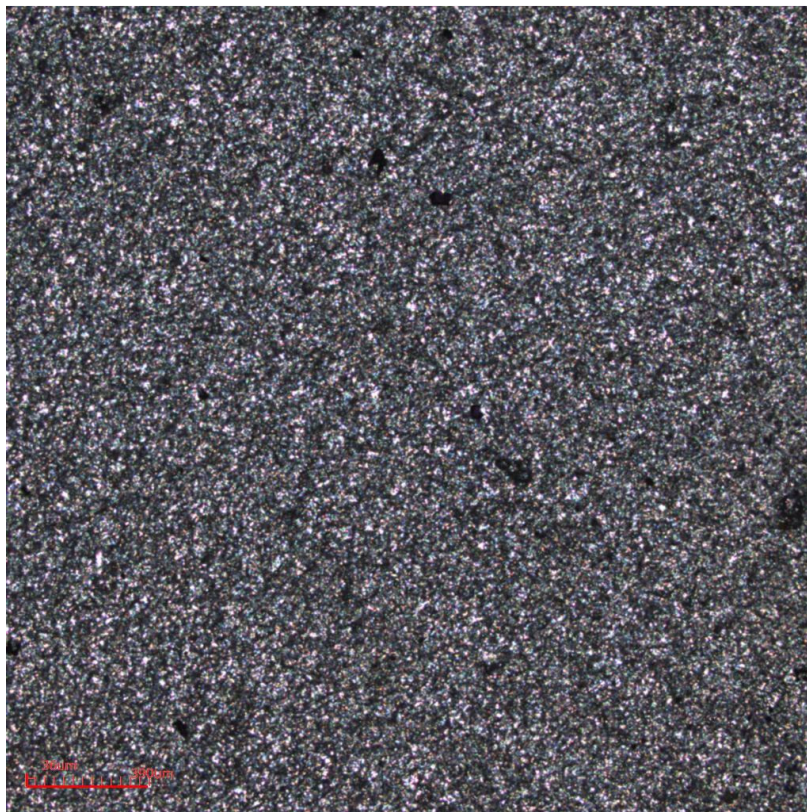


FIGURA 55 – Imagem da superfície da amostra polimérica tipo P1 indicando pites de corrosão na cor mais escura, escala de 36 μm a 390 μm .

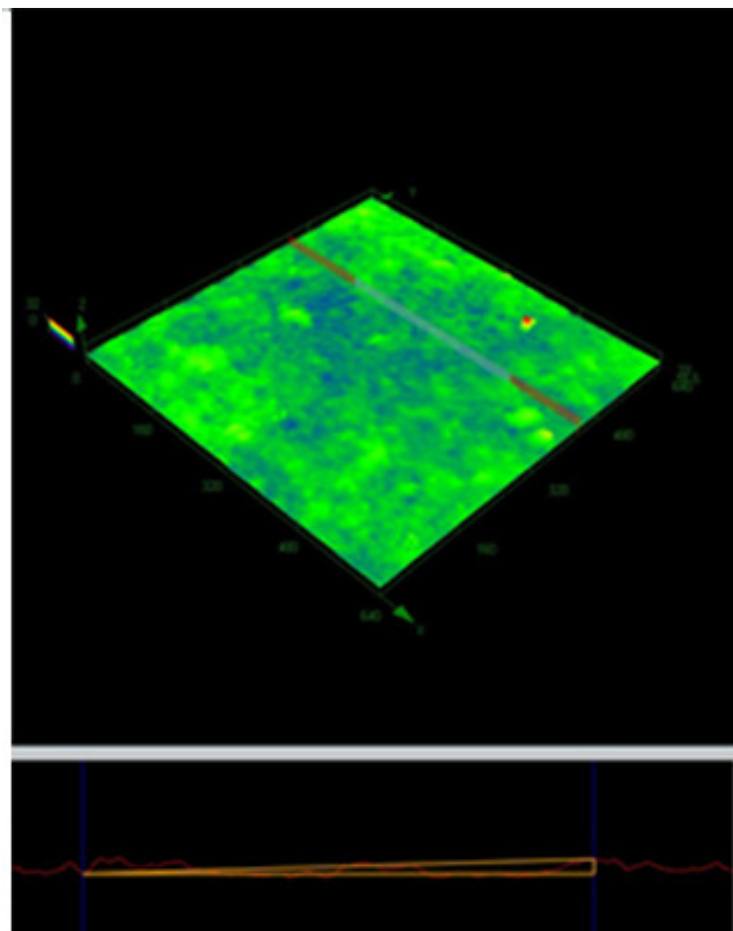


FIGURA 56 – Mapeamento da rugosidade 3D na amostra polimérica tipo P1 indicando as variações de rugosidade na superfície oriundas do fenômeno de corrosão.

A figura 56 explicita o mapeamento 3D de alturas da superfície polimérica tipo P1 indicando a rugosidade e profundidade de um dos pites, possivelmente indicado no triângulo reto acima. O desgaste da superfície ocorreu de forma moderada, segundo as imagens de microscopia óptica.

A técnica de análise de imagens digitais através das lentes confocais permitiu a comparação dos aspectos de desgastes das superfícies em aumentos triviais e de fácil aplicação em laboratórios convencionais, o que pode auxiliar futuros desenvolvimentos de superfícies para este fim.

5.2.3 Caracterização do aspecto de corrosão por microscopia de amostras tipo C1 cerâmicas após teste

Abaixo, se mostram as imagens de microscopia confocal a laser das amostras cerâmicas tipo C1.

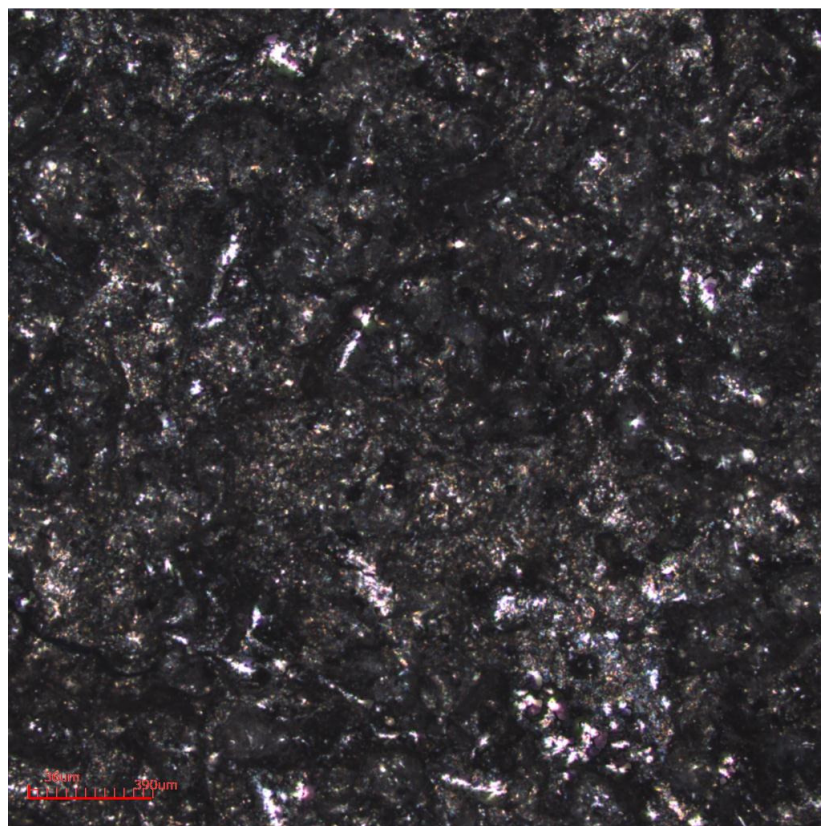


FIGURA 57 – Imagem de microscopia da superfície cerâmica tipo C1 indicando semelhança de erosão por cavitação iniciada por fenômeno de atrito com partículas existentes no óleo lubrificante, escala de 36 µm a 390 µm.

A figura 57 explicita o aspecto da microscopia da superfície cerâmica mostrando arrancamento na superfície, fenômeno comum em ambiente hidrodinâmico como o proposto de etanol e óleo lubrificante.

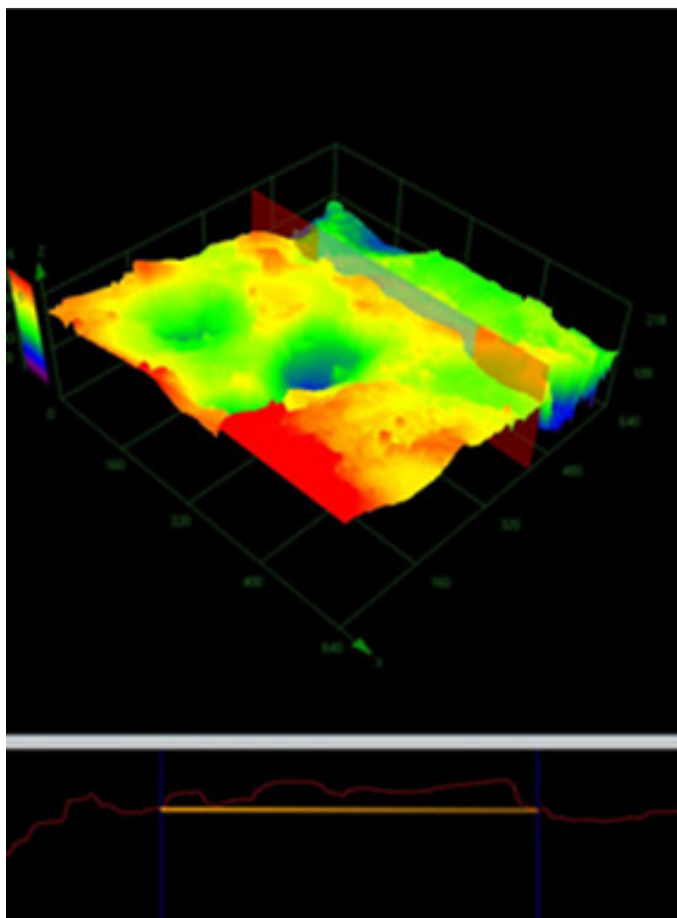


FIGURA 58 – Mapeamento 3D da superfície cerâmica tipo C1 indicando variações de rugosidade oriundas do fenômeno de corrosão.

A figura 58 explicita o mapeamento 3D de alturas da superfície cerâmica tipo C1 indicando a rugosidade e profundidade de um dos defeitos de superfície indicada no triângulo reto acima. Tal imagem comprova o fenômeno de desgaste de superfície.

5.3 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Abaixo se tem as imagens de microscopia eletrônica de varredura. As mesmas corroboram o que se observou na evolução das tendências de taxa de corrosão mostradas através das análises de impedância, ou seja, as superfícies poliméricas e cerâmicas protegem de forma mais eficiente à alma metálica contra a corrosão e desgaste abrasivo, como mostram as imagens a seguir.

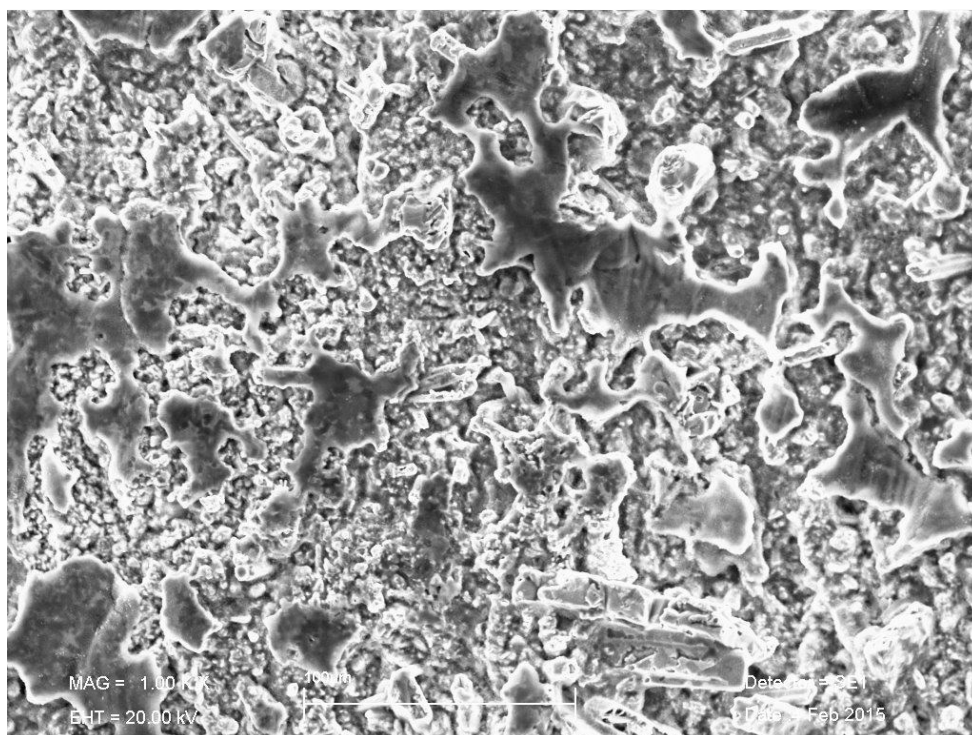


FIGURA 59 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras de revestimento cerâmico tipo C1, escala de 100 μm.

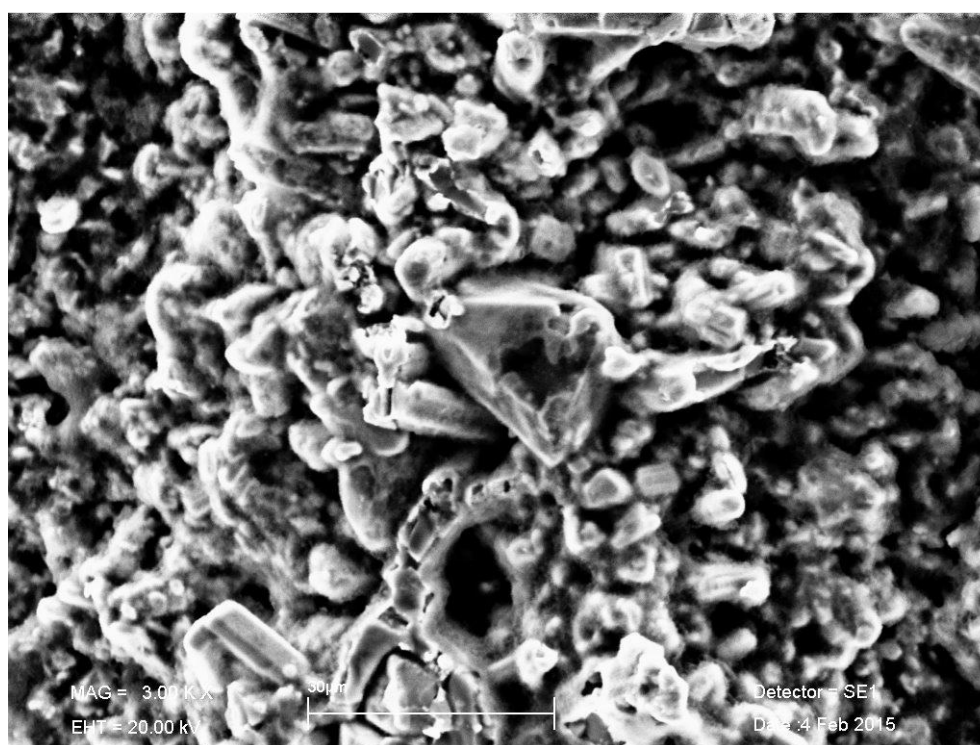


FIGURA 60 – Detalhe em maior aumento da microestrutura das amostras de revestimento cerâmico tipo C1, escala de 30 μm..

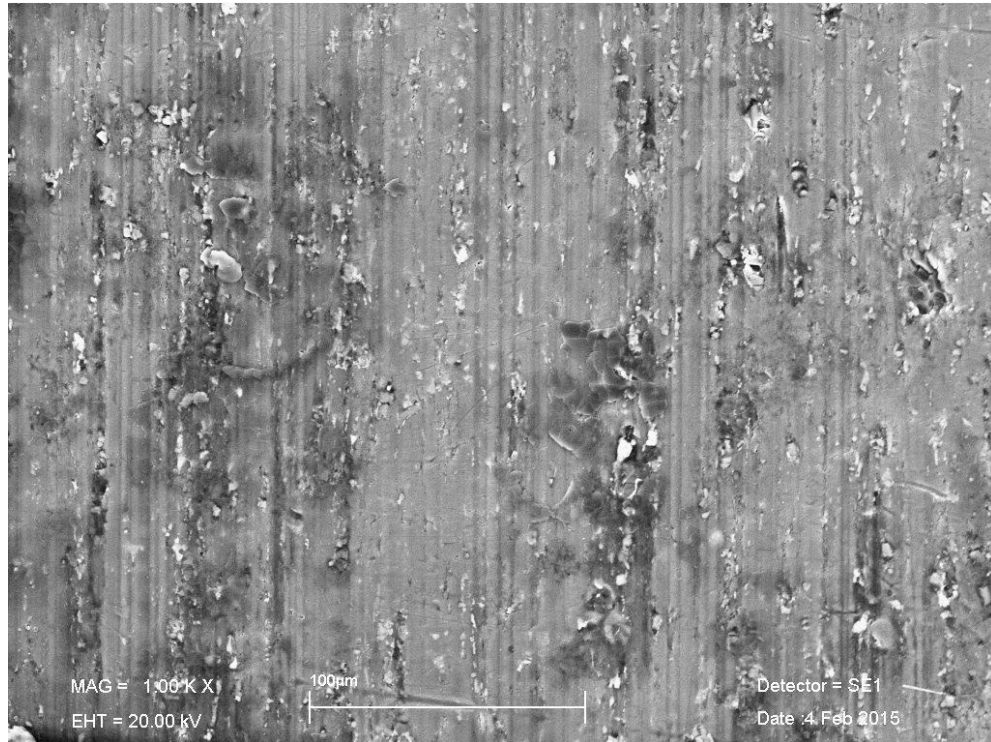


FIGURA 61 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de revestimento metálico tipo VW1, escala de 100 μm.

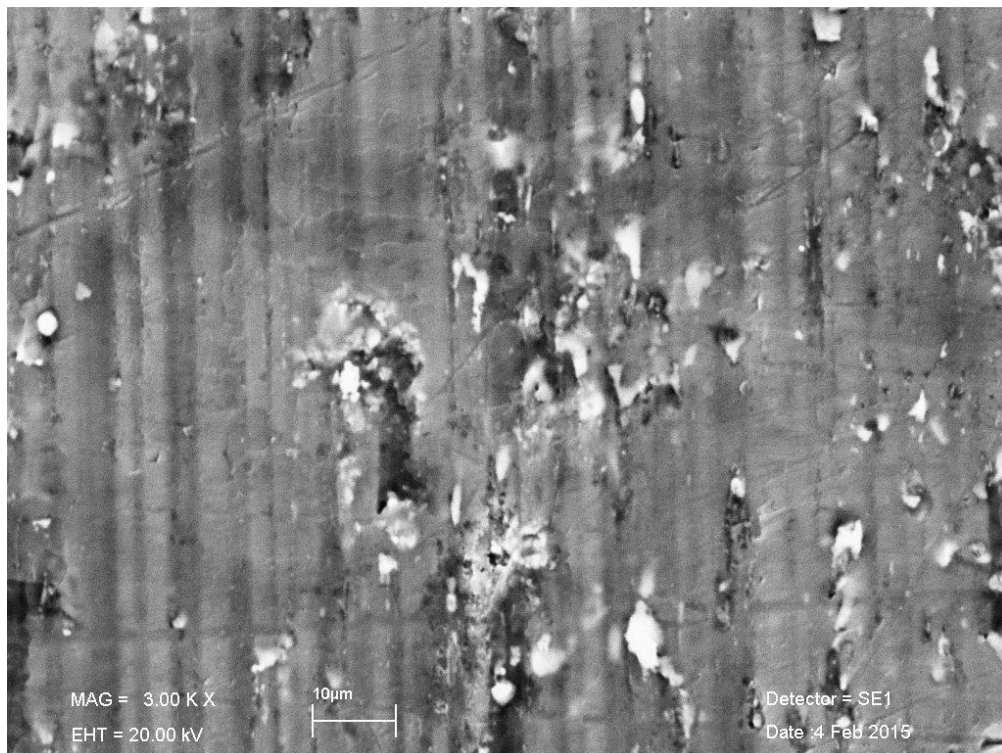


FIGURA 62 – Detalhe de microscopia eletrônica de varredura das amostras de revestimento metálico tipo VW1, indicando linhas de desgaste, escala de 10 μm.

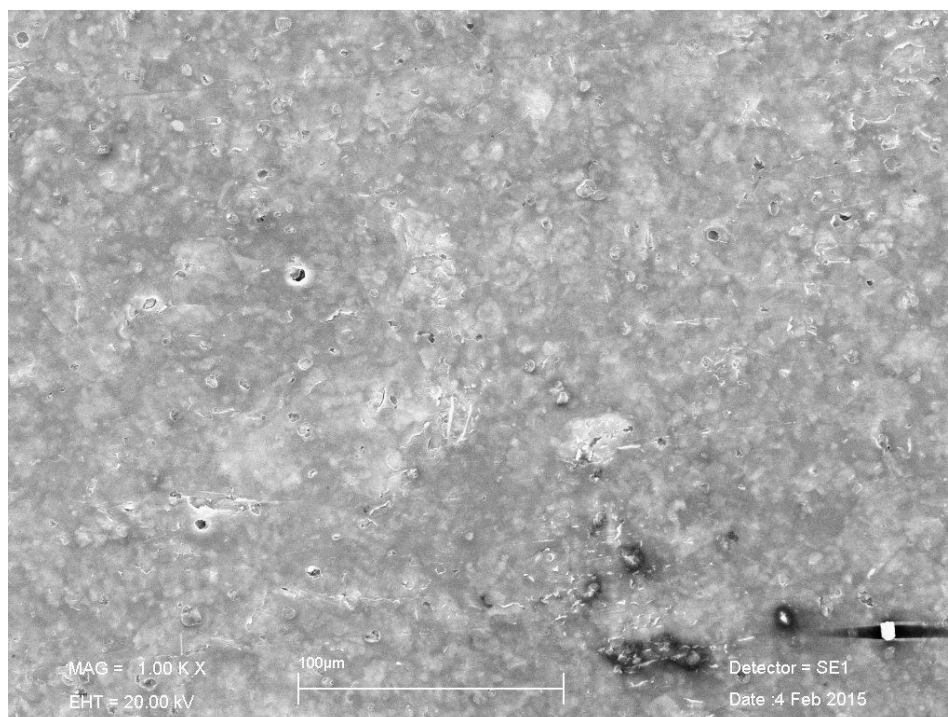


FIGURA 63 – Detalhe de microscopia eletrônica de varredura das amostras de recobrimento polimérico tipo P1, escala de 100 μm.



FIGURA 64 – Detalhe de microscopia eletrônica de varredura das amostras de recobrimento polimérico tipo P1, onde houve arrancamento da superfície, escala de um mm.

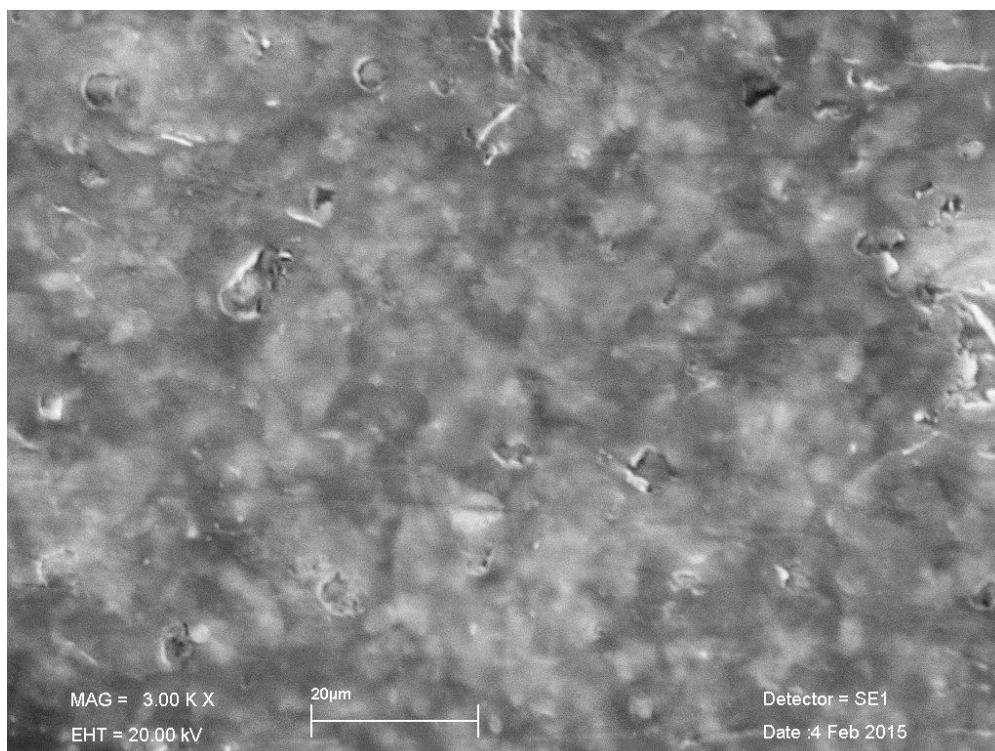


FIGURA 65 – Detalhe de microscopia eletrônica de varredura das amostras de revestimento polimérico tipo P1, escala de 20 μm.

As imagens de MEV podem corroborar as tendências obtidas nas medições de impedância, com relativa concordância, porém sugere-se para trabalhos futuros um aprofundamento nas análises de microscopia, por região da amostra, a partir de onde se pode diferenciar o comportamento eletroquímico por superfície e/ou interface de contato, em diferentes contantes de tempo.

A partir dos resultados e discussões supracitados é possível discorrer sobre as vantagens e desvantagens do método proposto, bem como se concluir a aplicabilidade deste nos atuais laboratórios de ensaios de componentes metálicos na Indústria.

6. CONCLUSÕES

A técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica para medição de taxa de corrosão é presente na literatura e tem representado um importante papel nesta análise. Os espectros de impedância mostrados ilustram o comportamento corrosivo das três propostas de superfícies em bronzinas de motores á combustão, através de conceitos eletroquímicos como a resistência de polarização, aqui citada R_p .

A partir de espectros de impedância, modelos de circuitos equivalentes, e através dos *high intercept points*, determinou-se a resistência à polarização R_p para cada amostra, após cada dia de envelhecimento em meio corrosivo proposto considerado adequado para o ensaio. Foi possível mostrar que as atuais amostras metálicas tipo VW1 apresentam um comportamento dinâmico, crescente em corrosão após a exposição e com taxa de corrosão com declinação dita leve, de onde se pode concluir que do ponto de vista de corrosão estas amostras são satisfatórias e conhecidas. O aumento dos valores de R_p denota uma proporcionalidade à redução da corrente e consequente redução da taxa de corrosão do material. Isto indica que a bronzina pode resistir durante tempo suficiente ao meio etanol e óleo lubrificante em regime de trabalho. As imagens de microscopia confocal a laser e microscopia de varredura MEV mostram claramente a degradação do material.

A resistência de polarização R_p , a rigor, corresponde ao valor da componente real da impedância Z , no limite de frequência nula. Em outras palavras, R_p deve corresponder, neste caso, ao seu valor obtido por técnica estacionária. Como a impedância varia de acordo com a diminuição da frequência, ao longo do tempo, obtem-se respostas eletroquímicas diferentes para cada sistema da solução, com valores esperados coerente, em uma faixa de resistência e capacitância possível para determinado material. O ajuste do espectro tende a fornecer a visualização de semicírculos. O ajuste pode ser realizado através de duas ferramentas distintas no software Zview: o *high intercept point*, ou um modelo de circuitos equivalentes RC, este último mais aprofundável. Quanto maior a resistência, menor a corrente de corrosão e menor o transporte de massa, menor incidência de defeitos superficiais e, portanto melhor comportamento hidrodinâmico da bronzina na interface com o óleo lubrificante.

Dois semicírculos indicam dois processos eletroquímicos diferentes; como seu sistema é composto por um substrato metálico recoberto com um revestimento protetor, o revestimento responde em frequências mais altas (primeiro semicírculo; aqui teríamos, por exemplo, a resistência do filme e sua capacitância) e o substrato responde em frequências mais baixas, na base dos defeitos do revestimento (aqui teríamos a resistência de transferência

de carga - R_{ct} e a capacitância da dupla camada elétrica). A resistência da solução seria o primeiro valor de resistência do ajuste; um número baixo frente às outras duas resistências; certamente abaixo de 100 ohms. O segundo valor de resistência obtida, através dos modelos de circuitos equivalentes, explicita a resistência da superfície em estudo. Em função da elevada resistência à corrosão da superfície cerâmica, era esperado a menor queda da taxa de corrosão para este recobrimento, enquanto que para as superfícies poliméricas e de caráter metálico obteve-se tendência semelhante, como observado em bronzinas de mercado.

Quando não são observados dois semicírculos claramente separados, a resposta eletroquímica pode ainda ser relativa a duas constantes de tempo. Procura-se alterar o modelo de circuito equivalente até que foram obtidos os melhores ajustes para os espectros.

Um terceiro semicírculo refere-se à resistência de transferência de carga, parâmetro associado aos fenômenos de corrosão na interface metal e recobrimento.

As amostras de superfície de caráter metálico tipo VW1 apresentaram corrosão dinâmica e decrescente corrente e taxa de corrosão, ao longo do envelhecimento. As amostras de superfície de caráter polimérico tipo P1, além de apresentar significativo ganho em redução de atrito, como explicitam os trabalhos de Franchi et al (2009) e Uehara et al (2010), se mostraram também resistentes ao ambiente corrosivo até a exposição a superfície metálica difusora disposta sob a camada polimérica. Estas amostras apresentaram tendência semelhante às metálicas de redução da taxa de corrosão do material ao longo do tempo. As imagens de microscopia confocal e MEV mostram a quebra do filme polimérico em pites de corrosão.

A amostra de superfície de caráter cerâmico tipo C1 de camada de óxido de boro mostrou-se resistente à corrosão, com maior decréscimo da taxa de corrosão ao longo de todos os envelhecimentos, como mostrado graficamente e microscopicamente através das imagens em MEV.

A técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica, apesar de conhecida pode apresentar variações de difícil interpretação, e às vezes não é possível se obter espectros interpretáveis. No presente trabalho apesar da dificuldade em se entender e corrigir a discrepância do potencial em circuito aberto, no início, foi possível encontrar nos resultados, tendências de resistência à corrosão para os três tipos de materiais estudados, trazendo uma contribuição inédita para a pesquisa do fenômeno de corrosão em bronzinas de motores flexíveis pré-condicionadas em um meio altamente resistivo, o qual não permite as medições diretamente na solução de trabalho.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas corroboraram as tendências ao fenômeno aqui expostas.

Como aprofundamento da pesquisa, propõem-se estudos de aprimoramento nas técnicas de medição de impedância, no que tange a repetibilidade do teste de forma a padronizar-se com precisão a variação dos espectros e da taxa de corrosão. Para tanto propõe-se a preparação de mais amostras e repetição dos testes aqui mostrados. A utilização mais aprofundada dos circuitos equivalentes para propor o desenho esquemático deste circuito, bem como então interpretar as resistências obtidas de forma a entender quais seriam as resistências de polarização relevantes é também objeto de estudo futuro. Por fim, é imprescindível acrescentar que a caracterização e a análise química do etanol, além da do óleo lubrificante trazem o diagnóstico dos compostos e suas influências no fenômeno de corrosão estudado.

O avanço destes temas da pesquisa poderá, em médio prazo, gerar mecanismos na solução dos problemas apresentados contribuindo para uma eficácia maior no desempenho dos veículos equipados com motores à combustão e híbridos, aliada à utilização de combustível não poluente, o que certamente, será acolhido tanto pelas indústrias como pela sociedade a que servem.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, B.S. **Company perspective in vehicle tribology** – Volvo. In 17th Leeds-Lion Symposium on Tribology, Elsevier Science Pub Co, 1991. p. 503-506 (Elsevier Technology Series 18), 1991. Citado em: SINATORA, A., 2005, “Tribologia: um resgate histórico e o estado da arte”, Prova de Erudição, São Paulo.

ASM HANDBOOK **Volume 13 – Corrosion**, 547 – 859, 2013.

BRUNETTI, F. **Motores de Combustão Interna**. Volume 1. São Paulo: Blucher, 2012.

CALLISTER, W.D. **Materials Science And Engineering**. An Introduction. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1991.

CHINAGLIA, D.L. **Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino** (Impedance spectroscopy used in a teaching lab). Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 30, n. 4, 4504, 2008.

CORNI, I.; RYAN, M.P.; BOCCACCINI, A.R. **Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology**. JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY 28 (2008) 1353–1367. Janeiro, 2008.

ERDERMIR, A. et al. **Tribology of naturally occurring boric acid films on boron carbide**. SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY 86-87 (1996) 507-510.

FERRARI, J.V. **Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761 por espectroscopia da impedância eletroquímica global e local em meio de sulfato de sódio**. Tese apresentada a Universidade Politécnica de São Paulo. São Paulo, 2011.

FLORIO, D.Z. **Análise de Eletrólitos de $ZrO_2:Y_2O_3+B_2O_3$ e de eletrodos de $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-8}$ por espectroscopia de impedância**. Tese de Doutorado. IPEN, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

FOLCO, J.C.; FRANCHI, R.F.; SILVA, R.O.S. **CO₂ emission reduction through mass and friction reduction in the components of an OTTO cycle flexible engine**. 19º CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAIS DE TECNOLOGIA DA MOBILIDADE. São Paulo: Outubro de 2010.

JOST, H.P. **Lubrication (tribology) education and research**. Jost Rep., Department of Education and Science, HMSO, London, 1966, p.4. Citado em: SINATORA, A., 2005, “Tribologia: um resgate histórico e o estado da arte”, Prova de Erudição, São Paulo.

KATO, K. ADACHI, K. **Wear Mechanisms**. MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK, Ed. CRC Press LLC Vol.2 Cap 22. Layard, A.G., 1853, “Discoveries in the Ruins of Nineveh and Babylon, I and II, John Murray, Albemarle Street, London. Citado por: Bhushan, B., 1999, “Introduction - Measurement Techniques and Applications”. Handbook of Micro/Nanotribology. Ed. Bharat Bhushan Boca Raton: CRC Press LLC, Cap. 1, 2001.

KOCH, M. **Entwicklung einer Methode zur Motorölalterungsuntersuchungen bei Diesel – PKW.** Tese de Doutorado Leuphana Universität Lüneburg, 2009.

LI, X.; ZHITOMIRSKY, I. **Electrodeposition of polypyrrole/carbon nanotube composites for electrochemical supercapacitors.** JOURNAL OF POWER SOURCES 221 (2013) 49e56. Junho, 2012.

MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications.** 2ª Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2005.

MACDONALD, J.R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems.** New York: John Wiley & Sons, 1987.

MANUAL DE SW CORRWARE FOR WINDOWS. Eletrochemistry / Corrosion - Scribner Associations Inc. de julho de 2007.

MAZURENKO, I. **Electrophoretic deposition of macroporous carbon nanotube assemblies for electrochemical applications.** CARBON 53, 302–312. Agosto, 2012.

NIGRO, E.B. **Metodologia de aplicação de forças para análise dinâmica estrutural de motores de combustão interna.** Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1999.

OLIVEIRA, M.F. **Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas.** Dissertação de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

OLIVEIRA, M.C.L (org.). **Correlação entre a resistência à corrosão e as propriedades semicondutoras da película de óxido formado em liga AZ91D depois de tratamento de solução.** Corrosion Science 69 311–321. Contents lists available at SciVerse ScienceDirect. Corrosion Science. journal homepage: www.elsevier.com/locate/corsci, 2013.

PETERSON, M.B. **Classification of wear processes.** Wear Control Handbook. Peterson, M.B. and Winer, W.O., eds., ASME, New York 1980, pp. 9-15, citado por: Suski, C.A., 2004, “Estudo do Efeito de Tratamentos e Revestimentos Superficiais na Vida de Ferramentas de Conformação Mecânica à Frio”, Dissertação de mestrado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.

POUND, B. **The Electrochemistry Of Silver In Koh Solutions At Elevated Temperatures-I. Thermodynamics.** DEPARTMENT OF CHEMISTRY, Victoria University of Wellington, Wellington. New Zealand. Março, 1979.

RADI, P.A. et al. **Tribologia: Conceitos e aplicações.** Anais do 130 Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA / 2007 Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil, Outubro, 01 a 04, 2007.

SÁNCHEZ, F.A.L. et al. **Obtenção de um revestimento compósito de poliéster-uretana reforçado com alumina pela técnica de deposição por imersão sobre fibras de poliamida 6** Cerâmica 55 379-384, 2009.

SANTOS, W.I.A. **Caracterização da resistência à corrosão de ligas de alumínio após tratamentos alternativos a cromatização, com e sem revestimento orgânico.** Dissertação apresentada ao instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2011.

SANTOS, C.A.L. **Utilização de Técnicas Eletroquímicas na Avaliação da Porosidade de Camadas Fosfatizadas.** Corros. Prot. Mater., Vol. 25 N.º 4 (2006). Junho de 2006.

SCHWÄBISCH, D. BOMPAROLA, R. IRVING, M. MARSH, S. MCTAVISH, S. STRICKLAND, K. RICHARD, K. **The Effect of Ethanol Fuels on Lubricant and Engine Performance.** Der Antrieb von Morgen, 2012.

SCHWARZER, H. BROUWER, R. KNOLL, G. LONGO, C. KNOPNARSKI, M. EMRICH, S. **Auswirkung von Ethanol E85 auf Schmierstoffalterung und Verschleiss im Ottomotor.** Forschung KRAFT und Schmierstoff. 2010.

SILVA, D.K. **Comportamento Eletroquímico das interfaces Cobre-H₂SO₄ na ausência e presença de triazóis, surfactantes e misturas composto triazólico-surfactante.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química. São Paulo: 2006.

SILVA, M.O. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos com base no níquel para a determinação de Etanol.** Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Paulo. São Carlos, 2007.

SINATORA, A. **Tribologia:** um resgate histórico e o estado da arte. Prova de Erudição, São Paulo, 2005.

SUSKI, C.A. **Estudo do Efeito de Tratamentos e Revestimentos Superficiais na Vida de Ferramentas de Conformação Mecânica à Frio.** Dissertação de mestrado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2004.

SUHASINI, I. **Effect of deposition method and the surfactant on high capacitance of electrochemically deposited MnO₂ on stainless steel substrate.** JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY 690 (2013) 13–18. Julho, 2012.

TOMANIK, E. **Simulação do movimento axial dos anéis de pistão.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1993.

_____. **Modelamento do desgaste por deslizamento em anéis de pistão de motores de combustão interna.** Tese apresentada a Universidade Politécnica de São Paulo. São Paulo, 2000.

UEHARA, S. et al. **New Polymeric Coated Engine Bearings for Marginal Lubrication Conditions.** THE ENGINEERING SOCIETY FOR ADVANCING MOBILITY LAND SEA AIR AND SPACE. MAHLE Tech Center Brazil, 2011.

VARELLA, C.A.A. **Histórico e desenvolvimento dos motores de combustão interna.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

YOSHIOKA, T, et.al. **AC electrophoretic deposition of organic–inorganic composite coatings.** JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 392 (2013) 167–171. Junho, 2012.

VATAVUK, J.; MARIANO, J.R. **Wear-Resistant Nodular Iron for Automotive Piston Rings**. JOM, Janeiro 1992.

WANG, Y.; DEEN, I.; ZHITOMIRSKY, I. **Electrophoretic deposition of polyacrylic acid and composite films containing nanotubes and oxide particles**. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 362 (2011) 367–374. Abril, 2011.

ZHITOMIRSKY, Y. **Electrophoretic assembly of organic molecules and composites for electrochemical Supercapacitors**. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 392 (2013) 247–255. Agosto, 2012.

ZHANG, H. et. al. **Tunable electrode morphology used for high performance supercapacitor: Polypyrrole nanomaterials as model materials**. ELECTROCHIMICA ACTA 90 (2013) 535– 541. Outubro, 2012.

ZOTTIN, W. **Simulação da dinâmica de anéis de um pistão utilizado em motores de combustão interna**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo: 1992.

ZUM-GAHR, K-H. **Microstructure and Wear of Materials**. Tribology Series, 10, Elsevier, pp. 1-6, 1987.