

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MESTRADO PROFISSIONAL

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE FATORES PARA PROCESSOS DE
PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO A413.1**

Carina Carvalho Ferreira

Itajubá, outubro de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MESTRADO PROFISSIONAL

Carina Carvalho Ferreira

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE FATORES PARA PROCESSOS DE
PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO A413.1**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais como parte
dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Engenharia de Materiais – Mestrado Profissional**

Área de concentração: Materiais metálicos

**Orientador: Prof. Dr. Geovani Rodrigues
Co-orientador: Prof. Dr. Edmilson Otoni Correa**

Outubro de 2014
Itajubá

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MESTRADO PROFISSIONAL

Carina Carvalho Ferreira

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE FATORES PARA PROCESSOS DE
PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO A413.1**

Dissertação aprovada em banca examinadora em 10 de outubro de 2014, conferindo a autora o título de **Mestre em Engenharia de Materiais – Mestrado Profissional**

Banca Examinadora:

Professor Dr. Geovani Rodrigues

Professor Dr. Edmilson Otoni Correa

Professor Dr. Gilbert Silva

Professor Dr. Rosinei Batista Ribeiro

Itajubá, 2014

Agradecimentos

Gostaria de agradecer principalmente ao Professor Geovani Rodrigues pela disposição em me orientar.

Ao professor Luiz Fernando Barca pelo auxílio com a elaboração dos Planejamentos Experimentais; aos professores Edmilson Corrêa, Silmara Baldissera e Rafael Coradi Leme pelas sugestões e orientações; ao pessoal do Laboratório de Metalografia da Unifei por me ceder os equipamentos e espaço para a realização dos tratamentos.

E finalmente um obrigado especial aos colegas e amigos que de alguma maneira tornaram possível a realização desse trabalho; José Daniel pela companhia, por todas as inúmeras vezes que me ajudou, seja discutindo algum assunto nas aulas, dividindo um artigo importante ou solicitando cortes de rodas; Fábio Pandolfi da Chemetall por todas as vezes que tirou minhas dúvidas e por ceder os produtos químicos; Morvan pelas idéias para a pintura das peças e confecção de suportes; Agenor por me ajudar com as furações das peças de teste; Marcio e Anderson pelas notas fiscais; Roberval e George pelos trabalhosos recortes dos aros; Paulinho e Samara por me ceder o laboratório e câmara de *Cass Test*; Salviano e Cal por ajudarem a pintar; Letizia por confeccionar o suporte de teste; Ana Claudia e Ana Carolina pelas normas; Claudinho, Leyd Kelly, Wellington e Lívia pelas vezes que foram os “motoristas da rodada” nas viagens, pela companhia nas estradas e almoços.

Espero sinceramente poder algum dia retribuir a todos com a mesma boa vontade com que me ajudaram.

“O essencial, com efeito, na educação,
não é a doutrina ensinada, é o despertar.”

Ernest Renan

Resumo

O alumínio e suas ligas são de fundamental importância na indústria, devido a fatores como elevada resistência mecânica, baixa densidade e abundância na natureza. É bastante resistente à corrosão em ambientes naturais, devido à formação espontânea de uma fina película protetora de óxido de alumínio (Al_2O_3) sobre sua superfície, quando o oxigênio está presente. Entretanto, metais que apresentam esse tipo de camada protetiva, frequentemente sofrem corrosão de forma localizada (pite). O alumínio e suas ligas podem ser protegidos da maioria das influências corrosivas, pela pintura da sua superfície. Em escala industrial, se faz necessário tratar previamente a superfície a ser revestida com tintas, para melhorar a aderência entre polímero/ metal e para aumentar a barreira entre o meio agressivo. O pré-tratamento com formação de óxido de cromo na superfície metálica é bastante clássico, mas a indústria moderna vem sendo obrigada a substituir o cromo devido sua elevada toxicidade. Neste trabalho, foram analisados produtos comerciais à base de complexos de flúor/zircônio utilizado isoladamente e complementado com tratamentos a base de silanos e SAM (*Self Assembling Molecules*) para a liga A413. No estudo, foi elaborado um planejamento fatorial para cada processo com o objetivo de identificar quais os principais fatores que influenciam significativamente os processos de proteção, bem como comparar os tratamentos entre si, afim de verificar qual deles oferece maior proteção. Todos os corpos de prova tratados com os três diferentes sistemas, em todas as corridas dos planejamentos experimentais, apresentaram aderência grau zero e ainda grau de delaminação muito leve ou leve após submissão em *Cass Test* por 480 horas. A avaliação do grau de delaminação dos corpos de prova passivados com complexos a base de F/ Zr mostrou que os fatores tempo de imersão; concentração, bem como sua interação são significativos para o tratamento e ainda que os fatores de primeira ordem devem ser ajustados no nível mínimo. O grau de delaminação dos corpos de prova tratados com o sistema a base de silanos indicou que os fatores tempo de imersão e concentração são significativos e que menores graus de delaminação foram obtidos quando os fatores de primeira ordem foram posicionados no nível máximo. O tratamento com sistema a base de SAM mostrou que os fatores concentração, tempo e sua interação são muito significativos para o sistema e que os melhores resultados são obtidos com os fatores ajustados no nível mínimo. A comparação entre os três tratamentos mostrou que o tratamento com F/ Zr complementado com os sistemas a base de silanos ou com SAM se torna mais eficiente.

Palavras Chave: Alumínio, Planejamento de experimentos, Corrosão, Tratamento de superfície.

Abstract

Aluminum and its alloys have fundamental importance in modern industry due to factors such as high strength, low density and abundance in nature. It is also very resistant to corrosion in natural environments, due to the spontaneous formation of a thin protective aluminum oxide film (Al_2O_3) on its surface when oxygen is present. However, metals that exhibit this type of protective layer, are frequently attacked in a localized form, i.e. pitting corrosion. Aluminum and its alloys can be most effectively protected from corrosive influences, by painting the surface. On an industrial scale, it is necessary to pretreat the surface to be coated with paints, to improve adhesion of the polymer on the surface and to increase the barrier between environment and the metal. The pretreatment with formation of chromium oxide on the metal surface is quite classic, but modern industry has been forced to replace the chrome due to its high toxicity. In this work, commercial products based in fluoride/zirconium complexes were analyzed alone and supplemented with treatments based on silanes and SAM (Self Assembling Molecules) to the A413 alloy. In the study, a factorial design was drawn up for each process to identify the main factors that significantly influence the protection processes and compare treatments among themselves, in order to check which one offers more protection. All test samples treated with the three different systems in all runs of the experimental design presented degree zero in adhesion test and paint delamination classified as very mild or mild after submission in Cass Test by 480 hours. The evaluation of delamination degree on the bodies passivated with F/ Zr complex showed that factors immersion time; concentration and their interaction are significant for treatment and even though it the first order factors should be adjusted to the minimum level. The delamination degree of the specimens treated with silane system indicated that both factors immersion time and concentration are significant and also that lower degrees of delamination were obtained when the first order factors were positioned at the maximum level. Treatment with the SAM showed that the concentration, immersion time and their interaction are very significant for the system and that the best results are obtained with the factors set at the minimum level. The comparison among treatments showed that treatment with F/ Zr supplemented with silane systems becomes more efficient.

Key words: Aluminum, Design of experiments, Corrosion, Surface Treatment

Lista de figuras

Figura 1: Corrosão filiforme em peça fundida e pintada após exposição ao <i>Cass Test</i>	19
Figura 2: Formação de bolhas sob camada de tinta em fundida após exposição ao <i>Cass Test</i>	19
Figura 3: Diagrama de fase Al-Si	22
Figura 4: Molde para roda de alumínio fundida	24
Figura 5: Representação esquemática de uma máquina de fundição de baixa pressão	24
Figura 6: Diagrama de Pourbaix simplificado para o alumínio puro	26
Figura 7: Esquema comparativo entre o ataque uniforme e localizado	28
Figura 8: Representação esquemática da seção transversal dos produtos de corrosão sob um revestimento orgânico	32
Figura 9: Lay-out convencional para o pré-tratamento de ligas da série A356 e A413	33
Figura 10: Estrutura de um mono-silano (a) e um bis-silano (b)	36
Figura 11: Reações simplificadas que regem o processo de deposição do filme de silano ...	37
Figura 12: Modelo da camada de silano sobre o substrato metálico	38
Figura 13: Estrutura da molécula de SAM	39
Figura 14: Mecanismo de adsorção do SAM sobre o filme de óxido	40
Figura 15: Ilustração esquemática de uma camada de SAM	41
Figura 16: Formação de camada em função da CMC	42
Figura 17: Estrutura da camada no Al (ilustração esquemática somente para Zr)	43
Figura 18: Modelo esquemático de um processo ou sistema	46
Figura 19: Modelo geométrico de um planejamento 2^3	49
Figura 20: Gráfico de efeitos principais, planejamento fatorial 2^k	52
Figura 21: Gráficos de efeitos de interação, planejamento fatorial 2^k	52
Figura 22: Resíduos deixados por um modelo linear. Um resíduo é uma diferença entre um valor observado e a sua estimativa de acordo com o modelo: $e_i = Y_i - \hat{Y}_i$	54
Figura 23: Esquema experimental com etapas de desengraxe e desoxidação fixas	56
Figura 24: Recorte dos corpos de prova de aros de rodas fundidas	57
Figura 25: Corpos de prova antes e após preparação por lixamento	58
Figura 26: Fluxograma para o tratamento com complexos a base de F/ Zr	59
Figura 27: Fluxograma para o tratamento a base de silano	62

Figura 28: Fluxograma para o tratamento com SAM	63
Figura 29: Especificação de cura para o verniz pó	66
Figura 30: Sensor do termógrafo preso ao corpo de prova	66
Figura 31: Termografagem da estufa de cura	67
Figura 32: Corte da seção transversal do risco para a exposição do alumínio	68
Figura 33: Corpo de prova envernizado e riscado para exposição do alumínio	68
Figura 34: Posicionamento das peças na câmara de Cass Test	69
Figura 35: Esquema para medição dos corpos de prova	70
Figura 36: Formação de bolhas no verniz antes da exposição ao Cass Test	72
Figura 37: Formação de bolhas no verniz após a exposição ao Cass Test	72
Figura 38: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para sistema F/ Zr	76
Figura 39: Probabilidade normal dos resíduos para sistema F/ Zr	77
Figura 40: Resíduos x valores ajustados para sistema F/ Zr	78
Figura 41: Gráfico de efeitos principais para a média do grau de delaminação para sistema F/ Zr	79
Figura 42: Gráfico de interação entre fatores para sistema F-Zr	80
Figura 43: Corpos de prova para os ensaios 1, 7 e 13 para sistema F/ Zr	80
Figura 44: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para sistema a base de silanos	84
Figura 45: Probabilidade normal dos resíduos para sistema a base de silanos	85
Figura 46: Resíduos x valores ajustados para sistema a base de silanos	85
Figura 47: Gráfico de efeitos principais para a média do grau de delaminação para sistema a base de silanos	86
Figura 48: Gráfico de interação entre fatores para sistema a base de silanos	87
Figura 49: Corpos de prova para os ensaios 4, 10 e 16 para sistema a base de silanos	87
Figura 50: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para sistema a base de SAM	91
Figura 51: Probabilidade normal dos resíduos para sistema a base de SAM	92
Figura 52: Resíduos x valores ajustados para sistema a base de SAM	92
Figura 53: Gráfico de efeitos principais para a média do grau de delaminação para sistema a base de SAM	93
Figura 54: Gráfico de interação entre fatores para sistema a base de SAM	94
Figura 55: Corpos de prova para os ensaios 1, 7 e 13 para sistema a base de SAM	94

Figura 56: Distribuição dos graus de delaminação médios e teste de normalidade Anderson- Darling	96
Figura 57: Boxplots para comparação entre tratamentos F/ Zr e a base de silanos	98
Figura 58: Boxplots para comparação entre tratamentos F/ Zr e a base de SAM	99
Figura 59: Boxplots para comparação entre tratamentos a base de silanos e a base de SAM	100

Lista de tabelas

Tabela 1: Classificação das ligas de alumínio	21
Tabela 2: Composição química (%) da liga de alumínio A413.0	23
Tabela 3: Limites de concentração de cromo	35
Tabela 4: Sinais algébricos para o cálculo dos efeitos no planejamento 2^3	51
Tabela 5: Matriz experimental para o sistema de nanotecnologia a base de complexos de flúor/ zircônio	61
Tabela 6: Matriz experimental para o sistema a base de silano	63
Tabela 7: Matriz experimental para o sistema SAM	65
Tabela 8: Tabela de experimentos e resposta para o processo de nanotecnologia a base de complexos de flúor/ zircônio	74
Tabela 9: Coeficientes de regressão e ANOVA para o grau de delaminação sistema F/ Zr	75
Tabela 10: Tabela de experimentos e resposta para o sistema a base de silanos	81
Tabela 11: Coeficientes de regressão e ANOVA para o grau de delaminação sistema a base de silanos	83
Tabela 12: Tabela de experimentos e resposta para o sistema a base de SAM	88
Tabela 13: Coeficientes de regressão e ANOVA para o grau de delaminação sistema a base de SAM	90
Tabela 14: Melhores graus de delaminação médios por processo testado	95

Lista de abreviaturas

PIB- Produto Interno Bruto

IPI- Imposto Sobre Produtos Industrializados

SAM- Self Assembling Molecules

ABAL- Associação Brasileira do Alumínio

RoHS- Restriction of Certain Hazardous Substances

PBB- Bifenilos polibromados

PBDE- Éter difenil polibromados

ELV- End of Life Vehicles

CMC- Concentração micelar crítica

CASS- Copper accelerated acid salt spray

ANOVA- Análise da variância

Sumário

1 Introdução	16
1.1 Considerações iniciais	16
1.1.1 Rodas de liga leve	17
1.2 Justificativa	18
1.3 Objetivos	19
2 Revisão Bibliográfica	20
2.1 O Alumínio e suas ligas	20
2.1.1 Ligas de fundição	21
2.1.2 Ligas alumínio- silício	21
2.1.3 O processo de produção das rodas	23
2.2 Corrosão do Alumínio	25
2.2.1 Corrosão por pites	27
2.3 Tratamentos de superfície	30
2.3.1 Camada de conversão a base de cromatos	33
2.3.2 Tratamentos superficiais a base de silanos	36
2.3.3 Tratamentos superficiais a base de SAM	39
2.3.4 Tratamento de nanotecnologia a base de complexos de flúor/ zircônio	43
2.4 Técnicas para verificação do desempenho do tratamento superficial	44
2.5 Princípios básicos de planejamento e análise de experimentos	45
2.5.1 Considerações iniciais	45
2.5.2 Planejamento Fatorial	47
2.5.2.1 Planejamento Fatorial 2^k	48
3 Procedimento Experimental	56
3.1 Considerações iniciais	56
3.2 Preparação dos corpos de prova	57
3.3 Tratamento de superfície	59
3.3.1 Etapas de desengraxe e desoxidação fixas	59
3.3.2 Matriz experimental para o tratamento de nanotecnologia a base de complexos de flúor/ zircônio	59
3.3.3 Matriz experimental para o tratamento a base de silanos	61
3.3.4 Matriz experimental para o tratamento a base de SAM	63

3.4 Pintura dos corpos de prova	65
3.5 Ensaio de acelerado de corrosão	67
3.6 Avaliação dos corpos de prova	69
3.6.1 Aderência	69
3.6.2 Formação de bolhas	69
3.6.3 Corrosão filiforme	69
4 Resultados e discussão	71
4.1 Aderência	71
4.2 Formação de bolhas	71
4.3 Corrosão filiforme	73
4.3.1 Tratamento de nanotecnologia a base de complexos de flúor/ zircônio	73
4.3.2 Tratamentos superficiais a base de silanos	81
4.3.3 Tratamentos superficiais a base de SAM	88
4.5 Comparação entre tratamento de nanotecnologia a base de complexos de flúor/ zircônio, a base de silanos e a base de SAM	95
4.5.1 Teste T para duas amostras: comparando tratamentos F/ Zr e a base de silanos	97
4.5.2 Teste T para duas amostras: comparando tratamentos F/ Zr e a base de SAM	98
4.5.3 Teste T para duas amostras: comparando tratamentos a base de silanos e a base de SAM	99
5 Conclusões	101
6 Sugestões para trabalhos futuros	102
Bibliografia	103

1 Introdução

1.1 Considerações iniciais

A indústria automobilística tem importância fundamental para a economia brasileira. O Brasil possui 55 fábricas de veículos e máquinas agrícolas distribuídas em nove estados; o setor compõe 23 % do PIB industrial e 5 % do PIB brasileiro; possui capacidade produtiva instalada (2013) para a produção de 4,5 milhões de unidades e somente no ano de 2012 foi responsável pelo recolhimento de US\$ 32 bilhões em impostos (RIATO, 2013).

É uma indústria em ascensão considerando-se as projeções de vendas que devem aumentar de 3,7 milhões de unidades em 2013 para 5 milhões em 2017 (RIATO, 2013).

Recentemente esse setor da indústria tem sido incentivado pelo governo brasileiro a aumentar a eficiência energética dos veículos vendidos no país por meio do regime denominado de Inovar-Auto (regulamentado pela lei 12715 de 17 de setembro de 2012). O programa estabelece que para se habilitar, as empresas interessadas terão de se comprometer com um conjunto de metas em um período de quatro anos, e uma vez habilitadas, poderão obter os benefícios do crédito presumido do Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI) de até 30 pontos percentuais. Uma das metas estabelece que, em média, os veículos dos beneficiários do regime comercializados a partir de 2017, terão que consumir menos combustível do que consomem atualmente.

A intenção do programa é estimular o interesse dos compradores brasileiros concedendo ao fabricante um benefício fiscal indireto para veículos de baixo consumo.

No contexto atual, várias mudanças de ordem técnica são importantes, entre elas, o uso de materiais mais leves. Cada 10 % de redução de peso nos automóveis representa de 5 a 10 % de aumento de eficiência no consumo de combustível (FRANCO, 2013). O alumínio com massa específica de $2,7 \text{ g/cm}^3$ torna-se uma alternativa ao aço com massa específica $7,86 \text{ g/cm}^3$.

O alumínio já é usado nos automóveis brasileiros em peças fundidas (pistão, cabeçote, roda, coletor de gases, caixa de câmbio), peças estrudadas (tubos e conexões diversas, trocadores de calor, partes do freio), chapas (defletores de calor) e folhas (ar condicionado), mas mesmo somando-se tudo isso, a participação do metal no país é pequena considerando que a média de utilização mundial é cerca de 2 vezes maior (FRANCO, 2013). A tendência é que alumínio se torne a matéria prima de peças que hoje são fabricadas em aço como portas,

capôs, pára-lamas, braços de suspensão e que também haja um grande aumento da sua utilização em itens opcionais (hoje fabricados tanto em aço como alumínio) como é o caso de rodas, por exemplo.

1.1.1 Rodas de Liga Leve

Rodas automotivas são elementos estruturais importantes do sistema de suspensão veicular que suportam cargas estáticas e dinâmicas encontradas durante sua operação (CERIT, 2010).

Considerando-se os vários tipos de peças fundidas utilizadas em automóveis, pode-se dizer que as rodas são algo único, uma vez que devem atender ou exceder uma variada combinação de requisitos como resistência ao impacto e a fadiga (falhas no seu desempenho podem provocar acidentes); possuir estanqueidade ao ar (o aro da roda funciona como um componente de um vaso de pressão em conjunto com o pneu) e possuir alta qualidade de acabamento de superfície (rodas são consideradas peças cosméticas) (ZHANG et al, 2005).

As rodas de liga leve chegaram ao Brasil há cerca de 40 anos e até pouco tempo o setor se restringia ao nicho de carros de luxo. Hoje, modelos mais populares já saem com o acessório que é utilizado em aproximadamente 30% do total de veículos produzidos no Brasil (MARTINS, 2011). Segundo o mesmo autor, o crescimento da demanda dessas peças, é devido a um aumento do poder econômico dos compradores brasileiros.

No caso de rodas, ligas de alumínio fundido oferecem melhoria da aparência estética e flexibilidade de projeto quando comparadas com os tradicionais produtos de aço estampado e soldado (ZHANG et al, 2005).

O uso do alumínio em detrimento ao aço também produz, em geral, rodas mais leves. Dependendo do modelo e tamanho do aro, o peso da peça pode ser de 15 % até 50% menor, o que pode representar até 5 kg de redução no peso do veículo como um todo (MARTINS, 2011). O uso de metais leves adicionam um valor considerável, melhorando a dirigibilidade, o desempenho e principalmente o consumo de combustível (COLE, 1995).

Utilizados mundialmente, os processos de injeção por baixa pressão e por gravidade em molde permanente são os mais importantes métodos de fabricação de rodas fundidas (FUOCO, 1997).

Os fabricantes brasileiros de rodas utilizam duas ligas de alumínio, onde o silício é o principal elemento de liga, ou seja, ligas da série A356 (adição de Si de 6,5 a 7,5%) e A413 (adição de Si de 11 a 13%).

Ligas de alumínio- silício são usadas quando boa fluidez é necessária durante o processo de fundição. As ligas com menos do que 12 % de Si são chamadas hipoeutéticas, aquelas com cerca de 12% Si como eutéticas , e aquelas com mais de 12% Si como hipereutéticas (DAVIS, 1992a).

Quando um aumento de resistência e dureza é necessário, a adição de magnésio torna essas ligas tratáveis termicamente (DAVIS, 1992a). Normalmente, composições hipoeutéticas apresentam baixa resistência mecânica (como é o caso das ligas da série A356) e o magnésio é adicionado para compensar os baixos níveis de silício. Esse tipo de liga é tratada termicamente por solubilização e envelhecimento artificial (tratamento T6), aumentando a resistência por precipitação de Mg_2Si (FUOCO, 1997).

A escolha entre as duas ligas para a fabricação de rodas de alumínio depende essencialmente do tamanho dos aros das rodas e da escolha da montadora.

1.2 Justificativa

O alumínio enquanto metal puro possui elevada resistência a corrosão, mas fatores como composição química e microestrutura (adição de elementos de liga) ou composição química do ambiente, alteram as propriedades do material nesse sentido.

As ligas metálicas podem ser efetivamente protegidas da maioria das influências corrosivas, por meio da pintura de sua superfície. A pintura é utilizada principalmente na fabricação de peças com alto volume de produção.

Em escala industrial, se faz necessário realizar um pré-tratamento da superfície a ser revestida com tinta porque os revestimentos orgânicos não são totalmente impermeáveis (o substrato sob a tinta pode ser atingido por elementos corrosivos) e ainda, a aderência do filme de tinta no metal é de fundamental importância, por isso a preparação química da superfície deve também garantir uma melhor aderência tinta/ substrato.

Atualmente, algumas indústrias brasileiras que utilizam ligas de alumínio na fabricação de suas peças, como é o caso de rodas de liga leve por exemplo, têm optado por um pré-tratamento nanotecnológico a base de complexos de flúor/ zircônio; um processo considerado ambientalmente aceitável por ser livre de metais pesados.

Entretanto o processo de aplicação desses materiais ainda precisa ser melhor compreendido ou até mesmo complementado por apresentar falhas frequentes após testes de exposição simulada. Na figura 1 observa-se uma peça fundida com liga da série A413, apresentando prolongamento excessivo de ramificações e delaminação da tinta após riscada e

exposta à 240 horas em *Cass Test*, para simulação de corrosão filiforme. A largura e comprimento originais do traço, antes da exposição eram 1mm e 12,5mm, respectivamente.

A figura 2 apresenta formação de bolhas na pintura após exposição à 240 horas em *Cass Test* no aro interno de uma roda fundida com a mesma liga.

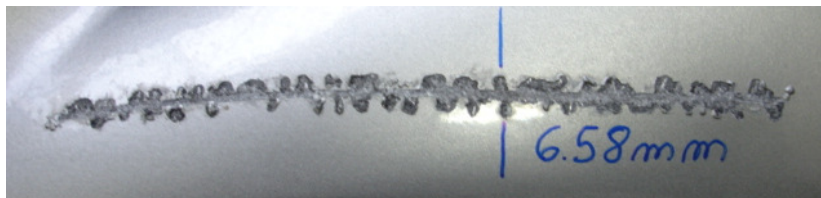


Figura 1: Corrosão filiforme em peça fundida e pintada após exposição ao *Cass Test*



Figura 2: Formação de bolhas sob camada de tinta em fundida após exposição ao *Cass Test*.

1.3 Objetivos

O trabalho tem como objetivo caracterizar o processo de tratamento superficial a base de complexos de Flúor/ Zircônio, utilizado isoladamente e complementado com tratamentos a base de silanos e SAM, utilizando produtos comerciais. Fazendo uso da ferramenta estatística de Planejamento Experimental (*Design of Experiments*), objetiva-se identificar quais fatores influenciam de forma significativa cada um dos três processos de tratamento, ou seja, determinar quais são suas variáveis críticas; estimar a magnitude e direção dos fatores; identificar como estes interagem entre si bem como comparar a eficiência entre os diferentes processos, com relação à proteção contra a corrosão para a liga de alumínio da série A413.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 O Alumínio e suas ligas

O alumínio é um dos metais não ferrosos mais abundantes da crosta terrestre, cerca de 8,05 % da crosta sólida da Terra são constituídos pelo metal (SHREVE et al, 1977). Devido sua baixa densidade, propriedades mecânicas favoráveis, bom acabamento superficial, boa resistência à corrosão e baixo custo é amplamente utilizado em diversas aplicações, como embalagens de alimentos, de medicamentos, material estrutural na construção civil, na indústria automobilística e aeronáutica, entre outros (DOS SANTOS, 2011). O alumínio segue o aço entre os metais com maior consumo mundial, sendo o mais importante dos metais não ferrosos e o crescente aumento de sua utilização é prova do que este metal significa na indústria moderna (ABAL, 2007).

O alumínio metálico é produzido pela redução eletrolítica da alumina pura, Al_2O_3 (SHREVE et al, 1977). O minério industrial mais importante é a bauxita, com um teor de óxido de alumínio entre 35 % a 45 % (ABAL, 2007).

O processo de redução do óxido exige alto consumo de energia, por isso, a produção não é economicamente viável a menos que se disponha de energia elétrica barata (SHREVE et al, 1977). Os principais fatores que fazem do Brasil um país com forte vocação para produção de alumínio são sua abundante reserva de bauxita (a terceira maior reserva mundial, localizada principalmente na região norte) e também um alto potencial de geração de energia hidrelétrica (ABAL, 2007).

A adição de elementos de liga é um método utilizado para a preparação de diferentes ligas de alumínio e tem vários objetivos como, por exemplo, aumento da resistência mecânica.

Os elementos a serem adicionados e suas quantidades dependem da aplicação que se deseja. Descrever a função de cada um é difícil porque esta se modifica, tanto pela quantidade dos elementos presentes, como também por sua interação com outros elementos e em geral, podemos dividir os elementos entre aqueles que conferem à liga a sua característica principal (resistência mecânica, fluidez no preenchimento de moldes, etc.), os que têm função acessória (controle de microestrutura, controle de impurezas, etc.) e finalmente os traços que prejudicam a fabricação ou a aplicação do produto, os quais devem ser controlados no seu teor máximo (ABAL, 2007).

2.1.1 Ligas de fundição

Diferentemente dos materiais trabalháveis, os quais estão sujeitos às variações dos processos de aquecimento e de resfriamento, as ligas de fundição adquirem suas propriedades na condição de fundida (em alguns casos com tratamento térmico) e um grupo diferente de ligas tem sido formulado para a produção de peças fundidas (ABAL, 2007).

A Aluminium Association utiliza um sistema numérico de quatro dígitos que identifica o alumínio e suas ligas na forma de peças fundidas ou lingotes. Os principais elementos de composição das ligas estão indicados na tabela 1 (ABNT NBR 6834, 2000).

Tabela 1: Classificação das ligas de alumínio

Série	Composição química
1xx.x	Al comercialmente puro
2xx.x	Al- Cu
3xx.x	Al-Si-Cu Al-Si-Mg Al-Si-Cu-Mg
4xx.x	Al-Si
5xx.x	Al-Mg
7xx.x	Al-Zn
8xx.x	Al- Sn
9xx.x	Outros elementos

Fonte: Aluminium Association

2.1.2 Ligas alumínio-silício

As ligas de alumínio que contém silício como principal elemento de liga, são o tipo mais comum de ligas de fundição e estão entre as mais importantes ligas comerciais (MAZAHAR, et al, 2001; BOGDANOFF et al, 2009). São úteis na fundição sob injeção, ou onde são necessárias gravações (ou qualquer superfície com alta definição). São utilizadas para peças com paredes finas e peças onde há aplicação de pressão (DAVIS, 1992a; WANG et al,1995).

As ligas alumínio-silício são largamente utilizadas, pois oferecem vantagens como alta resistência à corrosão, baixo peso específico (DAVIS, 1992a), possuem uma boa combinação de propriedades mecânicas e de fusibilidade (WANG et al,1995; BOGDANOFF et al, 2009), boa resistência a trincas, quando o metal quente se solidifica e se contrai (ABAL, 2007) e

além disso, o silício é barato e um dos poucos elementos que podem ser adicionados sem aumento de peso (WANG et al,1995).

O sistema binário Al-Si apresenta duas fases em solução sólida (DAVIS, 1992a). Ligas com aproximadamente 12 % Si estão perto da composição eutética e por isso possuem elevada fluidez. O diagrama de fases para o sistema pode ser visualizado na figura 3.

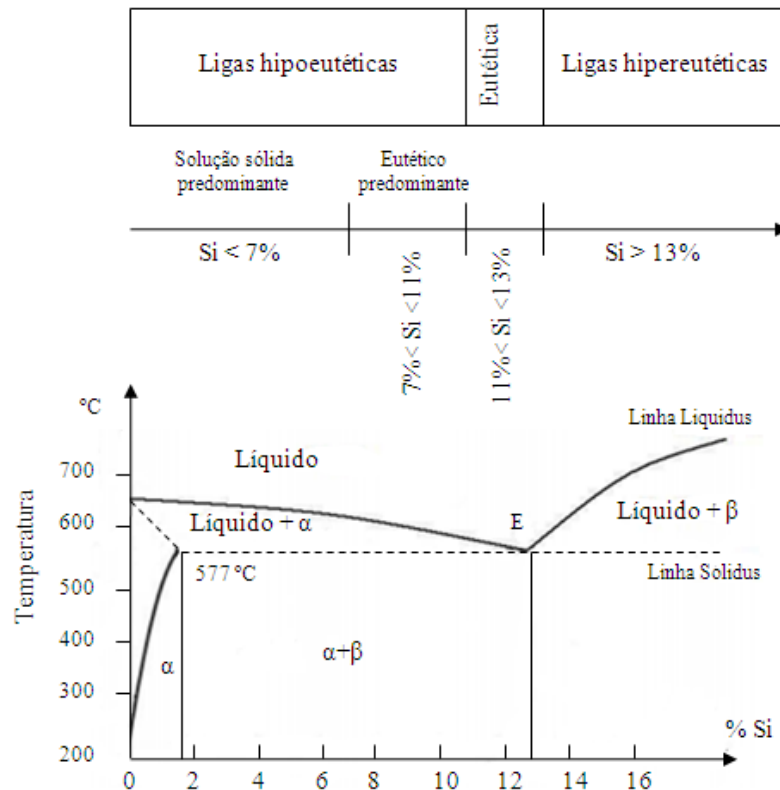


Figura 3: Diagrama de fase Al-Si

Fonte: Adaptado de De Oliveira (2008)

Ligas de fundição baseados no sistema Al-Si têm larga utilização na indústria automotiva devido à alta relação resistência e peso, boa fusibilidade e baixo custo de fabricação (LIANG et al, 2013). Uma das principais aplicações dessas ligas na indústria automobilística é a fabricação de rodas.

A utilização de ligas Al-Si em rodas automotivas restringe-se ao campo das composições hipoeutéticas e eutéticas. As peças possuem elevada complexidade geométrica e são ainda consideradas itens de segurança; de fato, nenhum outro componente automotivo combina dessa forma complexidade geométrica com requisitos mecânicos tão elevados (FUOCO et al, 1997). O presente trabalho utiliza a liga A413.1, que possui composição química nominal conforme tabela 2:

Tabela 2: Composição química (%) da liga de alumínio A413.0

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Sn	outros
11-13	Máx 1,3	Máx 1,0	Máx 0,35	Máx 0,10	Máx 0,50	Máx 0,50	Máx 0,15	Máx 0,25

Fonte: Davis (1992b)

2.1.3 O processo de produção das rodas

Os mais importantes métodos de fabricação de rodas fundidas são os processos de injeção por baixa pressão e por gravidade em molde permanente (FUOCO, 1997).

O processo de fundição por baixa pressão (LPDC) tem sido preferido, devido à sua capacidade de produzir rodas com alta qualidade de uma forma eficaz em termos de custos (ZHANG, et al 2005), por produzir superfícies mais lisas e brilhantes e também por permitir maior liberdade de design (COLE et al, 1995).

A primeira etapa em um processo LPDC, consiste na fusão dos lingotes. Uma vez ajustadas as temperaturas, o metal é tratado durante o vazamento do forno para a panela através da adição de elementos refinadores de grão (titânio e boro) e de elementos modificadores (sódio ou estrôncio).

A presença de hidrogênio na liga pode ser extremamente prejudicial devido à formação de porosidades na peça após a solidificação, diminuindo a sua resistência. Existem inúmeras fontes de hidrogênio, como por exemplo, a umidade do ar. Por isso o material fundido precisa ser desgaseificado pelo borbulhamento de argônio ou nitrogênio. Esse processo também auxilia na homogeneização dos elementos refinadores e modificadores.

O material fundido e homogeneizado é então transferido para fornos de espera em máquinas de baixa pressão. Uma típica máquina LPDC inclui uma matriz localizada acima de um forno aquecido eletricamente (ZHANG et al, 2005; ZHANG et al, 2007).

Conforme mostrado na Figura 4, cada cavidade do molde possui quatro seções, ou seja uma matriz inferior, duas matrizes laterais e uma matriz superior.

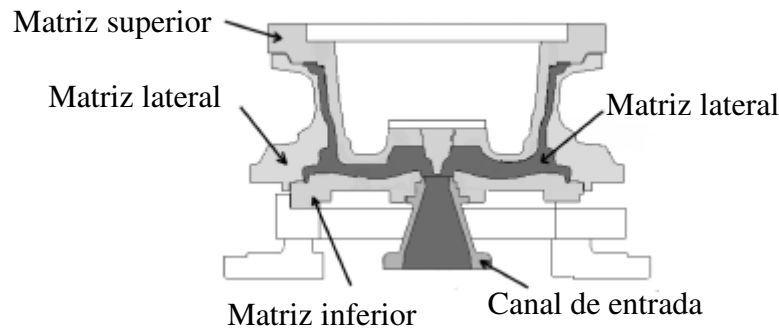


Figura 4: Molde para roda de alumínio fundida

Fonte: Zhang et al (2008)

O processo de fabricação das rodas é cíclico e começa com a pressurização do forno, onde se encontra o alumínio fundido. Como se observa na figura 5 o excesso de pressão no forno de espera força o alumínio líquido para cima, em direção ao molde, onde é arrefecido e solidificação pela transferência de calor a partir do alumínio para o molde e, em seguida, para o ambiente (ZHANG et al, 2005; ZHANG et al, 2007).

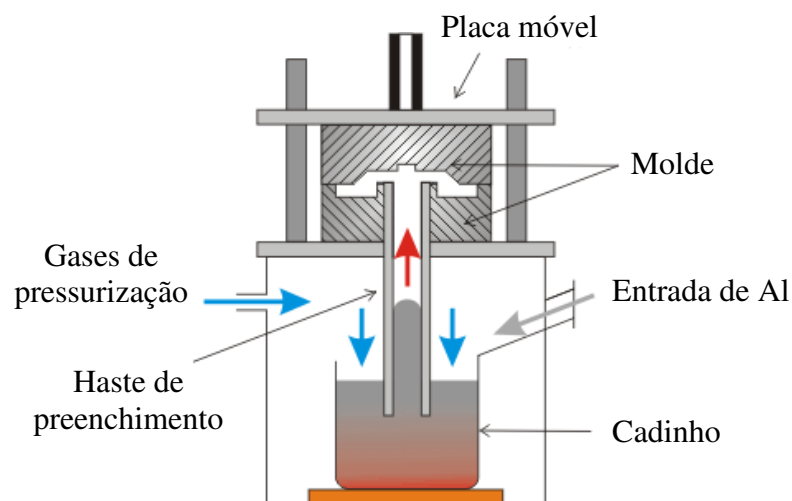


Figura 5: Representação esquemática de uma máquina de fundição de baixa pressão

Fonte: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1392> (acessado em maio de 2014)

Após a solidificação, as matrizes são abertas e a roda transportada para bandeja transferência. O molde é então fechado e o ciclo reiniciado. Os ciclos típicos variam de 5 a 6 minutos (ZHANG et al, 2005).

Rodas automotivas são consideradas itens de segurança sujeitas a impactos e tensões elevadas em trabalho (FUOCO, 1997), falhas nessas peças podem provocar graves ferimentos aos ocupantes dos veículos (ZHANG et al, 2005), por isso, após a fundição, exige-se inspeção

radiográfica em 100 % das peças para detecção de porosidades, além de severos testes de impacto e de fadiga feitos por amostragem (FUOCO, 1997). Mediante aprovação nos testes de qualidade citados, as rodas seguem para as demais etapas de fabricação.

Peças fundidas com ligas da série A356 seguem para tratamento térmico de solubilização e envelhecimento artificial (tratamento T6), para aumento da resistência por precipitação de Mg_2Si (FUOCO, 1997). Peças fundidas com ligas da série A413 não são termicamente tratáveis e seguem diretamente para o processo de usinagem.

A etapa de usinagem confere ao produto suas dimensões finais e acabamento adequado para o aro, tala, cubo e furos de fixação dos parafusos. Na roda usinada, são realizados testes de balanceamento (verificação da uniformidade da distribuição de massa) e estanqueidade (que detecta a existência de vazamentos de ar nos aros).

A última, porém não menos importante etapa na produção de rodas de liga leve, é o acabamento final, que além de conferir um aspecto mais estético à peça é imprescindível no que se refere à proteção contra a corrosão. A etapa de acabamento como um todo pode ainda ser dividida em três processos, ou seja, lixamento (para remoção de rebarbas, arredondamento das arestas e remoção de pequenos defeitos superficiais); tratamento químico superficial (cujos objetivos e importância serão detalhados nos capítulos subsequentes) e finalmente pintura.

2.2 Corrosão do Alumínio

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, alterando de maneira indesejável sua estrutura, provocando desgaste ou alterando quimicamente sua composição original (GENTIL, 1987).

A causa básica da corrosão é conhecida; os metais apresentam uma condição termodinamicamente instável e tendem a mudar para uma condição estável pela formação de óxidos, hidróxidos, sais e etc. Dessa maneira, a corrosão é um processo natural e sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando materiais metálicos de modo que sua durabilidade e desempenho deixam de satisfazer os fins a que se destinam (GENTIL, 1987).

A corrosão pode se apresentar de diversas formas, entre as quais: corrosão uniforme, corrosão galvânica, intergranular, por fresta, por pites, entre outras (GENTIL, 1987; CALLISTER, 2011).

A resistência à corrosão do alumínio para os ambientes naturais é excelente, devido à formação espontânea de uma fina e protetora película de óxido de alumínio em sua superfície quando o oxigênio está presente (BRETT,1993; BAJAT et al, 2010a; BUCHHEIT 2012). Esse fenômeno é conhecido como passivação.

O filme de óxido é estável em ambientes neutros, no entanto, como pode ser observado no diagrama de Pourbaix na figura 6 (corrosão do alumínio puro), o filme protetivo é solúvel em ambientes ácidos e alcalinos. O diagrama indica a circunstância teórica na qual o alumínio sofre corrosão (formando Al^{3+} para baixos valores de pH e AlO_2^- para altos valores), passivação (para pH próximo do valor neutro) e imunidade (com valores negativos de potencial) (SCAMANS et al, 2010).

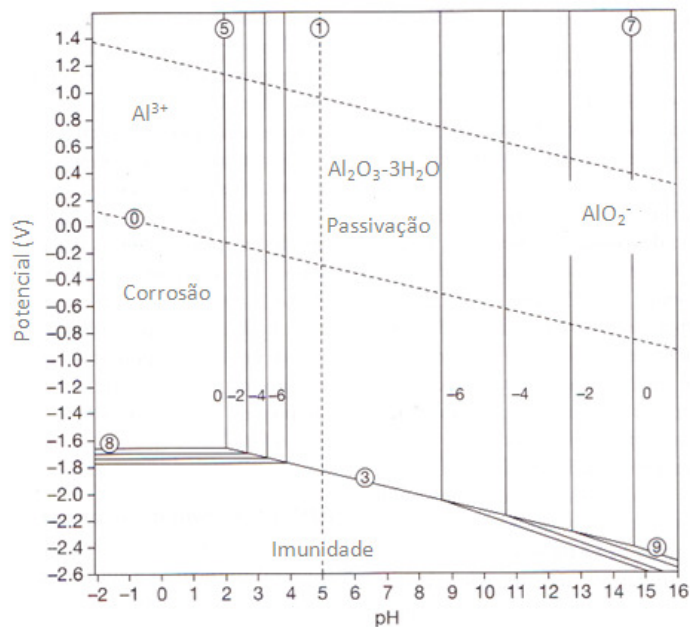
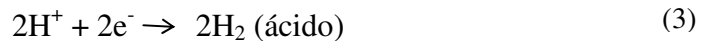
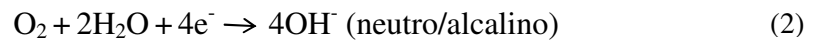


Figura 6: Diagrama de Pourbaix simplificado para o alumínio puro

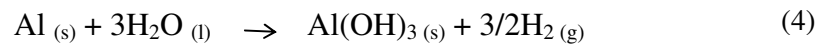
Fonte: Adaptado de Scamans et al (2010)

A corrosão do Al pode ocorrer por migração iônica seguida pela dissolução da interface óxido/ eletrólito (MAZAHAR, et al, 2001). Um local ativo de corrosão consiste de um anodo, um catodo, o contato elétrico entre o anodo e o catodo, eletrólito contínuo e um reagente catódico, tais como O_2 , H_2O ou H_2 e as equações eletroquímicas básicas envolvidas no processo de corrosão do alumínio, são (TWITE et al, 1998):



A equação 1, consiste no processo de oxidação do Al, que é balanceada por um processo de redução que pode ser oriundo do oxigênio dissolvido em meio alcalino ou neutro (equação 2) ou da dissociação da água (equação 3) em meio ácido.

Sob condições normais de temperatura e pressão, a quantidade de oxigênio dissolvido em solução pode ser desconsiderada, e a reação global seguirá da redução do hidrogênio oriundo da dissociação da água (DA SILVA, 2010):



Neste ponto é importante ressaltar também, que o filme protetivo de óxido (formado naturalmente) não oferece proteção suficiente em presença de ânions agressivos, pois essa camada, sempre presente sobre a superfície de alumínio, é muito fina e não possui propriedades mecânicas adequadas e de anti-corrosão (BAJAT et al, 2010b). Esse processo será detalhado a seguir.

2.2.1 Corrosão por pites

Corrosão localizada em ligas de alumínio é um problema mundialmente significativo, particularmente para os setores aeroespacial e de transporte (RALSTON et al, 2010).

Metais que possuem uma camada protetiva de óxido são danificados geralmente de forma localizada, ou seja, corrosão por pites (OVÁRI, 1988; LANDOLT, 2007). A corrosão por pite é considerada basicamente como um processo eletroquímico que resulta na dissolução do material em pontos altamente localizados, onde praticamente não há perda de massa (RAJASANKAR et al, 2007), não podendo dessa forma ser avaliada por gravimetria, como é o caso da corrosão uniforme.

O pite pode ser muito difícil de ser evidenciado, pois segue da superfície para o interior do material em uma direção praticamente horizontal (CALLISTER, 2011), estando entre as formas mais prejudiciais de corrosão, pois embora a perda de massa seja pequena, as perfurações ou fraturas podem ocorrer em um pequeno período de utilização de peças (GENTIL, 1987). A figura 7 ilustra a diferença entre corrosão uniforme e localizada.

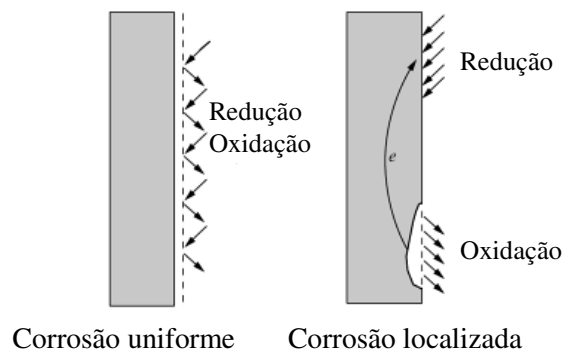


Figura 7: Esquema comparativo entre o ataque uniforme e localizado

Fonte: Landolt (2007)

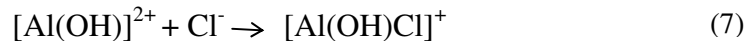
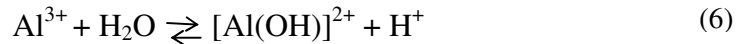
A corrosão por pite ocorre em duas fases: incubação e propagação. O período de incubação corresponde ao tempo necessário até o aparecimento da falha no filme passivante (PEREIRA, 2010).

O ataque é induzido e controlado por vários fatores como o meio ambiente, cargas mecânicas, condições de superfície e pelo tipo de liga (RAJASANKAR et al, 2007, LANDOLT, 2007;). De acordo com Brett et al (1993), a condutividade da solução também é de fundamental importância, pois as meias reações têm que ocorrer em sítios diferentes na interface de modo a formar um circuito elétrico.

Uma das causas de maior relevância neste tipo de corrosão é que a passivação do Al, pode ser suprimida por uma diminuição ou aumento do pH (Diagrama de Pourbaix, figura 6) ou pela adição de íons cloreto (ELBOUJDAINI et al, 1990; MAZAHAR, et al, 2001). Os íons cloreto, ou em menor escala o brometo e o iodeto, destroem a passivação ou destroem sua formação, penetrando através dos poros ou falhas na rede cristalina da película passivadora ou dispersando sob forma coloidal essa película, aumentando sua permeabilidade (GENTIL, 1987).

O mecanismo de iniciação do pite por ataque dos íons cloreto ainda não é perfeitamente conhecido (LANDOLT, 2007), entretanto este ataque conduz ao aparecimento de uma falha no filme, gerando uma área anódica (o metal no local da falha) e uma área catódica (superfície do filme não afetada).

Pereira, (2010) descreve as reações que ocorrem dentro do pite:



O pH e a concentração dos íons cloreto dentro do pite, determinam o seu crescimento, de modo que quando o pH diminui, a concentração de íons cloreto aumenta, aumentando também a formação do sal e por essa razão, esse mecanismo é considerado de natureza auto-catalítica, pois uma vez que tem início as condições se tornam automaticamente favoráveis para o crescimento do pite.

Outro fator determinante para favorecer o ataque localizado é a composição das ligas que quase sempre apresentam maior tendência a corrosão que o alumínio puro (DAVIS, 1992c; BUCHHEIT, 2012). Para aumento da resistência mecânica o alumínio é normalmente reforçado por elementos de liga que também podem reduzir sua resistência a corrosão (MAZAHAR, et al, 2001; VILCHE, et al, 2002; DA SILVA, 2010).

Se um componente intermediário é formado entre dois (ou mais) metais o material resultante é chamado de composto intermetálico, ou seja, formação de uma nova fase com composição, estrutura cristalina e propriedade própria (SMITH et al, 2012). Compostos intermetálicos desempenham um importante papel na iniciação da corrosão localizada (LIU et al, 2005; CAMPESTRINI et al, 2004), pois partículas de segunda fase ricas em elementos de liga em relação ao meio circundante vão levar às interações microgalvânicas que podem provocar corrosão das partículas, ou corrosão da matriz circundante (BIRBILIS et al, 2006). São pontos reativos na matriz (WAPNER et al, 2007) que funcionam principalmente como fontes de iniciação do pite, geralmente, pelo acoplamento galvânico com a base metálica (RAJASANKAR et al, 2007). Verifica-se que existe uma corrente de corrosão devido à diferença de potencial dos metais presentes na liga (VERRAN et al, 2004).

Para algumas ligas de Al, Birbilis e Buchheit, (2005) consideram dois tipos de morfologia de pites resultantes da corrosão localizada. O primeiro tipo aparece como um círculo de atividade local na matriz em torno das partículas intermetálicas geralmente intactas; isso é o resultado da corrosão galvânica localizada da matriz na zona de influência das partículas, quando estas possuem um potencial mais nobre. O segundo tipo foi relacionado com a dissolução seletiva das partículas intermetálicas, resultando em profundos pites contendo partículas remanescentes.

Mazhar et al (2001) estudaram o comportamento corrosivo para as ligas de Al-Si e concluíram que em pH ácido a quebra do filme passivador é facilitada devido a um carregamento positivo da camada de óxido em baixos valores de pH, que permite uma maior atração dos íons Cl^- e ataque do filme. A taxa de corrosão aumenta com a concentração de Cl^- e esse ataque é maior que no Al puro devido à presença de pares galvânicos. Enquanto o ataque se apresenta uniforme no alumínio puro, diferentes estágios de pites puderam ser observados nessas ligas, sendo mais severos para a composição mais próxima da eutética.

Em resumo, há vários fatores que podem influenciar o ataque localizado: composição química e microestrutura do metal, composição química do ambiente ou componentes físicos, como por exemplo temperatura (LANDOLT, 2007).

2.3 Tratamentos de superfície

Uma vez que uma liga possui os locais anódicos e catódicos (elementos de liga), em contato elétrico constante, a única maneira para inibir a corrosão é eliminar o contato com o eletrólito e o reagente catódico (TWITE et al, 1998). Os principais métodos para prevenir a corrosão, que ocorre mesmo em ambientes ligeiramente agressivos, é a utilização revestimentos de barreira orgânicos ou inorgânicos (LETH- OLSEN et al, 1998; TWITE et al, 1998; BUCHHEIT, 2012).

O sistema mais comum de proteção por barreira é a aplicação de uma película de tinta que impede o contato entre o ambiente e o substrato metálico e tem sido descrita como a combinação de uma barreira física, inibidor químico e de resistência elétrica (REIS et al, 2005; DEFLORIAN et al, 2006; WALTER, 2006).

Mas o conceito de película de tinta como uma membrana impermeável não é totalmente verdadeiro, pois a película apresenta permeabilidade a água e ao oxigênio (WALTER, 2006; DE SOUZA et al, 2010a) e um revestimento orgânico por si só não é suficiente para proteger um substrato metálico subjacente contra a corrosão (TWITE et al, 1998). Umidade e eletrólitos podem penetrar através da camada de revestimento de polímero para formar uma célula galvânica eletroquímica com o alumínio, resultando em corrosão da liga (WANG, et al, 2005; DE SOUZA et al, 2010a).

Em alguns casos, o oxigênio e a água podem ser transportados através de revestimentos mais rapidamente do que seria consumida por um processo de corrosão em superfícies não protegidas (WALTER et al, 1986). Coeficientes de difusão, permeabilidade e solubilidade para alguns polímeros encontrados em resinas orgânicas de tintas apóiam esta conclusão

geral. Orifícios de pinos que expõem o substrato, variação da densidade do polímero, interfaces de partículas de pigmento, micro poros, são exemplos de defeitos que estão presentes regularmente em tintas (TWITE et al, 1998; BUCHHEIT, 2012). Todos estes defeitos contribuem para uma maior interação entre o substrato e o ambiente local, levando a ataque localizado que pode espalhar-se sob o revestimento (BUCHHEIT, 2012).

Ainda de acordo com Buchheit (2012), a corrosão sob revestimentos orgânicos se dá por duas formas gerais. A primeira, é a formação de bolhas, que é a separação local do revestimento do substrato. Esta região local incha enquanto se enche com líquido ou gás e podem evoluir para formas anódica e catódica. Nas bolhas anódicas, o substrato desprotegido corrói com a formação produtos de corrosão solúveis e insolúveis. Nas bolhas catódicas, o substrato parece apoiar as reações catódicas, tais como redução oxigênio ou hidrogênio. O substrato subjacente pode estar intacto ou fracamente atacado.

O segundo modo principal de corrosão sob revestimento é a corrosão filiforme. O padrão de ataque é caracterizado pelo aparecimento de filamentos finos que se propagam em direções aleatórias a partir de um ou mais sítios de iniciação (POULAIN et al, 1996). A fonte de iniciação é usualmente um arranhão ou defeito mecânico no revestimento. Os filamentos são finos túneis constituídos de produtos de corrosão por baixo da inchada e craqueada camada de tinta. Esse tipo de corrosão não afeta diretamente a integridade mecânica da estrutura, mas é esteticamente desagradável e provoca a degradação progressiva do revestimento orgânico que pode levar ao aparecimento de formas mais prejudiciais da corrosão localizada (POULAIN et al, 1996).

Com a propagação da corrosão, a camada de revestimento, perde a aderência com a superfície metálica, fazendo com que o substrato metálico fique ainda mais vulnerável ao processo de corrosão (POULAIN et al, 1996; WANG, et al, 2005; WAPNER et al, 2007).

Existe ainda, uma grande quantidade de experiências práticas que mostram que a aderência de um revestimento ao substrato é essencial para que este proporcione uma eficiente proteção contra a corrosão (DICKIE, 1993; DEFLORIAN et al, 2006; BUCHHEIT, 2012). A quebra do revestimento em algum ponto permite a interação do ambiente com o substrato, e com a separação do revestimento a corrosão se propaga (VAN WESTING et al, 1994). A figura 8 ilustra o ataque corrosivo sob uma película de tinta.



Figura 8: Representação esquemática da seção transversal dos produtos de corrosão sob um revestimento orgânico

Fonte: Van Westing, et al (1994)

A perda de aderência é um resultado direto de reações eletroquímicas que ocorrem na interface metal/ tinta (MAEGE et al, 1998; WAPNER et al, 2007). A ligação entre o revestimento e o substrato metálico deve ser forte o suficiente para suportar o esforço mecânico dentro do composto e deve ser suficientemente estável para suportar o ataque químico ou eletroquímico de espécies agressivas encontradas no meio ambiente (MAEGE et al, 1998; WAPNER et al, 2007).

Portanto, também é necessária uma boa aderência para resistir à formação de bolhas e corrosão filiforme (BUCHHEIT, 2012) e a determinação da adesão é também muitas vezes usada na caracterização das propriedades protetivas de revestimentos orgânicos sobre um substrato metálico (BAJAT et al, 2010b).

A maioria dos revestimentos orgânicos aplicados diretamente em superfícies de alumínio não adere adequadamente e está sujeita a deformações que tenderão a descamar, expondo o alumínio nu e a remoção de parte da tinta da superfície proporcionaria também um local de nucleação para a corrosão do alumínio e mais deslocamento do revestimento (BHATT et al, 2009).

A promoção de aderência no substrato metálico e uma proteção de barreira adicional pode ser obtida por um pré-tratamento da superfície (BAJAT et al, 2010a).

Aderência química (dependente de ligações covalentes) e mecânica (dependente da rugosidade do substrato) são dois componentes que contribuem para a adesão global de um revestimento (BUCHHEIT, 2012).

A formação de ligações covalentes entre moléculas dos revestimentos orgânicos com filmes de óxido são mais facilmente conseguidas do que a ligação direta com os metais, e esta é uma razão pela qual a preparação da superfície que envolve a formação de um filme de conversão é muitas vezes empregada (DEL AMO et al, 2004; SCHEM, 2009; BUCHHEIT, 2012). Um processo de pré-tratamento fornece uma superfície mais favorável para revestimentos subsequentes (MAEDA, 1996; DEFLORIAN et al, 2006; BHATT et al, 2009).

Vários tratamentos de superfície para o controle da corrosão são baseados na reação entre a superfície do metal com solução específica para a produção de revestimentos de conversão (DE SOUZA et al, 2010).

O nome "revestimento de conversão" descreve um processo de reação química que resulta em uma película superficial (BHATT et al, 2009). O resultado desta reação de conversão é um filme que torna-se parte integrante da superfície do metal, a qual apresenta excelentes propriedades de aderência (BHATT et al, 2009).

A aplicação bem sucedida do filme de conversão requer o alumínio limpo e livre de impurezas orgânicas, óxidos e produtos de corrosão (BHATT et al, 2009). Superfícies de liga de alumínio são preparadas para a pintura por tratamentos químicos de desengraxe, desoxidação e camada de conversão da superfície (BUCHHEIT, 2012). Desengraxe envolve a utilização de uma solução alcalina, que remove impurezas e contaminações orgânicas. Desoxidação é realizada utilizando soluções de ácido oxidantes; esta etapa também é determinante na ancoragem do revestimento orgânico, pois induz à superfície uma fina rugosidade, favorecendo a ligação mecânica. O revestimento de conversão (passivação) é induzido por contato da superfície com uma solução que promove a formação de uma camada de óxido espessa, o que facilita a aderência da tinta que será subsequentemente aplicada; devendo ter ainda alguma resistência intrínseca à corrosão (BUCHHEIT, 2012).

Antes e após a etapa de passivação, recomenda-se utilização de água deionizada, para que não haja contaminação do banho ou das peças por sais dissolvidos.

Na figura 9 apresenta-se de maneira esquematizada, os estágios que geralmente compõem uma planta de pré-tratamento.

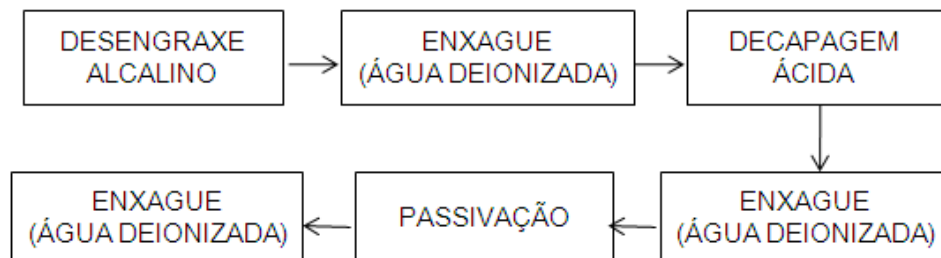


Figura 9: Lay-out convencional para o pré-tratamento de ligas da série A356 e A413

2.3.1 Camada de conversão a base de cromatos

Cromo hexavalente foi utilizado durante muitos anos para formar os revestimentos de conversão de cromato em ligas de Al, estas camadas consistem principalmente em misturas de

óxidos crômicos (TWITE et al, 1998; BHATT et al, 2009; OSBORN, 2001; CAMPESTRINI, et al 2001; BUCHHEIT, 2012).

Os revestimentos de conversão de cromato foram também usados para passivar o zinco, o cádmio, o cobre, prata, magnésio, estanho, e suas ligas e semelhantes aos revestimentos de fosfato, são processos de conversão química porque contêm tanto o metal do substrato como o da espécie de deposição (BHATT et al, 2009), que fornece uma camada de barreira ativa reduzindo a velocidade das reações catódicas (TWITE et al, 1998). Estes revestimentos de conversão também tornam o substrato ideal para aplicação posterior de tintas, proporcionando uma superfície limpa e essencialmente inerte, o que torna as condições ótimas para a adesão (DICKIE, 1993; BHATT et al, 2009; SZURKALO, 2009).

A película é tipicamente formada a um pH entre 1,5 e 3,0 (TWITE et al, 1998). O revestimento é formado como resultado da redução de íons Cr^{6+} , junto à matriz e a camada final ainda retém uma pequena quantidade de Cr^{6+} ativo (KENDIG et al 1993). O resultado final é uma película de 10-60 nm de espessura consistindo de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$ (TWITE et al, 1998).

O processo de conversão a base de cromato oferece uma série de vantagens, pois o tratamento é rápido (1-5 minutos), requer um único tanque de processamento à temperatura ambiente, e é relativamente livre de problemas (OSBORNE, 2001). Além disso, quando danificados, esses cromatos hexavalentes possuem uma propriedade única "*selfhealing*" que significa que os compostos solúveis em Cr^{6+} contidos dentro dos filmes de passivação irão repassivar todas as áreas expostas (KENDIG et al, 1993).

A razão de Cr^{6+} no volume total de Cr na camada de conversão é de aproximadamente 20%, sugerindo que o Cr^{6+} permanece nesta camada sobre as ligas de Al, e serve como uma fonte para reparar defeitos no filme pela reação de redução (KENDIG et al, 1993; BHATT et al, 2009; SCHEM et al, 2009).

Acrescenta-se ainda que os depósitos de cromo são mais duros oferecendo torque e tensão para satisfazer os requisitos de acabamento de elementos de fixação (BHATT et al, 2009) e boa resistência à abrasão (OSBORNE, 2001).

Apesar de todos os benefícios, o cromo hexavalente é tóxico (TSAPAKOS, 1981) e as mesmas propriedades que o tornam um bom inibidor de corrosão também o tornam ambientalmente inseguro (TWITE et al, 1998).

A utilização do cromo trivalente, que é menos tóxico, é considerada como uma alternativa viável para a substituição do cromo hexavalente (BHATI et al, 2006), mas mesmo assim, não deve ser descartado de forma negligente, pois deve-se considerar a possibilidade

de oxidação do metal e observar o limite para descarte segundo legislação vigente. A tabela 3 apresenta a concentração limite de cromo total para água doce classes I, II e III, definida na Resolução do Conama 357 (2005); condição padrão para Cr^{3+} e Cr^{6+} para lançamento de efluentes segundo Conama 430 (2011) e condição máxima de cromo aceitável para que a água seja considerada própria para consumo humano definida na Portaria 518 (2004) do Ministério da Saúde.

Tabela 3: Limites de concentração de cromo

	Conama 357	Conama 430	Ministério da Saúde 518
Cromo total	0,5 mg/L	-	0,05 mg/L
Cromo $^{3+}$	-	1,0 mg/L	-
Cromo $^{6+}$	-	0,1 mg/L	-

Fontes: CONAMA (2005); CONAMA (2011); MINISTÉRIO DA SAÚDE (2004)

Para atender a legislação, o custo para a correta disposição do cromo é muito alto, sendo muitas vezes necessária a contratação de serviços especializados para o transporte e alocação desse material em aterro classe I, e/ ou suporte para obtenção das licenças ambientais necessárias. O uso de cromo em tratamentos superficiais está sendo banido devido às restrições ambientais (REIS et al, 2006).

A indústria de acabamento está desenvolvendo alternativas menos tóxicas, orientadas também por diretivas da União Europeia (BHATT et al, 2009), como é o caso da diretiva RoHS que restringe seis substâncias perigosas: chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, Bifenilos polibromados (PBB) e éter difenil polibromados (PBDE) (DIRECTIVE 2002/95/EC) e pela diretiva ELV, que trata sobre o fim da vida útil de veículos, onde quatro metais pesados foram incluídos: cádmio, chumbo, mercúrio, e cromo hexavalente (DIRECTIVE 2000/53/EC).

Bi-funcionais organossilanos e organofosfonatos são considerados promissores para a engenharia molecular de ligação do polímero/ óxido/ metal e estão sendo considerados como alternativas viáveis ao tratamento com cromo.

Esses materiais possuem um grupo funcional "âncora" que adsorve quimicamente no óxido metálico da superfície enquanto a segunda funcionalidade, o assim chamado grupo "cabeça", é capaz de se ligar covalentemente a um revestimento orgânico ou de um adesivo (WAPNER et al, 2007). Esses tratamentos, assim como o tratamento a base de flúor-zircônio

(já bem difundido na indústria para acabamento de peças de alumínio) serão comentados a seguir.

2.3.2 Tratamentos superficiais a base de silanos

Silanos são compostos orgânicos a base de silício utilizados em colas, adesivos (MINAS'YAN, 2008) e tintas (FAZENDA, 2005) e são conhecidos há algum tempo por apresentar boas características de aderência (DEFLORIAN et al, 2006; ROUT, 2008).

Existem dois grupos de organosilanos: os mono-trialcoxisilanos e os bis-trialcoxisilanos sendo que os mono-silanos contém um átomo de Si por molécula ligados a três grupos OR e os bis-silanos que possuem dois átomos de Si por molécula e seis grupos OR no total, conforme ilustra a figura 10.

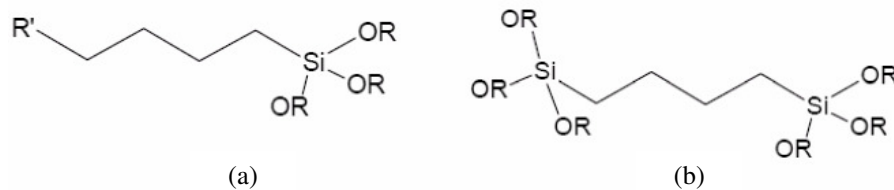


Figura 10: Estrutura de um mono-silano (a) e um bis-silano (b)

Fonte: Tamborim (2009)

Quando aplicados em condições adequadas podem promover a polimerização de um filme homogêneo na superfície metálica que apresentam excelentes propriedades de promoção de aderência entre o metal e a camada de tinta (TRABELSI et al, 2006; TAMBORIM, 2009; BAJAT et al, 2010a), e têm sido testados como protetores contra a corrosão em vários substratos como alumínio e suas ligas, cobre, ferro, zinco e ligas de magnésio (ZUCCHI et al, 2004; DEFLORIAN et al, 2006; ZUCCHI et al, 2006).

Outra grande vantagem de um processo de tratamento a base de silanos é a baixa geração de lama de fundo no tanque, comparando-se, por exemplo, com um processo convencional a base de fosfato de zinco, que gera em torno de 2 a 4 g/m³ de lama seca enquanto o silano gera uma quantidade menor que 0,1 g/m³, diminuindo os custos com disposição de resíduos e tratamento de água.

Silanos funcionam como agentes de acoplamento através da interface orgânica-inorgânica, reduzindo a corrosão nos metais e promovendo aderência do revestimento orgânico até mais que os revestimentos a base de cromo (BAJAT et al, 2010a).

Além de promover melhor aderência entre a interface metálica e revestimento orgânico; aumentar a barreira física pela formação de um filme homogêneo junto à superfície, retardando o ingresso íons agressivos (MONTEMOR et al, 2007), Bajat et al (2010a), supõem também que a carga negativa dos alcóxissilanos inibem a corrosão por pite, devido a capacidade de repulsão eletrostática. A figura 11 ilustra a como se deposita o filme de silano.

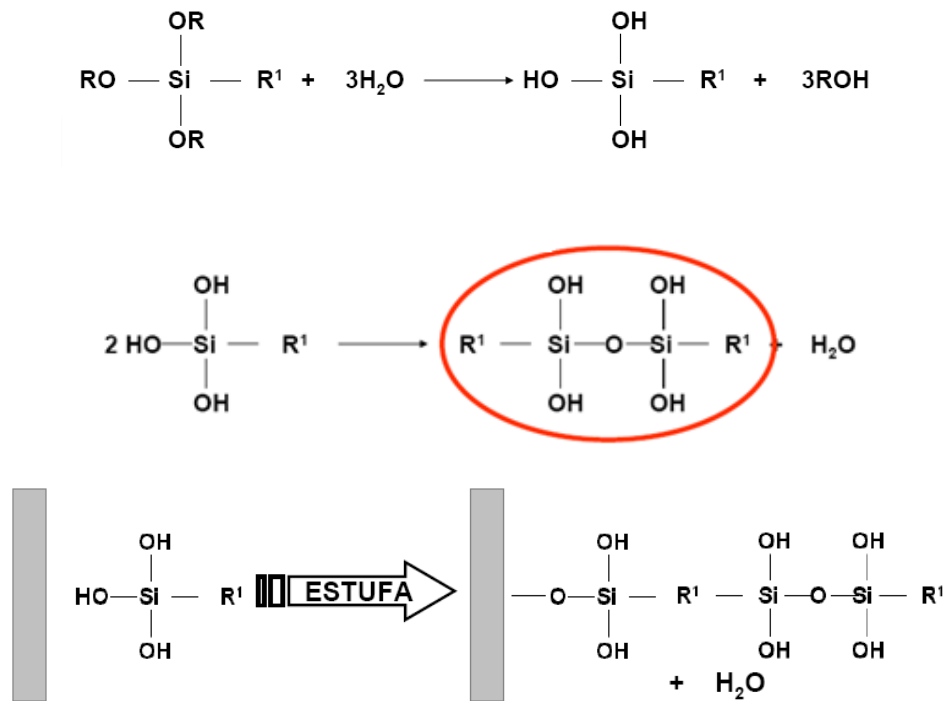


Figura 11: Reações simplificadas que regem o processo de deposição do filme de silano

Fonte: Cortesia Chemetall do Brasil LTDA

Primeiramente, os grupos alcóxissilano são hidrolisados, formando grupos silanol, que depois são adsorvidas sobre a superfície de metal por ligações de hidrogênio; simultaneamente ocorrem reações de condensação e formação de grupos siloxano (SiOSi) que é altamente estável e após o processo de cura, ligações com hidrogênio são substituídos por fortes ligações metal-siloxano, MeOSi que também reagem com os grupos siloxano (SiOSi), construindo a rede (ZHU et al, 2003), ilustrada na figura 12.

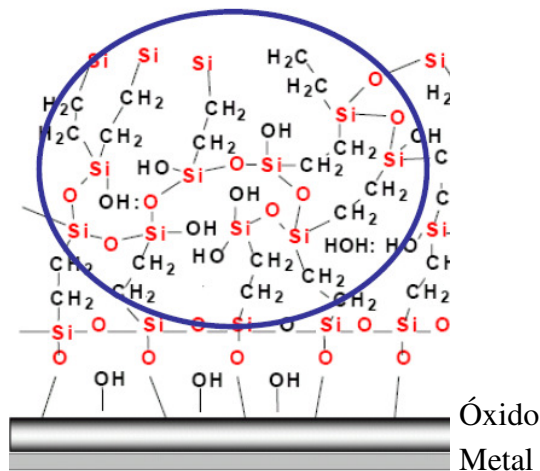


Figura 12: Modelo da camada de silano sobre o substrato metálico

Fonte: Cortesia Chemetall do Brasil LTDA

Apesar das ligações entre silanos e a superfície metálica serem facilmente hidrolizadas, elas são também facilmente refeitas, ou seja, a hidrólise da ligação siloxano é um processo reversível e esse equilíbrio entre hidrólise e condensação melhora as características do filme, provavelmente pela promoção de pressão e relaxação através da interface (BAJAT et al, 2010a). A mais importante reação na formação do filme de silano é a reação de ligação água-oxano (BAJAT et al, 2010a):



Painéis de alumínio da série AA6060 foram tratados com um produto comercial a base de silanos por Bajat et al (2010b). Os autores comprovaram através de testes de espectroscopia de impedância eletroquímica e testes de aderência que a camada formada por silanos é muito mais aderente a filmes de poliéster pó, quando comparado tratamentos de anodização e fosfatização. O filme a base de silanos apresentou resistência e estabilidade muito maiores quando a liga estudada foi exposta a ambiente corrosivo (3% NaCl).

A condição primária para a qualidade do filme formado é uma boa ligação interfacial, que é conseguida com uma maior formação de siloxano MOSi (BAJAT et al, 2010b). O controle dos parâmetros de deposição é a chave para formação de uma camada de qualidade e implica no controle da concentração da solução de silano, porque o aumento da concentração aumenta a espessura da camada (BAJAT et al, 2010a). De fato, os autores verificaram que a camada depositada tem grande influência no comportamento frente à corrosão, pois quanto

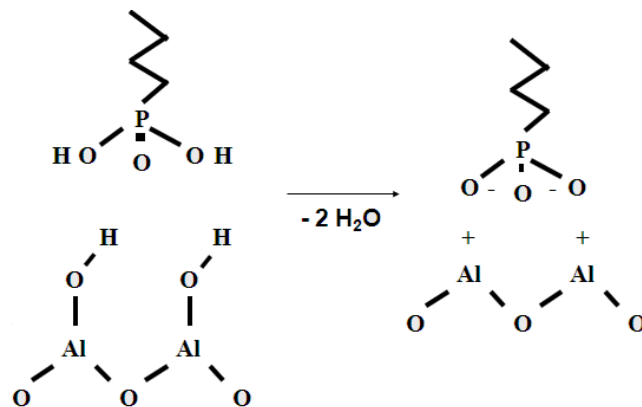


Figura 14: Mecanismo de adsorção do SAM sobre o filme de óxido

Fonte: cortesia Chemetall do Brasil LTDA

Filmes finos orgânicos auto organizáveis vêm sendo empregados em uma ampla variedade de áreas, incluindo óptica, eletrônica e engenharia mecânica, mas o acabamento de superfície, em particular, é uma das aplicações industriais mais importantes (SHIDA, et al, 2003).

SAMs consistem de moléculas densamente empacotadas, bem organizadas e quase sem defeitos, funcionando assim como uma barreira prevenindo a permeação de eletrólito para o substrato metálico (MAEGE et al, 1997; WANG, et al 2005; SZURKALO, 2009). Os filmes crescem espontaneamente nos substratos por simples imersão em solução (com baixos custos energéticos), e se conformam com as superfícies dos substratos, independentemente da sua forma e morfologia (SHIDA et al, 2003). Além disso, tratamentos com moléculas auto-organizáveis podem ser utilizados para promover a aderência de revestimentos orgânicos (SZURKALO et al, 2008). A figura 15 representa esquematicamente o sistema típico de aplicação de SAM sob revestimento orgânico.

Uma vez que todas estas características são favoráveis para o acabamento de superfície, SAMs deverão ser aplicáveis como camadas anti-corrosão (VIOMAR et al, 2010). E devido aos motivos acima citados, há vários estudos sobre esses materiais em substratos metálicos, por exemplo, cobre (TELEGDI et al, 2005), alumínio (MAEGE et al , 1998), e aço carbono (ALAGTA, et al 2008).

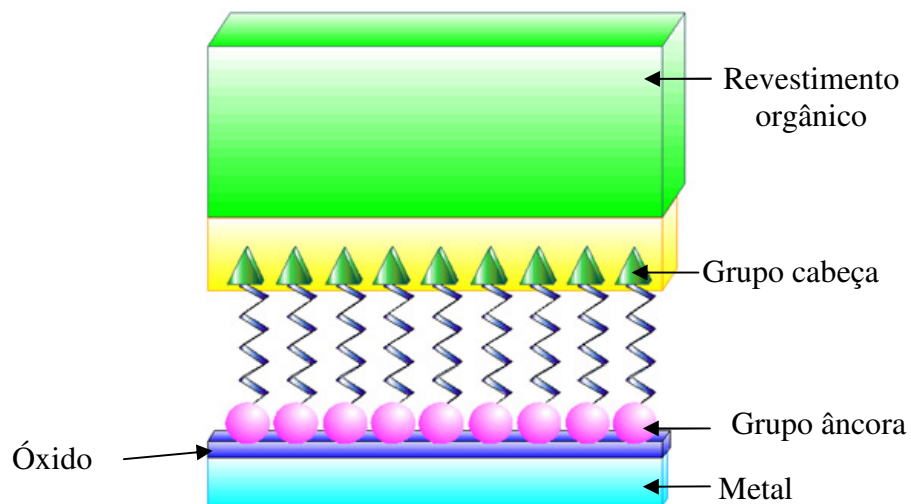


Figura 15: Ilustração esquemática de uma camada de SAM

Fonte: cortesia Chemetall do Brasil LTDA

Um fator determinante para o sucesso desse tratamento consiste no fato de as SAMs serem compostos tensoativos (SZURKALO, 2009). As moléculas de um tensoativo possuem normalmente uma estrutura R-X, onde R é hidrocarboneto alifático contendo de 8 a 18 átomos e X é um grupo polar (MANIASSO, 2001).

No âmbito da inibição da corrosão usando tensoativos, a concentração micelar crítica (CMC) assinala uma condição de fronteira. A CMC é o valor mínimo de concentração necessária para formar micelas, ou seja, formar um agregado de moléculas alifáticas com estrutura geralmente globular que possuem características polares e apolares simultaneamente. Em concentrações abaixo da CMC a adsorção do surfactante ocorre geralmente abaixo do nível de monocamada, e acima dessa concentração, a adsorção pode consistir em múltiplas camadas de moléculas do agente tensoativo adsorvido fisicamente (FREE, 2002). A figura 16 ilustra de maneira esquemática como a CMC influencia na formação de camadas múltiplas.

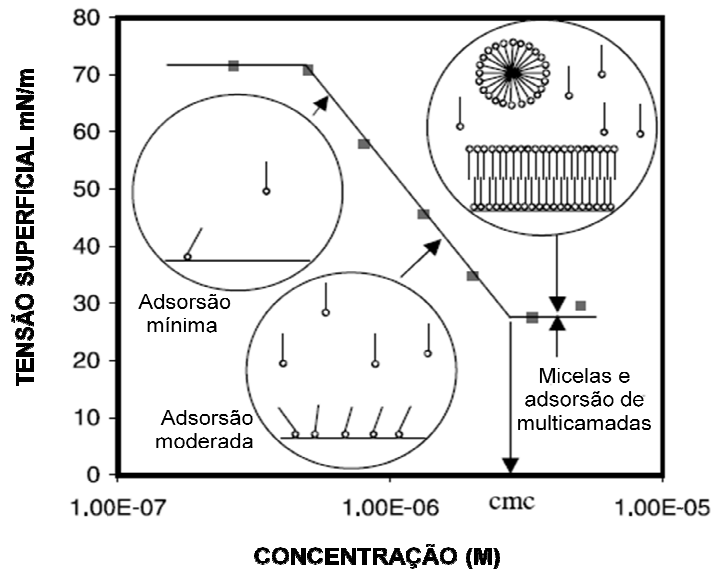


Figura 16: Formação de camada em função da CMC

Fonte: Free (2002)

Existem vários tipos de moléculas orgânicas que se enquadram como formadoras de SAMs. Na literatura existem diversos trabalhos que utilizam o alcadifosfonato $[\text{PO}(\text{OH})_2-(\text{CH}_2)_n \text{PO}(\text{OH})_2]$ em diferentes ligas de alumínio. Este é o caso de Reis et al (2006) com a liga 5052; Szurkalo (2009) e De Souza et al (2010a) com a liga 1050; De Souza et al (2010b) e Viomar et al (2010) com a liga 2024 T3; Dos Santos (2011) com as ligas 1050 e 6061.

Todos os trabalhos acima citados não apresentaram qualquer divergência com a escolha da concentração de imersão para o banho de SAM. Todos utilizaram 90 ppm que é a concentração micelar crítica específica para o alcanodifosfanato. Szurkalo (2009) e Dos Santos (2011) indicaram inclusive, como determinaram tal concentração através de medições de condutividade do banho em diversas concentrações. Já com relação aos tempos de tratamento utilizados, existe uma grande divergência na literatura. Reis et al (2006) e Viomar et al (2010), utilizaram 5 minutos de imersão enquanto todos os demais utilizam 3 horas.

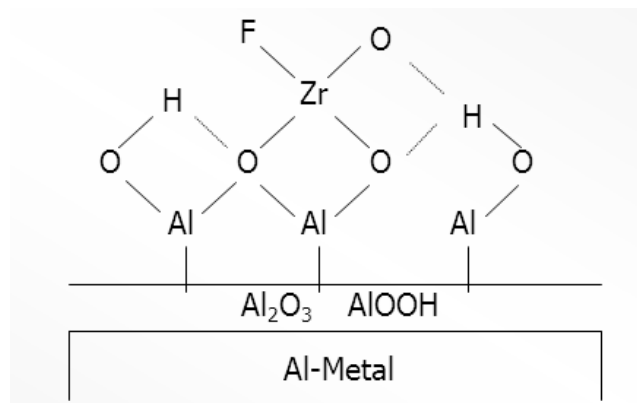
Reis et al (2006) e De Souza et al (2010a) concluíram que o alcanodifosfanato foi bastante eficiente para as ligas que utilizaram, mas outros trabalhos como os de De Souza et al (2010b); Viomar et al (2010) e Dos Santos (2011), não identificaram a SAM estudada como uma potencial substituta para o Cr^{6+} . De Souza et al (2010b) observaram que a solução de SAM, que é ácida (pH 3,5), ataca a superfície da liga estudada, particularmente em regiões de interface entre a matriz e intermetálicos. Observaram também que o tratamento com SAM

após crescimento de óxido provoca o ataque do filme formado e por fim concluíram que o tratamento com SAM não é eficiente para a liga que estudaram.

2.3.4 Tratamento de nanotecnologia a base de complexos de flúor/zircônio

Proteção superficial a base de nanocerâmicos consiste basicamente na incorporação de partículas nano-estruturadas (geralmente em uma escala entre 0,1 e 100 nanômetros) à superfície de um metal (BOSSARDI, 2007). A camada aplicada é muito fina e uniforme, o que confere boas características para o acabamento de pintura, como aderência, flexibilidade e ausência de defeitos (BOSSARDI, 2007).

O revestimento pode ser baseado em uma combinação de nanoestrutura do tipo cerâmico óxido metálico, com metais tais como o titânio e/ ou zircônio (NORDLIEN, 2002; DRONIOU, 2005). O revestimento nanocerâmico é produzido rapidamente e a película depositada de nanopartículas do óxido metálico é obtida dentro de 20 a 30 segundos, conforme ilustrado na figura 17 (DRONIOU, 2005).



Peso da camada: 3 a 20 mg/m² Ti ou Zr

Figura 17: Estrutura da camada no Al (ilustração esquemática somente para Zr)

Fonte: cortesia Chemetall do Brasil LTDA

O processo de aplicação desse tipo de revestimento inclui várias etapas tais como desengraxe alcalino para remoção de óleos e outros contaminantes, decapagem e aplicação do revestimento nanocerâmico a temperatura ambiente seguido por enxágue com água deionizada (DRONIOU, 2005).

Em termos ambientais os benefícios proporcionados pelo tratamento com partículas de flúor e zircônio se baseiam no fato do processo ser livre de metais pesados, isento de fósforo, proporcionando redução significativa da produção de lodos e da necessidade de limpeza de tanques (BOSSARDI, 2007).

Lunder et al (2004), em seu trabalho de caracterização da camada nanocerâmica a base de Zr-Ti para a liga de alumínio AA 6060 objetivavam entender o mecanismo de formação da camada de conversão, concluindo que a camada protetiva normalmente se forma por deposição na proximidade dos precipitados Al(Fe, Mn)Si, e que essa camada de conversão exibe variações consideráveis de espessura.

Os mesmos autores verificaram que a atividade catódica das partículas é apenas ligeiramente reduzida pela formação do revestimento de conversão. Em geral, o comportamento eletroquímico da liga AA6060 em solução de NaCl a 0,1 M não é significativamente influenciado pelo pré-tratamento a base Zr-Ti e que em áreas distantes dos precipitados de Al(Fe, Mn)Si ocorre uma deposição de pequenas partículas de óxido (menores que 50 nm), presumivelmente com uma composição semelhante à camada de conversão contínua.

Devido aos fatores citados acima, os autores não acreditam que esse revestimento aplicado sozinho irá resultar em uma eficiente proteção contra a corrosão para a liga estudada.

Nordlien et al (2002) utilizando a mesma liga AA6060 em seu trabalho, também verificaram a nucleação preferencial da película de óxido de zircônio-titânio em torno das partículas intermetálicas, o que inibe o crescimento do filme em toda a extensão da liga, concluindo novamente que esse tratamento não seria eficiente para a proteção da liga utilizada, devido a cobertura incompleta.

2.4 Técnicas para verificação do desempenho do tratamento superficial

a) Aderência (DIN EN ISO 2409): se o sistema de proteção não promover aderência adequada da tinta o desempenho frente à corrosão será comprometido, chegando a se destacar prematuramente e expondo o substrato (FAZENDA, 2005).

b) Testes de exposição simulada (DIN EN ISO 9227): à beira mar, uma das maiores causas de corrosão é a maresia que é danosa aos metais por ser um forte eletrólito e favorecer a corrosão eletroquímica. No laboratório pode-se simular a maresia em uma câmara na qual

se produz uma névoa com solução de cloreto de sódio em água (FAZENDA, 2005). Os dois testes mais utilizados são o *neutral salt spray* que opera apenas com a solução de cloreto de sódio em pH neutro e o *Copper accelerated acid salt spray (Cass Test)*, que além da solução de cloreto, opera a uma temperatura mais elevada e pH ácido, sendo portanto muito mais agressivo.

Ambos os testes são úteis para testar discontinuidades, como poros e outros defeitos em revestimentos de proteção para superfícies metálicas. Em corpos de prova ou peças pintadas costuma-se avaliar os resultados após a exposição utilizando principalmente três diferentes critérios: aderência (DIN EN ISO 2409), formação de bolhas (DIN EN ISO 4628-2) e corrosão filiforme/ delaminação (DIN EN ISO 4628-8). Para esta última avaliação é necessário que se faça uma incisão na película de tinta até atingir o metal base antes da exposição em ambiente corrosivo. Após a exposição, ocorre corrosão e delaminação da tinta ao redor do traço. O prolongamento da corrosão (distância em mm) a partir da incisão pode ser medido. O teste simula em laboratório a corrosão filiforme e é usado como indicativo de qualidade do revestimento protetivo como um todo.

Os ensaios de exposição não indicam por antecipação o tempo de vida útil dos revestimentos de proteção, mas servem como indicativo de desempenho em comparação com especificações ou entre diferentes sistemas de proteção (FAZENDA, 2005).

2.5 Princípios básicos de planejamento e análise de experimentos

2.5.1 Considerações iniciais

Pode-se definir um processo como um conjunto de atividades que modificam entradas em saídas onde possam ser observadas respostas. Em um processo essas respostas são produzidas por fatores controláveis e fatores incontroláveis, ou seja, fatores onde não se pode atuar (sejam estes conhecidos ou não), ou fatores onde não se deseja atuar. A figura 18 trás um modelo esquemático de processo com ilustração de suas entradas e saídas.

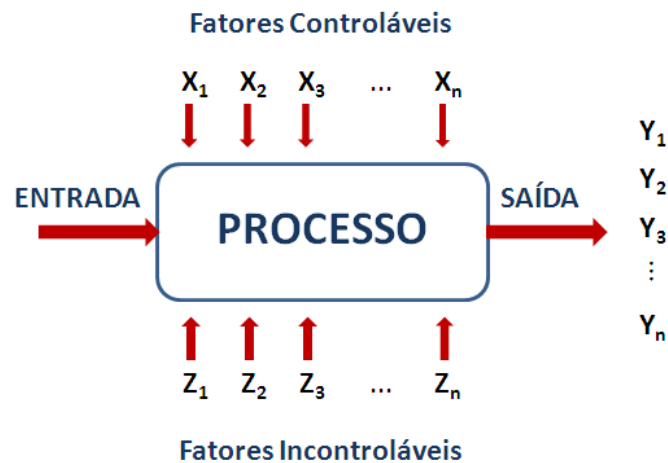


Figura 18: Modelo esquemático de um processo ou sistema.

Fonte: Montgomery (2008)

Nos processos de fabricação industrial existem em geral vários parâmetros de controle (fatores), e estes por sua vez apresentam também vários níveis que influenciam as características dos produtos acabados ou semi-acabados. Um problema encontrado pelas empresas ao realizar experimentos é a necessidade de estudar simultaneamente o efeito de fatores com diferentes níveis de regulação, pois o número de testes requeridos para a experimentação tende a crescer à medida que a quantidade de fatores aumenta (GALDAMÉZ, 2002).

Um dos objetivos do planejamento experimental é a otimização do número de ensaios a ser realizado. O número de testes deve ser adequado de modo a minimizar os erros experimentais (aleatórios) e contribuir para a viabilidade econômica e prática da experimentação, mas ainda assim, deve ser capaz de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo, por meio da utilização de critérios científicos e estatísticos (BUTTON, 2005).

Um Planejamento de experimentos pode ser definido como uma série de testes onde mudanças propositalmente são feitas nas variáveis de entrada de um processo afim de que sejam observadas variações nas respostas (MONTGOMERY et al, 2008).

Button, (2005) destaca que são vários os benefícios da utilização das técnicas estatísticas de planejamento experimental, como por exemplo, redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação, estudo simultâneo de diversas variáveis com separação de seus efeitos, determinação da confiabilidade dos resultados, realização da pesquisa em etapas num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios, representação do

processo estudado por meio de expressões matemáticas e elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

Para que os resultados obtidos por ensaios experimentais possam ser analisados por métodos estatísticos, o planejamento experimental deve ser baseado numa metodologia também estatística, que é a única forma objetiva de avaliar os erros experimentais que afetam esses resultados (BUTTON, 2005).

Existem três técnicas fundamentais para a definição dos ensaios num planejamento experimental: réplicas, aleatorização e blocagem.

O uso de réplicas consiste na repetição dos ensaios sob condições previamente estabelecidas. Serve para determinar o erro experimental na resposta em estudo e/ ou determinar a reprodutibilidade do esquema experimental utilizado (CUNICO et al, 2008).

A aleatorização é outra técnica de planejamento experimental puramente estatística onde a seqüência dos ensaios é aleatória (BUTTON, 2005). Serve para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados, isto é, para impedir que desvios atípicos sejam obrigatoriamente associados a determinadas combinações de níveis (BARROS NETO et al, 2001). Ao utilizar uma seqüência aleatória para os testes, erros experimentais devidos a qualquer variável não-controlável seriam distribuídos ao longo de todo o procedimento apresentando também um caráter aleatório, permitindo assim sua análise estatística (BUTTON, 2005).

Por fim a técnica de blocagem. Um bloco é uma porção do material experimental que tem como característica o fato de ser mais homogêneo que o conjunto completo do material analisado (BUTTON, 2005). Na aleatorização estamos nos precavendo contra fatores que talvez possam influenciar o resultado, mas dos quais não temos conhecimento. Na blocagem, sabemos desde o início que os fatores podem influenciar a resposta, só que não estamos interessados no efeito deles, e levamos isto em conta na hora de definir o planejamento, de forma a evitar ou minimizar confundimentos (BARROS NETO et al, 2001). Usando a blocagem, fazemos o fator de interesse variar apenas dentro de blocos, e com isso excluimos o efeito de outro fator qualquer (BARROS NETO et al, 2001).

2.5.2 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial é indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência (BUTTON, 2005). São muito úteis em investigações preliminares, quando queremos saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não

estamos preocupados ainda em descrever muito rigorosamente essa possível influência (BARROS NETO et al, 2001; MONTGOMERY et al, 2008). São planejamentos muito simples de executar, que depois podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado, se quisermos conhecer melhor a relação entre a resposta e os fatores importantes (BARROS NETO et al, 2001). São importantes devido ao fato de eles formarem a base de outros planejamentos de considerável valor prático (MONTGOMERY et al, 2008).

Em um Planejamento Fatorial completo, tentativas experimentais são realizadas com todas as combinações dos níveis dos fatores variados conjuntamente, ou seja, em cada tentativa completa ou réplica do experimento, todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores são investigadas (MONTGOMERY et al, 2008).

O efeito de um fator é definido como a variação na resposta, produzida pela mudança no nível do fator, diz-se então, efeito principal porque ele se refere a fatores primários no estudo (MONTGOMERY et al, 2008). Quando o efeito de uma variável depende do nível das outras variáveis, diz-se que há interação dessas variáveis (BUTTON, 2005). Experimentos Fatoriais são a única maneira de descobrir a interação entre as variáveis, ou seja, se o efeito de um dos fatores é afetado pelo nível em que se encontram os demais fatores (MONTGOMERY et al, 2008).

Deve-se destacar também que o Planejamento Fatorial é um modelo de efeitos fixos, assim os resultados de sua análise não podem ser transferidos para outros níveis que não os analisados no planejamento (BUTTON, 2005).

2.5.2.1 Planejamento Fatorial 2^k

Um experimento fatorial com k fatores, cada um deles com dois (2) níveis é chamado de experimento fatorial 2^k . Os níveis podem ser quantitativos tais como, por exemplo, valores de temperatura, pressão ou tempo, ou eles podem ser qualitativos, tais como duas máquinas, dois operadores. Uma réplica completa de tal planejamento requer $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ observações (MONTGOMERY et al, 2008). Assim, em um Planejamento 2^k com $k=2$, teremos 4 (2^2) corridas ou combinações de tratamento, para $k=3$ teremos 8 (2^3) corridas e assim sucessivamente.

No processo experimental com utilização dessa técnica, testamos cada uma das combinações de fatores em seus níveis “alto” e “baixo” para em seguida interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados (GALDAMÉZ, 2002).

Apenas para a ilustração do método, consideremos um experimento com três fatores, cada um com dois níveis diferentes (-1, +1). O planejamento permite que três efeitos principais (A, B e C) sejam estimados, juntamente com suas interações (AB, AC, BC, ABC). Exemplos como este são apresentados por Barros Neto et al (2001), Button, (2005) e Montgomery et al, (2008).

Geometricamente esse planejamento (com três fatores) é um cubo com oito corridas, como indicado na figura 19.

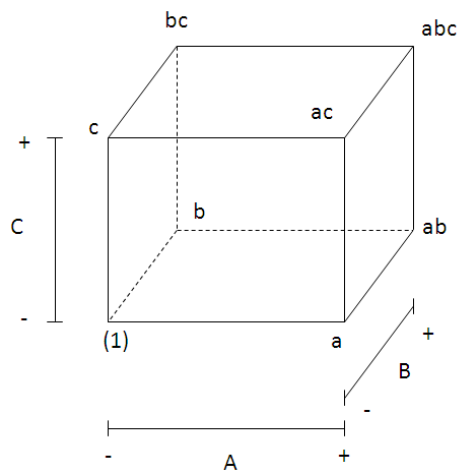


Figura 19: Modelo geométrico de um planejamento 2^3

Fonte: Montgomery (2008)

Uma notação especial é utilizada pelos autores para marcar os tratamentos. Uma combinação de tratamentos é representada por uma série de letras minúsculas. Se uma letra estiver presente, então o fator correspondente é corrido no nível alto naquela combinação de tratamento; se ela estiver ausente o fator é corrido em seu nível baixo.

Considerando que o número (1) e as letras minúsculas a, b, ab, c, ac, bc, abc, representam o total de n réplicas em cada uma das oito (8) corridas do planejamento, o efeito principal A pode ser estimado calculando-se a média das quatro combinações de tratamento quando A estiver no nível alto, subtraindo a média das quatro (4) combinações onde A estiver no nível baixo, como segue:

$$A = \bar{y}_{A+} - \bar{y}_{A-} \quad (11)$$

$$A = \frac{a + ab + ac + abc}{4n} - \frac{(1) + b + c + bc}{4n} \quad (12)$$

Rearranjando a equação:

$$A = \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc] \quad (13)$$

De maneira similar pode-se também calcular os efeitos de B e C

$$B = \frac{1}{4n} [b + ab + bc + abc - (1) - b - c - ac] \quad (14)$$

$$C = \frac{1}{4n} [c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab] \quad (15)$$

Os efeitos das interações de segunda ordem são também facilmente calculados, assim, uma medida da interação AB, por exemplo, é a diferença entre os efeitos médios de A nos dois níveis de B. Por convenção metade dessa diferença é chamada de interação AB.

$$\text{B Alto (+)} \quad \frac{[(abc - bc) + (ab - b)]}{2n} \quad (16)$$

$$\text{B Baixo (-)} \quad \frac{[(ac - c) + a - (1)]}{2n} \quad (17)$$

$$\text{Diferença} \quad \frac{[abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)]}{2n} \quad (18)$$

Se a interação AB é a metade dessa diferença, então:

$$AB = \frac{1}{4n} [abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)] \quad (19)$$

Usando-se lógica similar as interações AC e BC são:

$$AC = \frac{1}{4n} [(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc] \quad (20)$$

$$BC = \frac{1}{4n} [(1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc] \quad (21)$$

A interação ABC é definida como a diferença média entre a interação AB para os diferentes níveis de C.

$$ABC = \frac{1}{4n} [abc - bc] - [ac - c] - [ab - b] + [a - (1)] \quad (22)$$

ou

$$ABC = \frac{1}{4n} [abc - c - ac + c - ab + b + a - (1)] \quad (23)$$

Todas as equações acima representam os contrastes entre os tratamentos. Uma tabela de sinais pode ser construída a partir desses contrastes, como pode ser observado na tabela 4. Os sinais para os efeitos principais são determinados por “+” quando estes fatores estão em seu nível alto e “-” quando estão em seu nível baixo. Os sinais para as colunas de interação são obtidos pela multiplicação entre as colunas de efeitos principais. Assim, por exemplo, os sinais da coluna AB, são o produto das colunas A e B.

Tabela 4: Sinais algébricos para o cálculo dos efeitos no planejamento 2^3

Combinações dos Tratamentos	Efeitos dos Fatores						
	A	B	AB	C	AC	BC	ABC
(1)	-	-	+	-	+	+	-
a	+	-	-	-	-	+	+
b	-	+	-	-	+	-	+
ab	+	+	+	-	-	-	-
c	-	-	+	+	-	-	+
bc	+	-	-	+	+	-	-
bc	-	+	-	+	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+

Fonte: Montgomery, 2008

O efeito principal de fatores pode ser analisado de forma gráfica, semelhante ao observado na figura 20. O gráfico ilustra a variação média das respostas em função da mudança no nível (-1, +1) de um fator A, mantendo outros fatores constantes (GALDAMÉZ, 2002).

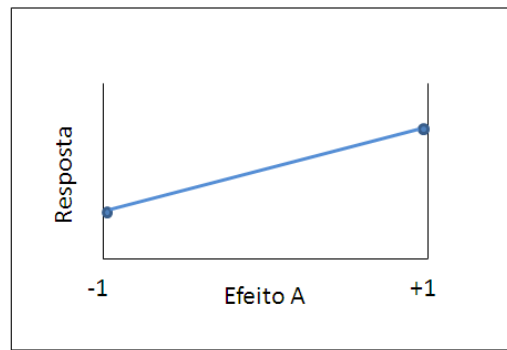


Figura 20: Gráfico de efeitos principais, planejamento fatorial 2^k

Fonte: Adaptado de Galdamez (2002)

Os gráficos de efeito das interações descrevem a variação média de um fator em função dos níveis de outros fatores. Por exemplo, o gráfico da figura 21 (a) ilustra que o efeito do fator A na resposta é independente do nível em que se encontra o fator B. A figura 21 (b) indica que o efeito provocado pela mudança no nível de um fator A é dependente do nível que se encontra um fator B.

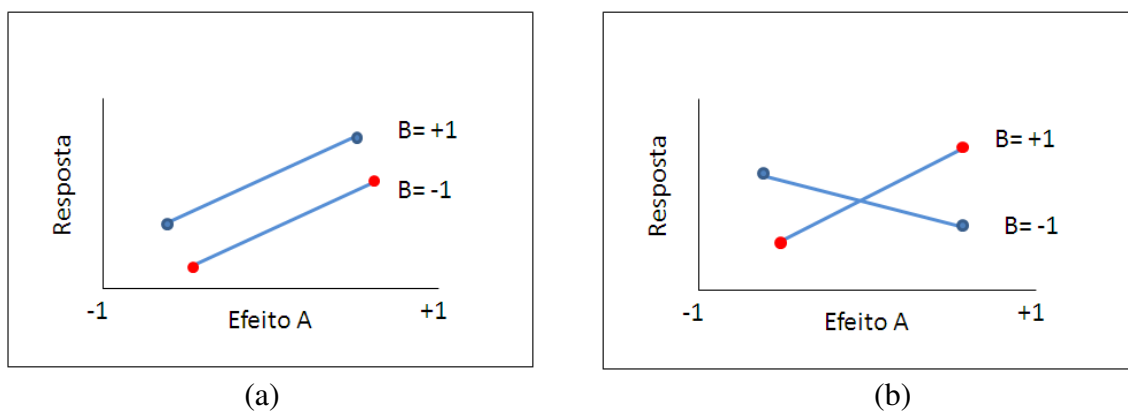


Figura 21: Gráficos de efeitos de interação, planejamento fatorial 2^k

Fonte: Adaptado de Galdamez (2002)

Considerando ainda que existem a níveis do fator A, b níveis do fator B e c níveis do fator C e assim sucessivamente, arranjados em um experimento fatorial, é possível arranjá-los de modo que se obtenha um modelo matemático (MONTGOMERY et al, 2008). Por exemplo, considerando o experimento com três fatores tem-se o seguinte modelo:

$$y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + \tau\beta_{ij} + \tau\gamma_{ik} + \beta\gamma_{jk} + \tau\beta\gamma_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} \quad (24)$$

Onde:

$i = 1, \dots, a$ representa os níveis do fator A

$j = 1, \dots, b$ representa os níveis do fator B

$k = 1, \dots, c$ representa os níveis do fator C

$l = 1, \dots, n$ representa as réplicas

μ é a média dos resultados

τ_i é o efeito principal do fator A

β_j é o efeito principal do fator B

γ_k é o efeito principal do fator C

$\tau\beta_{ij}$ é o efeito da interação entre os fatores AB

$\tau\gamma_{ik}$ é o efeito da interação entre os fatores AC

$\beta\gamma_{jk}$ é o efeito da interação entre os fatores BC

$\tau\beta\gamma_{ijk}$ é o efeito da interação entre os fatores ABC

ε_{ijkl} é o erro experimental

Ao utilizar um modelo matemático para a análise dos resultados o que se deseja é uma estimativa da resposta, quando variamos um ou mais fatores.

Do ponto de vista estritamente matemático, não se pode usar o modelo como uma equação que possa ser extrapolada ou mesmo interpolada, porque os valores das variáveis codificadas, (A, B e C no exemplo citado) estão restritos, pela própria definição, a +1 ou -1. Em muitas aplicações, no entanto, pode-se deixar de lado o rigor matemático, caso contrário, os modelos não teriam muita utilidade prática (BARROS NETO et al, 2001).

Para determinar exatamente os valores das respostas, seria necessário realizar um número infinito de experimentos, já que são valores populacionais, entretanto, é possível obter estimativas desses valores a partir de poucos experimentos (BARROS NETO et al, 2001).

O planejamento fatorial 2^k fornece o menor número de experimentos para os quais, os k fatores podem ser estudados em um planejamento fatorial completo. E porque existem somente dois níveis de cada fator, temos que supor que a resposta seja aproximadamente linear na faixa dos níveis dos fatores escolhidos (MONTGOMERY et al, 2008). A linearidade perfeita para o modelo é desnecessária e o sistema 2^k trabalhará bem mesmo quando a

suposição de linearidade for apenas aproximada. Entretanto, a utilização de pontos centrais (pontos localizados entre os níveis mínimo e máximo dos fatores), permitirão uma estimativa do erro a ser obtido (MONTGOMERY et al, 2008). A utilização desse método não repercute na estimativa dos efeitos de um planejamento 2^k (MONTGOMERY et al, 2008), mas permitirá verificar se há ou não falta de ajuste para um modelo linear, o que seria impossível se estivéssemos utilizando apenas dois níveis (BARROS NETO et al, 2001).

Na prática, pacotes computacionais são utilizados quase exclusivamente para a análise dos efeitos de fatores e obtenção do modelo matemático (MONTGOMERY et al, 2008).

Programas como o Minitab utilizam a análise de variância (ANOVA) que identifica diferenças nas médias populacionais, quando os fatores atuam simultaneamente sobre os elementos da população. É uma das maneiras formais de se determinar quais os efeitos são diferentes de zero e testar hipóteses sobre os efeitos principais e suas interações.

A maneira tradicional que os programas computacionais utilizam para a obtenção de um modelo matemático dos experimentos realizados, consiste em minimizar o comprimento global dos seguimentos verticais ilustrados na figura 22 em relação a uma reta. O objetivo é localizar a reta tal, que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima, razão pela qual o método é chamado de ajuste de mínimos quadrados, também conhecido como análise de regressão (BARROS NETO et al, 2001).

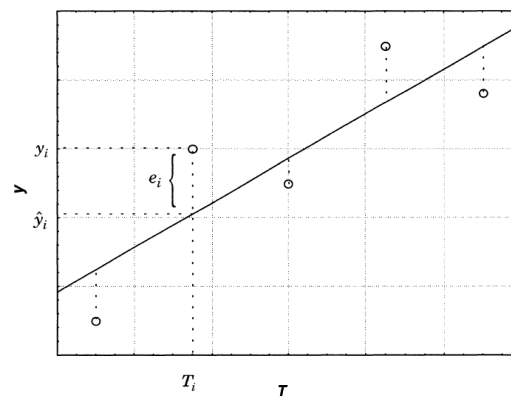


Figura 22: Resíduos deixados por um modelo linear. Um resíduo é uma diferença entre um valor observado e a sua estimativa de acordo com o modelo: $e_i = Y_i - \hat{Y}_i$.

Fonte: Barros Neto et al (2001)

Os conceitos e cálculos da Análise da variância para a verificação dos efeitos dos fatores e regressão linear para obtenção do modelo matemático são apresentados no livro de Montgomery e Runger (MONTGOMERY et al, 2008) e não serão abordados aqui. Este

trabalho utilizou o *software Minitab version 14* para elaboração das matrizes experimentais, determinação do modelo matemático e grau de significância dos fatores testados.

3 Procedimento Experimental

3.1 Considerações iniciais

Em um tratamento superficial, o número de variáveis a serem consideradas pode ser muito grande, se este processo for abordado desde seu início (incluindo etapas de limpeza e desoxidação), por isso esse trabalho dará foco apenas na última etapa de tratamento, ou seja, as etapas de desengraxe e desoxidação serão fixadas e comuns para três diferentes processos de passivação.

Os três processos de passivação testados foram; tratamento a base de complexos de F/Zr aplicado isoladamente e o mesmo tratamento complementado por dois outros: a base de silanos e SAM. Para cada um dos três diferentes processos, foi elaborado um planejamento fatorial de experimentos. A figura 23 ilustra como foram feitos os tratamentos, com as etapas de desengraxe e desoxidação fixas.

Os fatores e níveis em cada planejamento foram baseados principalmente nas recomendações de uso fornecidas pelo fabricante dos produtos químicos, pois a lista inicial de variáveis candidatas a serem incluídas no experimento é construída pela combinação de conhecimento e informação a cerca do processo (MONTGOMERY et al, 2008).

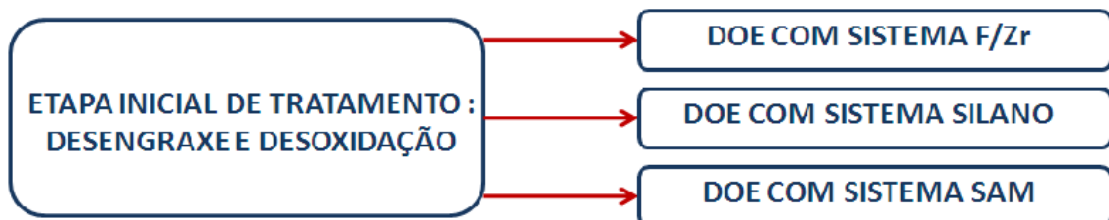


Figura 23: Esquema experimental com etapas de desengraxe e desoxidação fixas

Após realizar os três diferentes tratamentos, os corpos de prova foram pintados com verniz poliéster pó e submetidos ao *Cass Test*, para que se pudesse determinar quais são os fatores mais importantes e como cada tratamento influencia no comportamento da liga de alumínio fundida A413.1 frente a corrosão.

Ao submeter os corpos de prova ao *Cass Test*, três características poderiam ser consideradas como resposta para os planejamentos: aderência após submissão à atmosfera corrosiva, formação de bolhas e corrosão filiforme. Como a avaliação para testes de aderência e formação de bolhas de acordo com as normas DIN EN ISO 2409 e DIN EN ISO 4628-2

respectivamente, é bastante subjetiva e não fornecem respostas quantitativas (a avaliação de desempenho se baseia apenas em padrões gráficos, não fornecendo valores numéricos), optou-se por considerar como resposta dos planejamentos, o grau de corrosão filiforme e largura da zona de delaminação como resposta única para os planejamentos experimentais, em acordo com a norma DIN EN ISO 4628-8. Testes de aderência serão também realizados para avaliação da qualidade dos tratamentos, mas aqui não se pretende usá-los como variável resposta do planejamento de experimentos.

3.2 Preparação dos corpos de prova

Quando se utilizam peças inteiras para a realização de testes de corrosão, a superfície normalmente testada é da face externa da roda, porque essa é a parte da peça mais exposta à ambientes agressivos e porque apresenta maior possibilidade de sofrer danos na pintura. A face externa de rodas fundidas apresenta design complexo e alta espessura, por isso, seria difícil padronizar dimensões e posicionar corretamente na câmara de Cass Test, corpos de prova removidos dessa região da peça. Optou-se então por retirá-los dos aros das rodas. Os corpos de prova com dimensões aproximadas de 80x70x4 mm foram cortados de aros de rodas fundidas e usinadas conforme figura 24, e com composição química descrita na tabela 2 (página 21).

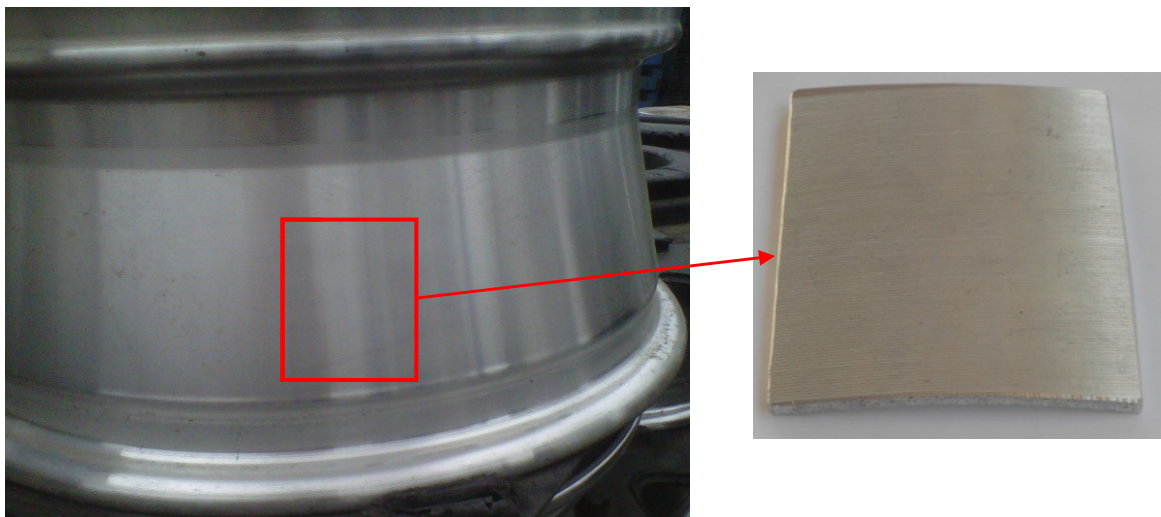


Figura 24: Recorte dos corpos de prova de aros de rodas fundidas. Corpo de prova 80x70x4mm

As dimensões foram escolhidas de modo que os corpos de prova fossem suficientemente grandes para facilitar os ensaios, mas apresentando pouca curvatura,

facilitando assim o correto apoio no raque confeccionado para o sustentar as peças dentro da câmara de *Cass Test*. As peças devem ser mantidas em um ângulo de 20 a 25° com a vertical, de acordo com a norma DIN EN ISO 9227.

Após o processo de usinagem, o aros das rodas apresentam uma superfície bastante rugosa, diferente da superfície da face externa da peça que é bastante lisa e não passa por qualquer tratamento ou operação após fundição antes de ser pintada. Por isso os corpos de prova foram lixados com lixas de carbeto de silício de granulação 80 e posteriormente com granulação 180, até que fosse removida toda a rugosidade do processo de usinagem, tornando sua superfície similar a da face da roda fundida. A presença de rugosidade pode interferir nos ensaios, auxiliando o processo de pré-tratamento; superfícies não uniformes podem conferir uma melhor ancoragem da tinta.

Após o lixamento as peças tiveram suas arestas limadas e arredondadas para que não apresentassem grande propagação de corrosão, o que pode também interferir na avaliação final dos tratamentos realizados. A figura 25 (a) apresenta a superfície de um corpo de prova antes do lixamento e a figura 25 (b) após o lixamento.

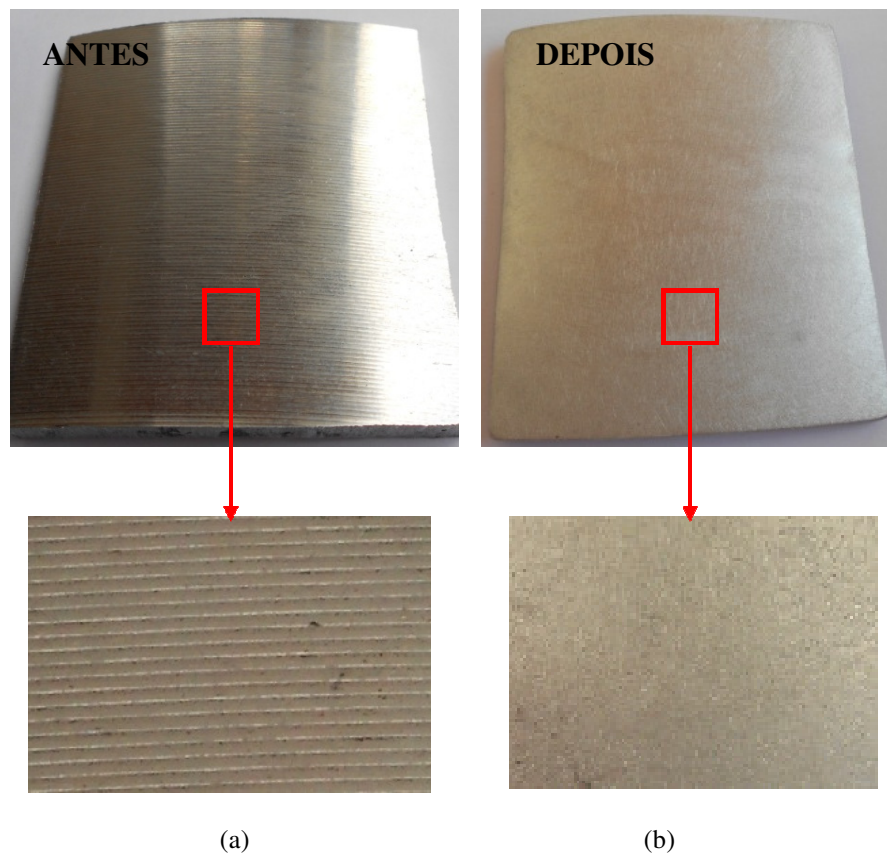


Figura 25: (a) corpos de prova antes da preparação por lixamento e (b) corpos de prova após preparação por lixamento

3.3 Tratamento de superfície

3.3.1 Etapas de desengraxe e desoxidação fixas

Após a preparação da superfície todos os corpos de prova foram desengraxados, por imersão, em uma solução do desengraxante alcalino Oakite Aluminum Cleaner NSS® com concentração média dentro da faixa recomendada pelo fabricante 3 % por volume, temperatura 55°C (recomendação 2 a 4 % / 50 a 60 °C), durante 5 minutos e em seguida enxaguadas com água deionizada. Após o desengraxe, as peças foram submetidas à decapagem com solução ácida de Gardobond H 7140/4® 5 % por volume, à temperatura ambiente (recomendação 4 a 6%/ 20 a 50°C), durante 1 minuto e novamente enxaguadas com água deionizada.

A escolha do tempo em ambos o processos (desengraxe e decapagem) se baseou nos tempos utilizados na prática em linhas de tratamento de rodas, uma vez que o fabricante não especifica tempos de trabalho para os produtos nos boletins técnicos.

As etapas seguintes consistiram em testar as três formulações comerciais de produtos alternativos ao Cr^{6+} , utilizando-se um Planejamento Experimental 2^k .

Após a definição e fixação dos parâmetros no estágio inicial do tratamento pôde-se então elaborar a matriz experimental para cada um dos sistemas de passivação. Essas matrizes são compostas pelos fatores de controle, pelos níveis dos fatores e o tratamento do experimento.

3.3.2 Matriz experimental para o tratamento de nanotecnologia a base de complexos de flúor/ zircônio

Produto comercial a ser testado: Gardolene® 6800/6 (especificação química não disponibilizada). O fluxograma de tratamento pode ser observado na figura 26.

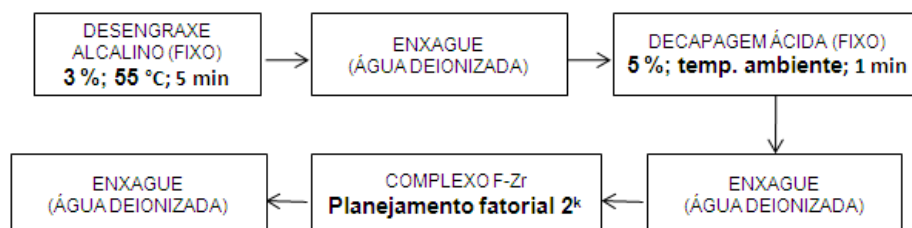


Figura 26: Fluxograma para o tratamento com complexos a base de F/ Zr

O fabricante recomenda o controle de três parâmetros para uso do passivador (complexo F-Zr):

- Concentração: 0,5 a 1,5% em volume;
- Temperatura: 20 até 40°C;
- Tempo: 30 a 60 segundos.

A escolha dos fatores e níveis para elaboração da matriz experimental se baseou nos três parâmetros de controle previamente estabelecidos pelo fabricante do produto.

Temperatura: uma vez que o material não necessita de aquecimento, podendo operar a temperatura ambiente, optou-se por excluir este item da análise, fixando a temperatura em 25°C para todas as corridas.

Concentração: a escolha de 0,5 % em volume para o nível inferior, que é concentração mínima recomendada pelo fabricante, se fundamenta em razões econômicas, pois se considerarmos produções em grande escala e grandes tanques de tratamento é melhor que se mantenham as concentrações tão baixas quanto possível. 1,5 % em volume é a concentração máxima recomendada, acredita-se que a escolha dessa concentração como limite superior possa fornecer informações suficientes a respeito desse fator em uma análise inicial.

Tempo: a escolha de 60 segundos para nível superior do fator tempo se baseia nos tempos de reação recomendados para as etapas iniciais de desengraxe (5 min.) e desoxidação (1 min.), pois se considerarmos que o material na prática será utilizado em linha de produção e que a passivação é um processo dependente desses dois tratamentos iniciais, pode-se concluir que, a princípio, não seria possível uma diminuição do tempo isoladamente nesse estágio. A escolha do nível inferior de tempo em 30 segundos, se baseia apenas no fato de analisar o comportamento desse fator no estudo, podendo também, por exemplo, responder ao seguinte questionamento em segunda análise: no futuro, se fossem melhorados os tempos dos processos prévios de desengraxe e desoxidação seria possível aumentar a velocidade de produção sem que a qualidade de proteção seja afetada? Para responder a uma pergunta como esta é preciso considerar que o aumento de velocidade da linha de produção acarreta em um menor tempo de reação de todos os produtos.

A matriz foi elaborada com três réplicas, considerando um bloco diferente para cada uma delas, assim quaisquer efeitos produzidos pelas diferentes condições experimentais que sejam considerados significantes do ponto de vista prático serão percebidos. A blocagem por réplicas possibilitará verificar se os experimentos foram realizados em condições homogêneas. Os ensaios foram também feitos em duplicata, ou seja, foram utilizados dois corpos de prova em cada ensaio.

Foram incluídos também dois *Center Points* em cada réplica, afim de verificar a qualidade do modelo a ser obtido.

Com base em toda argumentação acima descrita, elaborou-se um planejamento fatorial 2^k , com $k=2$, resumidos na matriz experimental; tabela 5:

Tabela 5: Matriz experimental 2^2 para o sistema de nanotecnologia a base de complexos de flúor/ zircônio

Ordem padrão	Ordem da Corrida	Blocos	Tempo (s)	Concent. (% vol.)
4	1	1	60	1,5
1	2	1	30	0,5
3	3	1	30	1,5
6	4	1	45	1,0
5	5	1	45	1,0
2	6	1	60	0,5
12	7	2	45	1,0
10	8	2	60	1,5
11	9	2	45	1,0
7	10	2	30	0,5
9	11	2	30	1,5
8	12	2	60	0,5
16	13	3	60	1,5
14	14	3	60	0,5
18	15	3	45	1,0
13	16	3	30	0,5
17	17	3	45	1,0
15	18	3	30	1,5

3.3.3 Matriz experimental para o tratamento a base de silanos

O tratamento com o sistema a base de silanos sugerido pelo fornecedor dos produtos químicos é complementar ao sistema flúor/ zircônio, ou seja, o uso do material a base de silanos se dá em duas etapas: primeira etapa tratamento com complexo flúor/ zircônio e segunda, tratamento com silanos, isto porque silanos se adsorvem mais facilmente sobre filmes de óxido. O esquema de tratamento pode ser observado na figura 27.

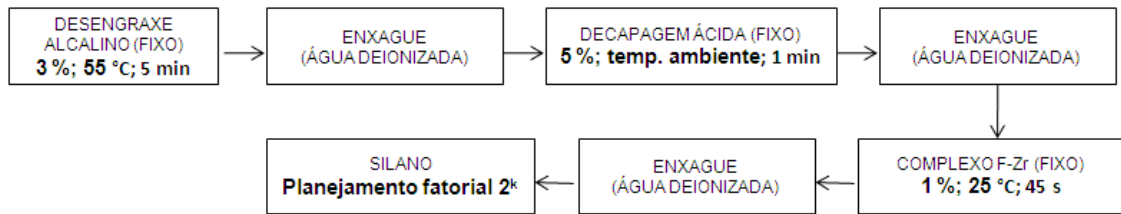


Figura 27: Fluxograma para o tratamento a base de silano

Na primeira etapa o produto utilizado é o Gardolene ® 6800/6. Para concentração e tempo foram escolhidos os valores médios dentro da faixa recomendada pelo fabricante:

- Concentração: 1,0 % em volume;
- Temperatura: 25 °C;
- Tempo: 45 segundos.

Na segunda etapa o produto comercial a ser testado é o Gardolene D® 6870 (especificação química não informada). As recomendações do fabricante seguem abaixo:

- Concentração: 0,5 a 2 % em volume;
- Temperatura: 20 a 40 °C;
- Tempo: 30 a 90 segundos.

A escolha dos fatores e níveis, o uso das técnicas de replicação, blocagem e uso de *Center points* segue a mesma lógica já discutida anteriormente no planejamento Fatorial com complexo F/ Zr. Níveis mínimo e máximo para o fator concentração são 0,5 e 2%, respectivamente e níveis mínimo e máximo para o fator tempo são 30 e 60 segundos respectivamente. Segue então a matriz experimental para o sistema a base de silanos na tabela 6.

Tabela 6: Matriz experimental 2² para o sistema a base de silanos

Ordem padrão	Ordem da Corrida	Blocos	Tempo (s)	Concent. (% vol.)
4	1	1	60	2,0
1	2	1	30	0,5
3	3	1	30	2,0
6	4	1	45	1,3
5	5	1	45	1,3
2	6	1	60	0,5
12	7	2	45	1,3
10	8	2	60	2,0
11	9	2	45	1,3
7	10	2	30	0,5
9	11	2	30	2,0
8	12	2	60	0,5
16	13	3	60	2,0
14	14	3	60	0,5
18	15	3	45	1,3
13	16	3	30	0,5
17	17	3	45	1,3
15	18	3	30	2,0

3.3.4 Matriz experimental para o tratamento a base de SAM

A aplicação de SAM também é complementar ao sistema flúor/ zircônio, conforme esquema da figura 28.

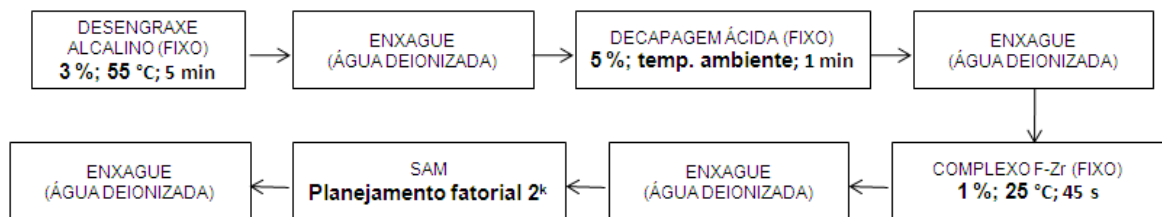


Figura 28: Fluxograma para o tratamento com SAM

A primeira etapa é idêntica ao tratamento com silano. Produto utilizado Gardolene® 6800/6 e parâmetros de controle em seus valores médios dentro da faixa de recomendação:

- Concentração: 1,0 % em volume;
- Temperatura: 25 °C;
- Tempo: 45 segundos.

Na segunda etapa o produto a ser testado é o Gardobond X 4661® (Alcanodifosfanato) que, segundo o fabricante, deve ser aplicado como segue abaixo:

- Concentração mínima: 250 ppm
- Temperatura: 45 a 65°C
- Tempo: 3 segundos a 10 minutos

Concentração: na literatura foram encontrados diversos trabalhos que utilizaram o SAM do mesmo fabricante (alcanodifosfanato). Todos os trabalhos encontrados consideraram a concentração micelar crítica (mínimo valor de concentração necessária para formar micelas) como a concentração ideal para o tratamento. No caso deste material a CMC é 90 ppm. A justificativa para escolha dessa concentração para o nível mínimo do fator concentração é que teoricamente nenhum benefício extra será evidenciado quando se ultrapassa a concentração micelar crítica. O nível máximo é a concentração mínima recomendada pelo fabricante.

Os tempos de aplicação encontrados na literatura variam de 5 min a 3 horas de imersão. Tempos de processo muito altos são impraticáveis ao se considerar a fabricação de peças com alto volume de produção, por isso, neste trabalho, 3 horas será automaticamente descartado.

Alguns trabalhos concluíram inclusive que o SAM pode não ser eficiente para o tratamento de algumas ligas de alumínio. Tal conclusão pode ter sido induzida pelo ataque da própria solução de SAM que é ácida, provocado por tempos elevados de imersão. Por isso aqui foram adotados tempos que estão dentro da faixa recomendada pelo fabricante, mas também bastante distantes entre si, como o objetivo de verificar se o excesso de exposição é também prejudicial para a liga utilizada.

Temperatura: o SAM é o único material testado nesse trabalho que necessita de aquecimento, entretanto devido a dificuldade para resfriamento da solução optou-se por retirar esse fator do planejamento em um primeiro estudo, mantendo a temperatura fixa em 50 °C (valor nominal recomendado).

Elaborou-se então um planejamento fatorial 2^k , com $k=2$, resumidos na matriz experimental; tabela 7.

Tabela 7: Matriz experimental 2² para o sistema SAM

Ordem padrão	Ordem da Corrida	Blocos	Tempo (s)	Concent. (ppm)
4	1	1	600	250
1	2	1	60	90
3	3	1	60	250
6	4	1	330	170
5	5	1	330	170
2	6	1	600	90
12	7	2	330	170
10	8	2	600	250
11	9	2	330	170
7	10	2	60	90
9	11	2	60	250
8	12	2	600	90
16	13	3	600	250
14	14	3	600	90
18	15	3	330	170
13	16	3	60	90
17	17	3	330	170
15	18	3	60	250

3.4 Pintura dos corpos de prova

Após realizar os três diferentes tratamentos, as peças foram pintadas utilizando-se pistola eletrostática Wagner modelo PEM- C4 e verniz poliéster JZ 010B, fabricante Akzo Nobel.

Em seguida os corpos de prova foram curados em estufa. Para correta cura de qualquer tipo de tinta é necessário seguir as recomendações de tempo e temperatura fornecidas pelo fabricante. Não deve haver falta ou excesso de exposição para que haja uma correta polimerização do filme.

Para a polimerização do verniz poliéster utilizado, o fabricante recomenda que seja obedecida a janela de cura da figura 29. Qualquer valor (temperatura x tempo) que esteja dentro do intervalo fechado pode ser considerado correto.

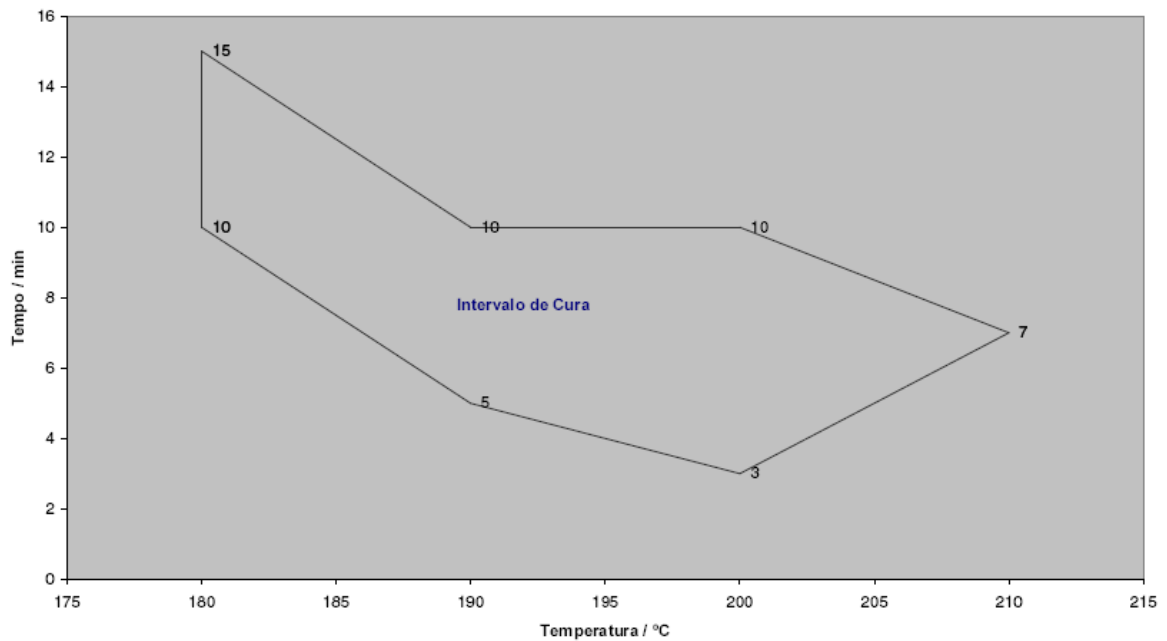


Figura 29: Especificação de cura para o verniz pó

As leituras devem ser feitas através de medições na peça, pois a relação temperatura x tempo depende da massa do material pintado. Para este tipo de medição utiliza-se um termógrafo adaptado com sensores que podem ser fixados a qualquer peça que se deseja pintar.

O equipamento utilizado para a medição nos corpos de prova foi um termógrafo do fabricante Datapaq modelo EasyTrack2 ET6061A. Um sensor do equipamento foi preso a um dos corpos de prova com fita kapton (utilizada para suportar altas temperaturas) como indicado na figura 30.

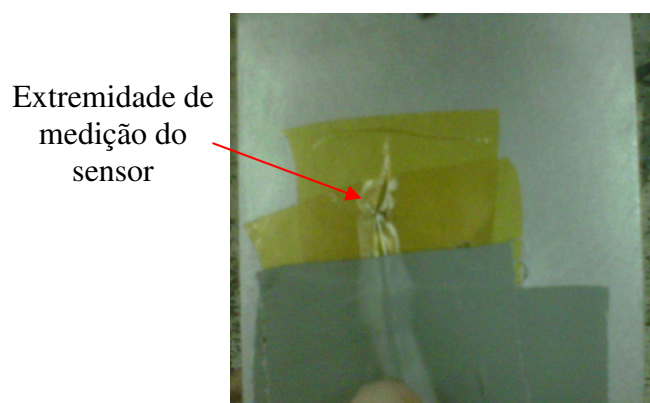


Figura 30: Sensor do termógrafo preso ao corpo de prova

A relação temperatura x tempo obtida se encontra dentro das especificações do fabricante do verniz pó, ou seja, dentro do intervalo fechado indicado pela figura 29. As temperaturas lidas no corpo de prova foram cerca de 7 minutos a 190 °C e 6 minutos a 200 °C como se observa no gráfico da figura 31, obtido pelo *Datapaq Easy Track Software* (programa que faz as leituras de temperatura e tempo obtidos pelo termógrafo). Todas as peças foram pintadas e curadas em um mesmo instante para diminuição de ruído nesta etapa do processo.

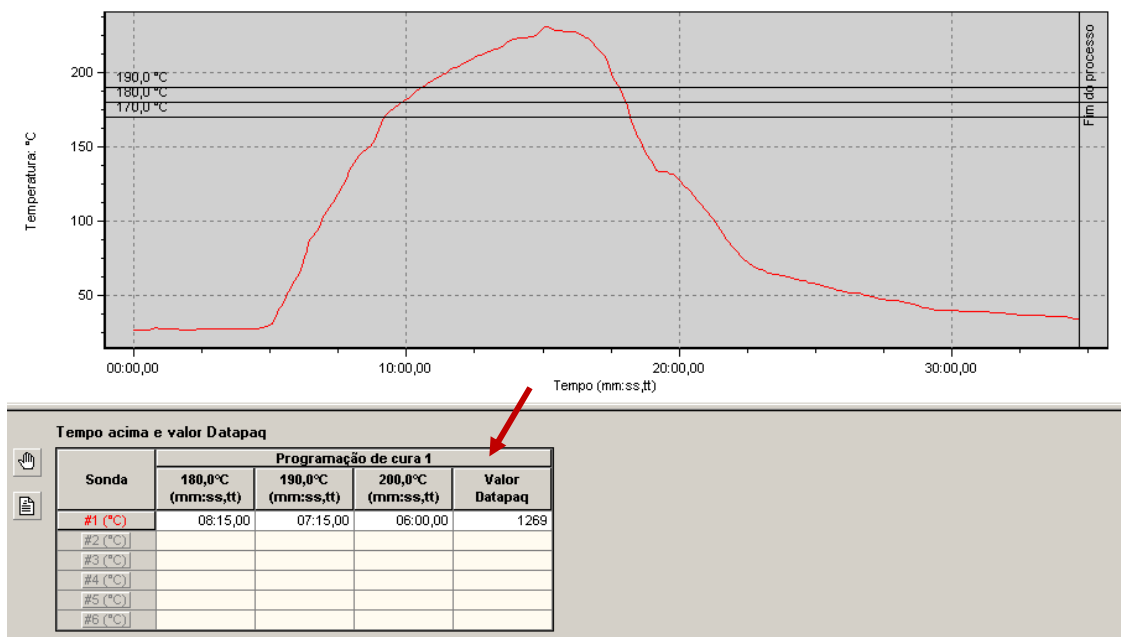


Figura 31: Termografagem da estufa de cura

3.5 Ensaio acelerado de corrosão

Os corpos de prova pintados tiveram suas superfícies riscadas até a exposição do alumínio nu, conforme indicado pela figura 32, que representa o corte da seção transversal da peça tratada quimicamente, pintada e posteriormente riscada. A figura 33 mostra um corpo de prova riscado após aplicação do verniz antes da submissão a câmara de *Cass test*. Comprimento e largura do traço, 70x1mm.

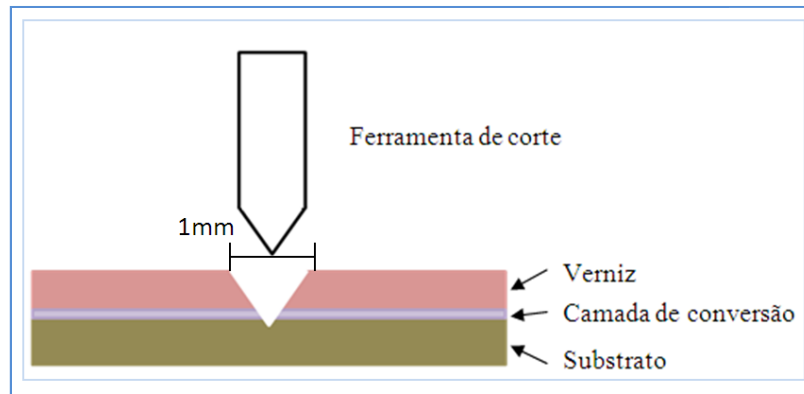


Figura 32: Corte da seção transversal do risco para a exposição do alumínio



Figura 33: Corpo de prova envernizado e riscado para exposição do alumínio

Após riscados, os corpos de prova foram expostos ao *Cass test* conforme a norma DIN EN ISO 9227 (*copper accelerated acid salt spray*) em câmara climática, fabricante Equilan série CASS-ASS.

As peças foram expostas a essa atmosfera por 480h com ângulo de 25° com a vertical, como pode ser observado na figura 34. Todas as peças foram colocadas e retiradas ao mesmo tempo da câmara de ensaio.



Figura 34: Posicionamento das peças na câmara de Cass Test

3.6 Avaliação da superfície dos corpos de prova: aderência, bolhas e corrosão filiforme

3.6.1 Aderência

Realização de teste de aderência do verniz em todas as peças após a submissão ao *Cass Test* conforme norma DIN EN ISO 2409

3.6.2 Formação de bolhas

Avaliação da formação de bolhas em todas as peças após a submissão ao *Cass Test* conforme norma DIN EN ISO 4628-2

3.6.3 Corrosão filiforme

O grau de delaminação das peças foi avaliado segundo a norma DIN EN ISO 4628-8. O grau de delaminação é a resposta para o DOE e é calculado segundo a fórmula:

$$d = (d_1 - w) / 2 \quad (3.1)$$

Onde;

d - é o grau de delaminação em milímetros

d_1 - largura média da zona de delaminação em milímetros

w - largura do traço original em milímetros

Utilizando-se um paquímetro digital, foram realizadas 30 medições, igualmente espaçadas, ao longo do traço, afim de se obter o grau de delaminação médio para cada corpo de prova, conforme esquematizado na figura 35. Foram desprezadas as delaminações 5 mm em cada extremidade do traço.

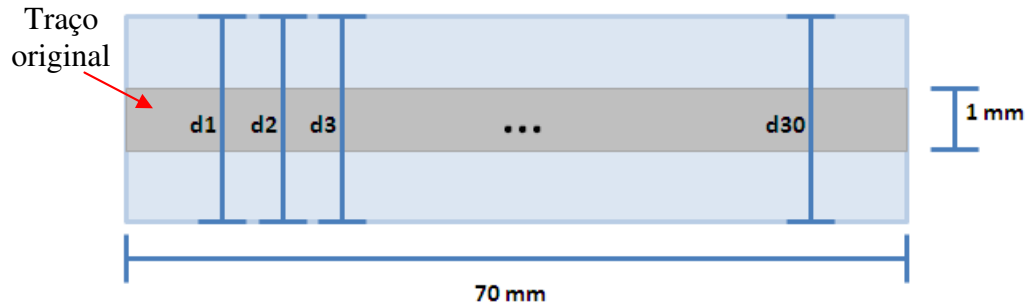


Figura 35: Esquema para medição dos corpos de prova

4 Resultados e discussão

4.1 Aderência

A aderência do verniz foi testada em todas as peças após a submissão ao *Cass Test* conforme norma DIN EN ISO 2409. Nenhum corpo de prova apresentou qualquer nível de deslocamento, recebendo portanto, classificação 0 (zero) conforme tabela encontrada na mesma norma. Zero, é a melhor classificação possível e isto é indicativo de um bom desempenho dos três tipos de tratamentos testados.

4.2 Formação de bolhas

Avaliando-se as peças sob o ponto de vista da norma DIN EN ISO 4628-2, nota-se que algumas apresentaram formação de bolhas e pites. Observa-se porém, que a formação de bolhas não está relacionada com nenhum tratamento específico ou nenhuma corrida específica. A formação de bolhas se mostrou completamente aleatória.

Este problema pode estar relacionado com o escape de gases como H_2 que se desprendem do interior para a superfície da peça, quando estas são aquecidas durante o processo de cura do verniz pó. O gás perfura o verniz durante o processo de fusão do pó durante a formação do filme polimérico, deixando exposto o alumínio desprotegido.

Em alguns casos algumas bolhas puderam ser vistas logo após a pintura do verniz (antes da exposição à atmosfera corrosiva. A figura 36 é uma foto ampliada de um dos corpos de prova após a pintura do verniz com indicação das bolhas visíveis a olho nu. Área destacada apresentando 30x25mm.

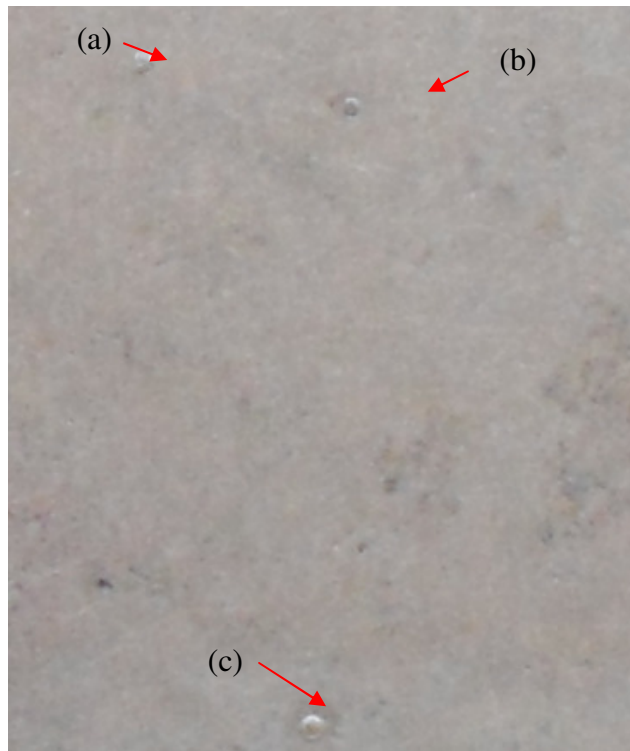


Figura 36: Formação de bolhas no verniz antes da exposição ao *Cass Test*. Bolhas a,b e c são visíveis a olho nu)

Por meio da figura 37 verifica-se a formação de bolhas após a submissão ao *Cass Test*, mais especificamente o corpo de prova tratado com o sistema a base de SAM, corrida 18. Os corpos de prova representam a mesma corrida (ambos tratados ao mesmo tempo, ou seja, uma repetição). A peça da direita apresenta uma formação de bolhas muito maior.



Figura 37: Formação de bolhas no verniz após a exposição ao *Cass Test*

4.3 Corrosão filiforme

Segundo os padrões gráficos fornecidos pela norma DIN EN ISO 4628-8, os corpos de prova tratados com complexos a base de F/ Zr, sistema a base de silanos, e SAM (em todas as corridas ensaiadas; indicadas nas matrizes experimentais do capítulo 3) apresentaram um nível de delaminação do verniz classificados como muito leve ou leve. Isso indica que todos os tratamentos foram eficazes para a proteção contra a corrosão para a liga da série A413.

A seguir apresenta-se a avaliação para os três diferentes tratamentos e suas respectivas análises segundo o planejamento de experimentos descritos na seção 3.

4.3.1 Tratamento de nanotecnologia a base de complexos de flúor/zircônio

A Tabela 8 apresenta a largura média da zona de delaminação ao longo do traço (em milímetros), bem como o grau de delaminação (d) para cada corrida. Apesar da sequência dos ensaios apresentados estar em ordem padrão é importante ressaltar que os ensaios foram realizados aleatoriamente conforme indicado pelas matrizes experimentais no capítulo 3.

Tabela 8: Tabela de experimentos e resposta para o processo de nanotecnologia a base de complexos de flúor/ zircônio

Ensaio	Blocos	Tempo (s)	Concent. (% vol.)	Cps- 1 (mm)	Cps- 2 (mm)	Média (mm)	d (mm)
1	1	30	0,5	1,80	1,70	1,75	0,37
2		60	0,5	2,07	1,90	1,99	0,49
3		30	1,5	1,68	1,77	1,73	0,36
4		60	1,5	2,20	2,31	2,25	0,63
5		45	1,0	1,76	1,74	1,75	0,38
6		45	1,0	1,72	1,90	1,81	0,40
7	2	30	0,5	1,75	1,64	1,69	0,35
8		60	0,5	2,08	1,93	2,01	0,50
9		30	1,5	1,47	1,58	1,53	0,26
10		60	1,5	2,03	2,17	2,10	0,55
11		45	1,0	1,90	1,90	1,90	0,45
12		45	1,0	1,71	1,84	1,78	0,39
13	3	30	0,5	1,65	1,72	1,69	0,34
14		60	0,5	1,88	1,76	1,82	0,41
15		30	1,5	1,85	1,72	1,79	0,39
16		60	1,5	2,28	2,23	2,25	0,63
17		45	1,0	1,74	1,78	1,76	0,38
18		45	1,0	1,86	1,82	1,84	0,42

Os valores Cps- 1 e Cps- 2 representam a largura da zona de delaminação para as repetições um e dois, respectivamente. Os valores d representam o grau de delaminação médio para cada corrida.

Quando os resultados são observados, pode-se facilmente perceber que os maiores graus de delaminação ocorrem quando os fatores tempo e concentração estão em seu nível máximo (ensaios 4; 10; 16) e ainda, que menores graus são observados quando ambos os fatores se encontram em seu nível mínimo (ensaios 1; 7; 13). Mesmo antes dos resultados serem analisados estatisticamente já é possível inferir que o aumento do nível de ambos os fatores aumenta o grau de delaminação.

Ao realizar uma análise estatística das respostas dos ensaios, pode-se a princípio utilizar a Tabela 9, (estimativa dos efeitos, coeficientes para o modelo de regressão e análise da variância) obtida por meio do *software* Minitab que demonstra com 95% de confiança os fatores que influenciam o processo. A tabela traz um resumo dos efeitos dos fatores principais e da interação de segunda ordem entre os fatores.

Considerando suas grandezas em módulo, nota-se que o efeito do fator tempo é maior (0,1900), seguido por sua interação com a concentração (0,07667).

Ao abordar os valores de P, que quando menores que o nível de significância de 5% rejeitam a hipótese nula de efeito = 0, pode-se concluir novamente que o fator tempo possui o maior efeito, seguido pelo efeito da interação entre os dois fatores, pois quanto menor o valor de P menores as chances de erro ao se rejeitar a hipótese nula.

Os valores de P ainda nos permitem extrair mais três importantes conclusões. A primeira é que o modelo de regressão possui uma constante significativa, a segunda que os blocos não possuem efeito significativo, ou seja, não há diferença significativa para as réplicas dos ensaios e por fim, que entre os níveis escolhidos o modelo de regressão pode ser considerado de primeira ordem (linear), pois o valor de P para a curvatura é maior que 0,05.

Tabela 9: Coeficientes de regressão e ANOVA para o grau de delaminação sistema F/ Zr

Termo	Efeito	Coeficiente	SE Coef	T	P	
Constante		0,4400	0,01267	34,73	0,000	
Bloco 1		0,1056	0,01463	0,72	0,486	
Bloco 2		-0,01111	0,01463	-0,76	0,464	
Tempo	0,1900	0,0950	0,01267	7,50	0,000	
Concent.	0,0600	0,0300	0,01267	2,37	0,037	
Tempo* Concent.	0,07667	0,0383	0,01267	3,03	0,012	
Center Point		-0,03667	0,02194	-1,67	0,123	
S = 0,0438892 R-Sq = 87,14% R-Sq(adj) = 80,12%						
Fonte	GL	Seq SS	Aj SS	Aj MS	F	P
Blocos	2	0,001411	0,001411	0,0007056	0,37	0,701
Efeitos Principais	2	0,119100	0,119100	0,059550	30,91	0,000
Interações	1	0,017633	0,017633	0,017633	9,15	0,012
Curvatura	1	0,005378	0,005378	0,005378	2,79	0,123
Erro residual	11	0,021189	0,02118	0,001926		
Erro puro	3	0,002800	0,002800	0,000933		
Total	17	0,164711				

Outra maneira de se analisar quais fatores são responsáveis por efeitos significativos é analisar o gráfico de Pareto para efeitos padronizados da figura 38. O gráfico permite tanto a visualização da magnitude quanto da importância dos efeitos. Este gráfico exibe o valor absoluto dos efeitos e estabelece uma linha de referência, denominada de linha de Lenth. Qualquer fator que cruza a linha de referência é potencialmente significativo. Por meio do gráfico torna-se ainda mais fácil visualizar que ambos os fatores e sua interação são significativos e que nos níveis estudados o fator tempo é o de maior relevância.

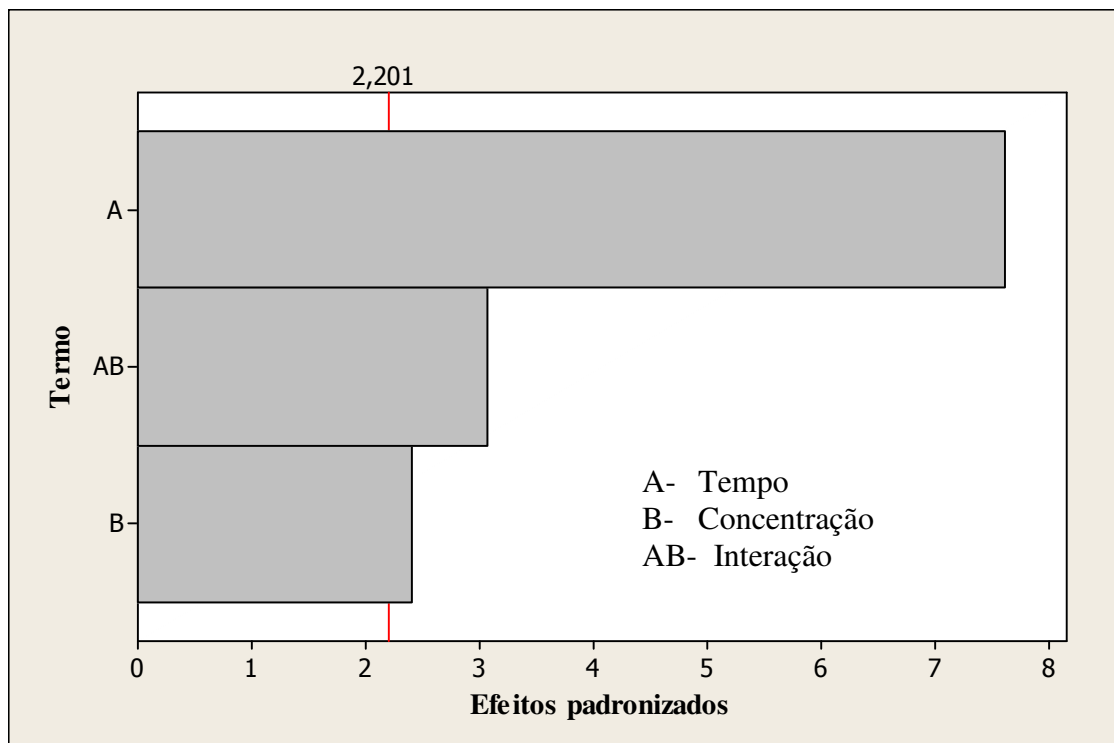


Figura 38: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para sistema F/ Zr

Considerando-se os fatores significativos e extraindo os coeficientes da tabela 9 é possível descrever um modelo para o sistema, com coeficiente de determinação ajustado de 80,12 %:

$$\text{Grau de delaminação} = 0,4400 + 0,0950T + 0,0300C + 0,0383 C * T \quad (25)$$

Onde:

C= concentração

T= tempo

A qualidade dos resultados pode ser também analisada pela interpretação do comportamento dos resíduos, ou seja, do comportamento da diferença entre os valores observados e os valores ajustados no modelo. O comportamento gráfico dos resíduos fornece informações acerca ajuste do modelo adotado.

A figura 39 trás o gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Observa-se que os valores ajustados dos resíduos não se desviam seriamente da normalidade, ou seja, não se desviam excessivamente da linha desenhada, indicando que nenhuma observação se diferencia demasiadamente das demais. O segundo gráfico, figura 40, é o de resíduos x valores ajustados onde se observa que os pontos estão distribuídos de maneira ideal, ou seja, distribuídos aleatoriamente. Um comportamento não aleatório indicaria desigualdade de variância entre as observações o que seria um indício de inadequação do modelo adotado.

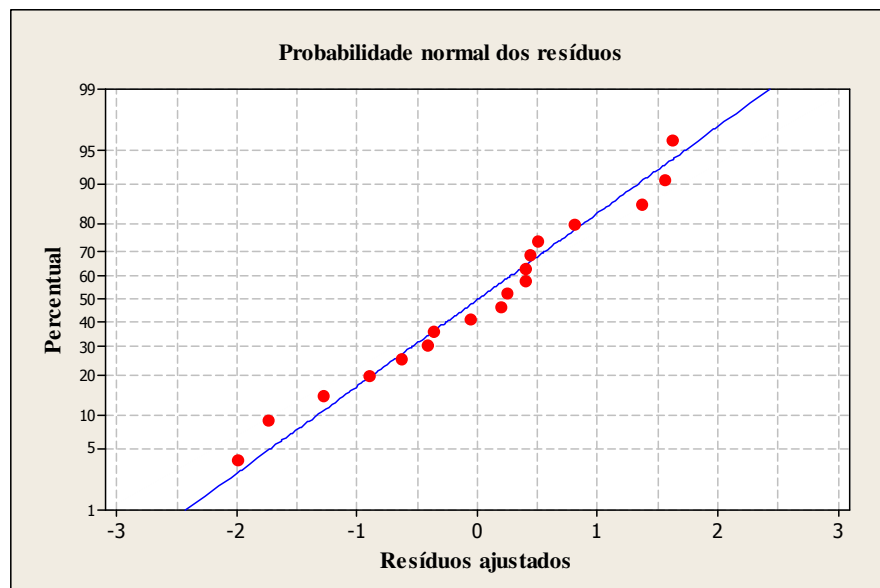


Figura 39: Probabilidade normal dos resíduos para sistema F/ Zr

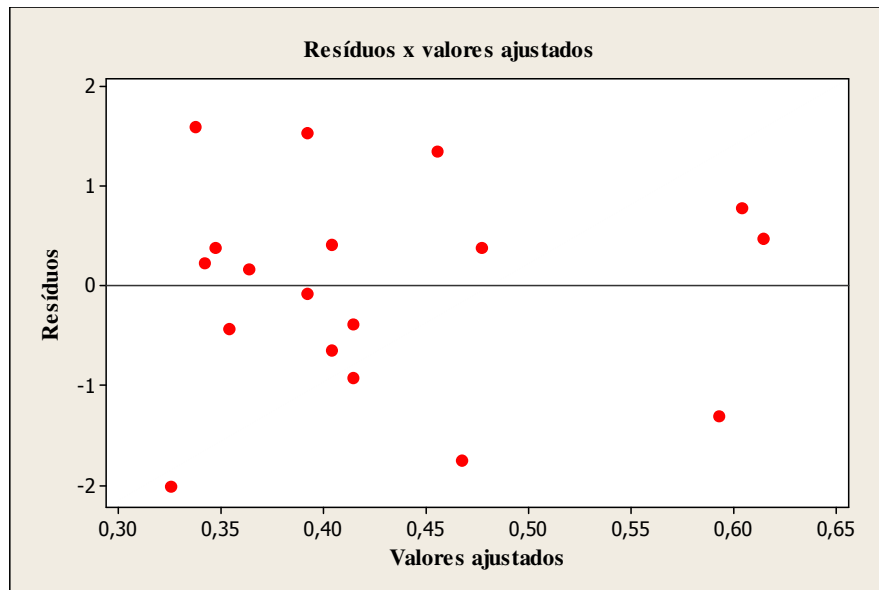


Figura 40: Resíduos x valores ajustados para sistema F/ Zr

A figura 41 ilustra como o grau de delaminação, varia com a mudança dos níveis dos fatores tempo e concentração. A maior inclinação da reta para o fator tempo é outro indício de seu maior nível de significância. Observa-se ainda, que quando o nível deste fator é ajustado para o máximo ocorre também um aumento do grau de delaminação, sugerindo que este fator deva ser preferencialmente ajustado ao redor do nível mínimo escolhido.

Apesar da menor inclinação da reta concentração, este também se revelou um fator de significativo para o processo. A reta ascendente, indica novamente que como no caso do tempo, este fator deve ser ajustado para o trabalho ao redor do seu nível mínimo, ou seja, quanto maior a concentração mais altos os graus de delaminação.

Uma maior exposição ao banho que é ácido poderia ser uma explicação para a influência negativa no acréscimo do fator tempo.

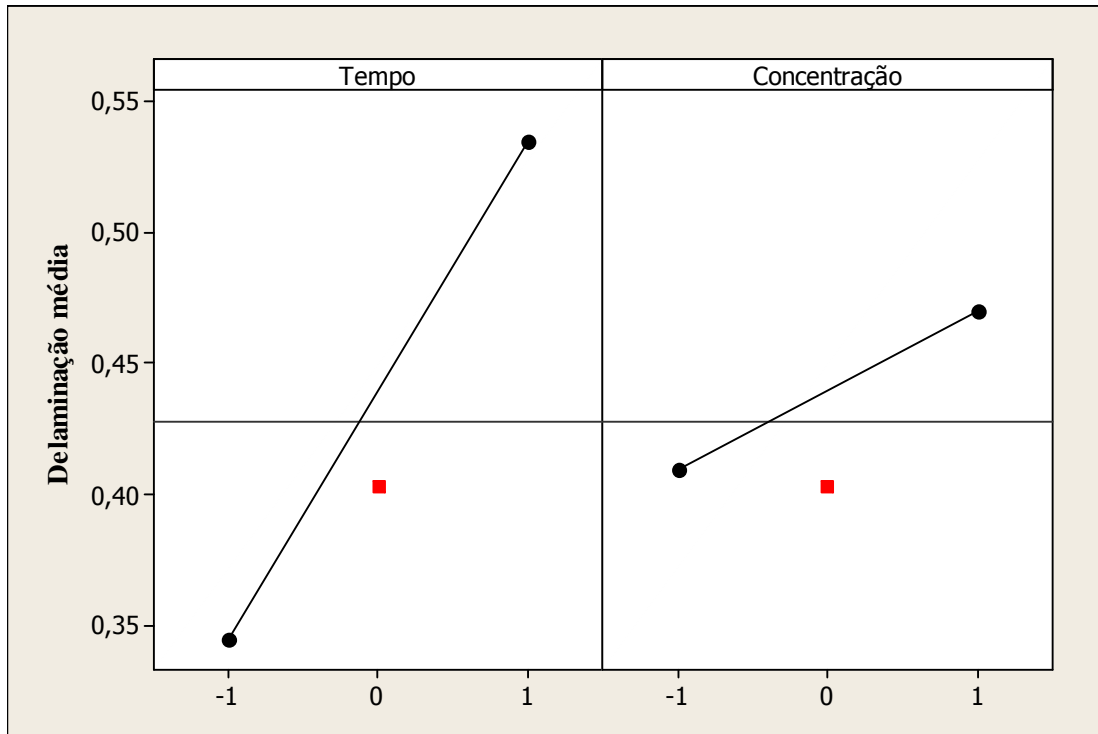


Figura 41: Gráfico de efeitos principais para a média do grau de delaminação para sistema F/ Zr

A figura 42, gráfico de interação entre os fatores, indica que concentração e tempo interagem entre si, pois as retas não são paralelas. Ao se alterar os níveis de tempo, a diferença na resposta é maior quando o fator concentração está ajustado em seu nível máximo. O gráfico também ilustra com clareza, e reforça as observações anteriores, que as mais elevadas médias de grau de delaminação são observadas quando ambos os fatores estão ajustados em seus níveis máximos.

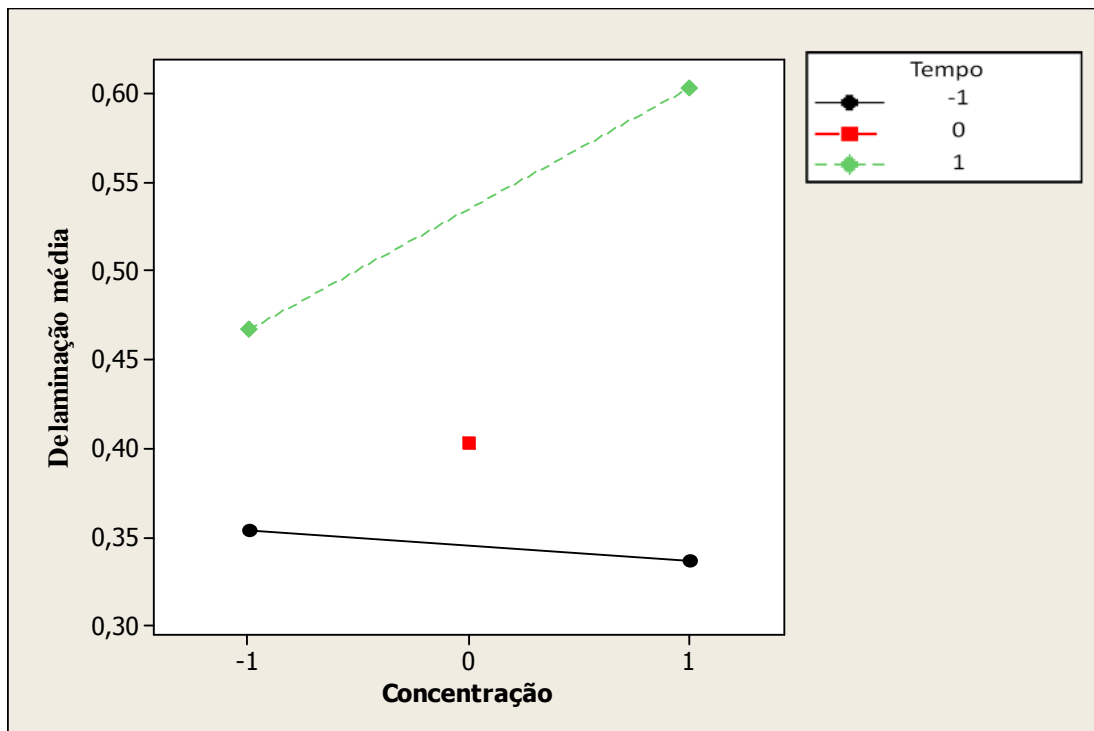
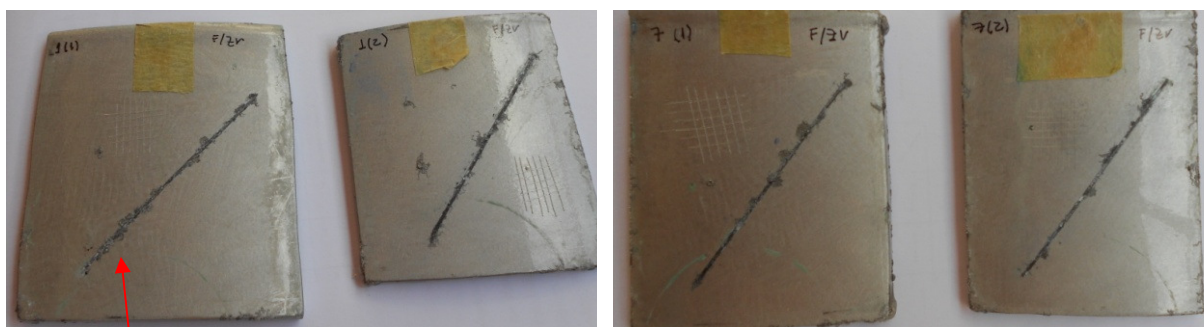


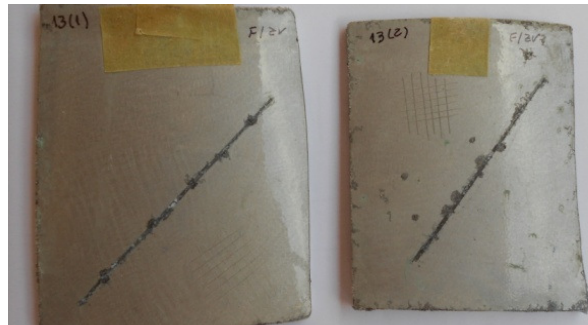
Figura 42: Gráfico de interação entre fatores para sistema F/ Zr

As figuras 43 a, b e c se referem aos corpos de prova submetidos aos tratamentos 1, 7 e 13, respectivamente. Essas são as réplicas onde se obteve os melhores resultados, ou seja, quando ambos os fatores foram mantidos nos níveis mínimos selecionados.

As fotos mostram os corpos de prova após submissão a 480h em *Cass test*. Os defeitos laterais ao longo do risco representam a delaminação do verniz após submissão ao teste.



Risco após
exposição ao
Cass Test



(c)

Figura 43: Corpos de prova para os ensaios 1, 7 e 13 para sistema F/ Zr

4.3.2 Tratamentos superficiais a base de silanos

A Tabela 10 apresenta a largura média da zona de delaminação ao longo do traço (em milímetros), e o grau de delaminação em cada corrida para o sistema a base de silanos.

Tabela 10: Tabela de experimentos e resposta para o sistema a base de silanos

Ensaio	Blocos	Tempo (s)	Concent. (% vol.)	Cps -1 (mm)	Cps -2 (mm)	Média (mm)	d (mm)
1	1	30	0,5	2,09	1,99	2,04	0,52
2		60	0,5	2,04	2,02	2,03	0,52
3		30	2,0	1,92	1,34	1,63	0,31
4		60	2,0	1,54	1,52	1,53	0,27
5		45	1,3	1,78	1,91	1,85	0,42
6		45	1,3	1,71	1,86	1,79	0,39
7	2	30	0,5	2,21	2,32	2,27	0,63
8		60	0,5	2,03	2,15	2,09	0,54
9		30	2,0	1,74	1,65	1,69	0,35
10		60	2,0	1,25	1,53	1,39	0,20
11		45	1,3	1,65	1,96	1,81	0,40
12		45	1,3	1,84	1,83	1,84	0,42
13	3	30	0,5	1,95	2,05	2,00	0,50
14		60	0,5	1,91	2,04	1,97	0,49
15		30	2,0	1,58	1,51	1,55	0,27
16		60	2,0	1,32	1,34	1,33	0,17
17		45	1,3	1,96	1,83	1,89	0,45
18		45	1,3	1,86	1,80	1,83	0,41

Os valores Cps- 1 e Cps - 2 representam as médias da zona de delaminação para as repetições um e dois. Os valores d representam o grau de delaminação em cada corrida.

Mesmo antes dos resultados serem analisados estatisticamente observa-se que menores graus de delaminação são atingidos quando ambos os fatores se encontram em seu nível máximo (ensaios 4, 10 e 16), indicando que o aumento do nível deste fator melhora o sistema de proteção.

A Tabela 11, (estimativa dos efeitos, coeficientes para o modelo de regressão e análise da variância) demonstra com 95% de confiança os fatores que influenciam o processo.

Nota-se que o efeito do fator concentração é muito maior (-0,2717), seguido pelo efeito tempo de exposição (-0,0650), considerando suas grandezas em módulo.

Os valores de P, confirmam que o fator concentração possui o maior efeito para o processo de pré- tratamento testado, e ainda, que o efeito do tempo de tratamento, apesar de menos influente, também é significativo .

Observando os valores de P nota-se ainda o modelo de regressão possui uma constante significativa, que os blocos não possuem efeito significativo e ainda que entre os níveis escolhidos o modelo de regressão pode ser considerado de primeira ordem, pois seu valor para a curvatura é bastante alto.

Tabela 11: Coeficientes de regressão e ANOVA para o grau de delaminação sistema a base de silanos

Termo	Efeito	Coeficiente	SE Coef	T	P	
Constante		0,3975	0,01116	35,61	0,000	
Bloco 1		0,0017	0,01289	0,13	0,899	
Bloco 2		0,0200	0,01289	1,55	0,149	
Tempo	-0,0650	-0,0325	0,01116	-2,91	0,014	
Concent.	-0,2717	-0,1358	0,01116	-12,17	0,000	
Tempo* Concent.	-0,0317	-0,0158	0,01116	-1,42	0,184	
Center Point		0,0175	0,01934	0,91	0,385	
S = 0,0386711 R-Sq = 93,67% R-Sq(adj) = 90,22%						
Fonte	GL	Seq SS	Aj SS	Aj MS	F	P
Blocos	2	0,005233	0,005233	0,002617	1,75	0,219
Efeitos Principais	2	0,234083	0,234083	0,117042	78,26	0,000
Interações	1	0,003301	0,003301	0,003301	2,01	0,184
Curvatura	1	0,001225	0,001225	0,001225	0,82	0,0385
Erro residual	11	0,01645	0,01645	0,001495		
Erro puro	3	0,00145	0,00145	0,000483		
Total	17	0,260				

O gráfico de Pareto para efeitos padronizados da figura 44 reforça as interpretações anteriores. Através do gráfico, pode-se notar que o efeito da concentração para o sistema a base de silanos é muito significativo, mas também que o efeito do tempo, apesar de menor, também deve ser considerado.

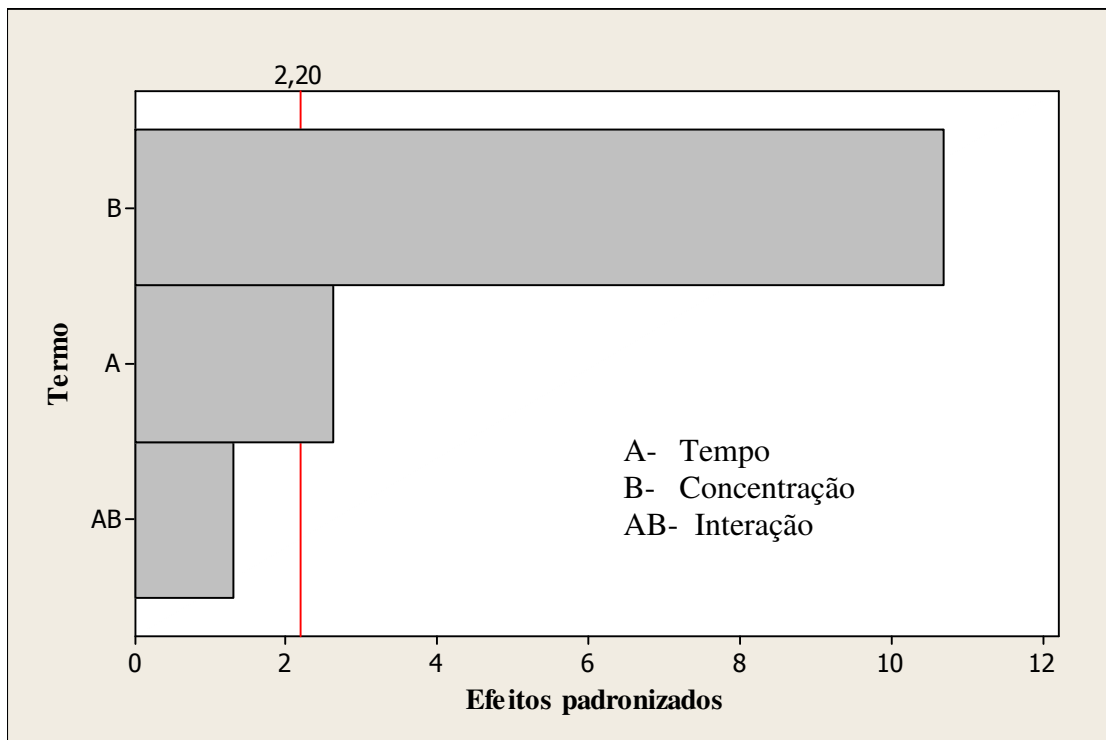


Figura 44: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para sistema a base de silanos

Considerando-se os fatores significativos e extraíndo os coeficientes da tabela 11 é possível descrever um modelo para o sistema, com coeficiente de determinação ajustado de 90,22%:

$$\text{Grau de delaminação} = 0,3975 - 0,0325T - 0,1358C \quad (26)$$

Onde:

C= concentração

T= tempo

Através da figura 45, observa-se que os valores ajustados dos resíduos no gráfico de probabilidade normal, não se desviam muito seriamente da normalidade, indicando coerência entre as observações e ainda que no gráfico, figura 46, resíduos x valores ajustados os pontos estão distribuídos aleatoriamente.

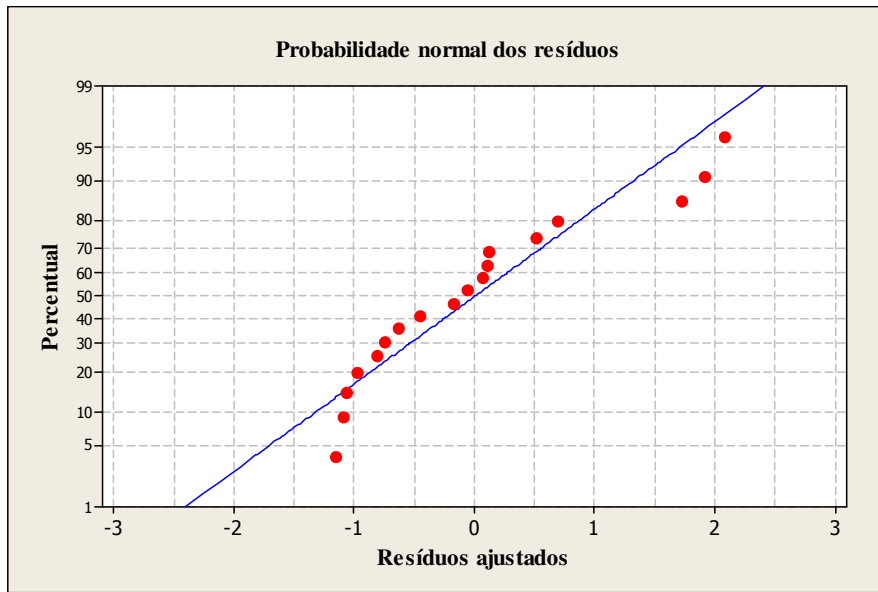


Figura 45: Probabilidade normal dos resíduos para sistema a base de silanos

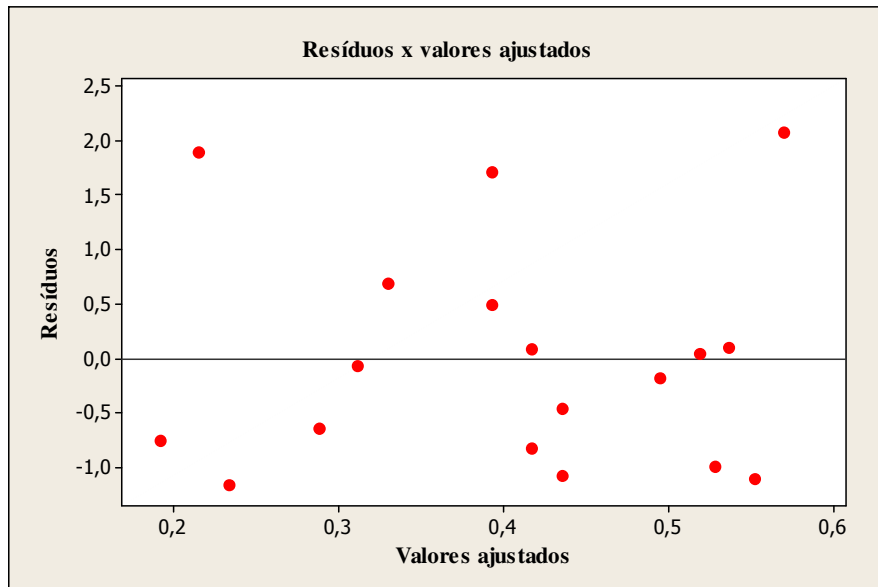


Figura 46: Resíduos x valores ajustados para sistema a base de silanos

A figura 47 ilustra como o grau de delaminação, varia com a mudança dos níveis dos fatores concentração e tempo. A alta inclinação da reta para o fator concentração revela novamente o seu alto nível de significância. Pode-se observar ainda, que quando o nível deste fator é ajustado para o máximo, o grau de delaminação diminui aproximadamente 50% em média, sugerindo que este fator deva ser preferencialmente ajustado ao redor do nível máximo adotado.

De fato, este resultado é coerente com o que diz a literatura, pois uma condição fundamental para a qualidade do filme formado é uma boa ligação interfacial, que é

conseguida com uma maior formação de siloxano MeOSi. Com uma maior concentração, é possível obter camadas mais espessas e um maior entrelaçamento entre as moléculas resultando em uma melhor performance para o tratamento.

A menor inclinação da reta para o fator tempo é indício de sua menor significância para o sistema, mas conforme verificado anteriormente este é também um fator relevante para o processo.

O resultado para ambos os fatores neste tratamento se mostrou o oposto do caso anterior. Uma possível explicação, é que o pH das soluções que é levemente alcalino (variando de 9,5 a 10,5), possibilitando o crescimento do filme sem ataque do metal base.

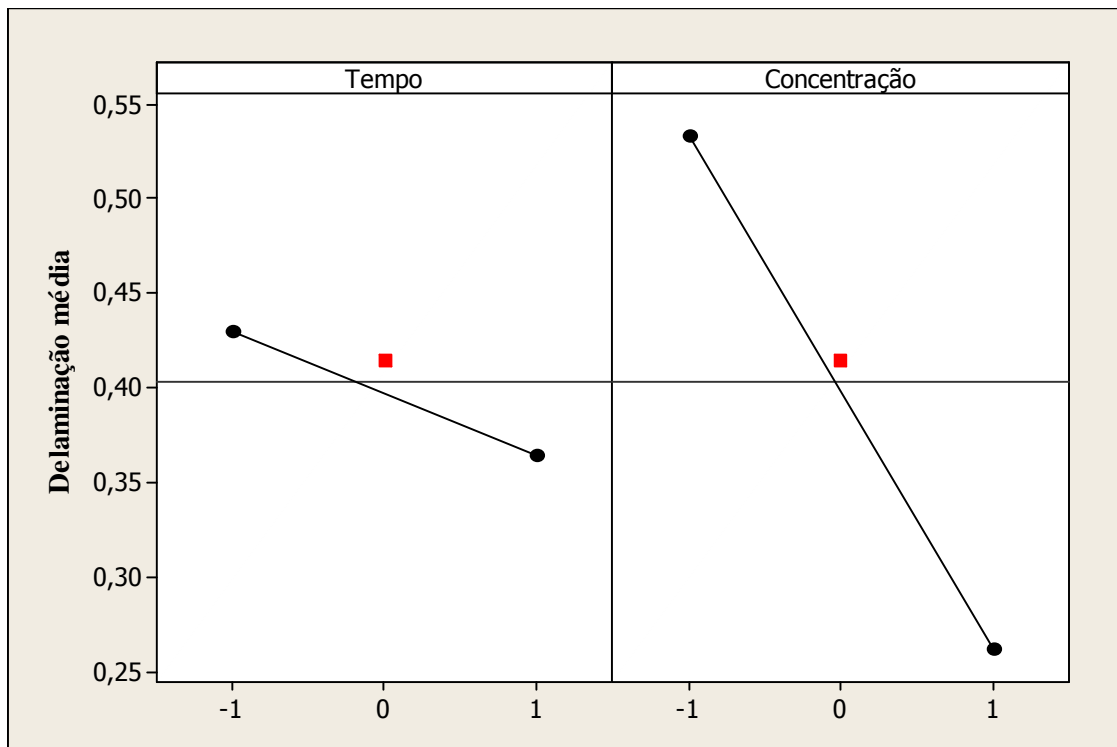


Figura 47: Gráfico de efeitos principais do grau de delaminação para sistema a base de silanos

O paralelismo aproximado das retas do gráfico de interação entre os fatores, figura 48, é outro indício de que a concentração e tempo não interagem entre si, ou seja, para o nível de significância adotado (95%), o efeito do fator concentração é independente do nível que se encontra o fator tempo.

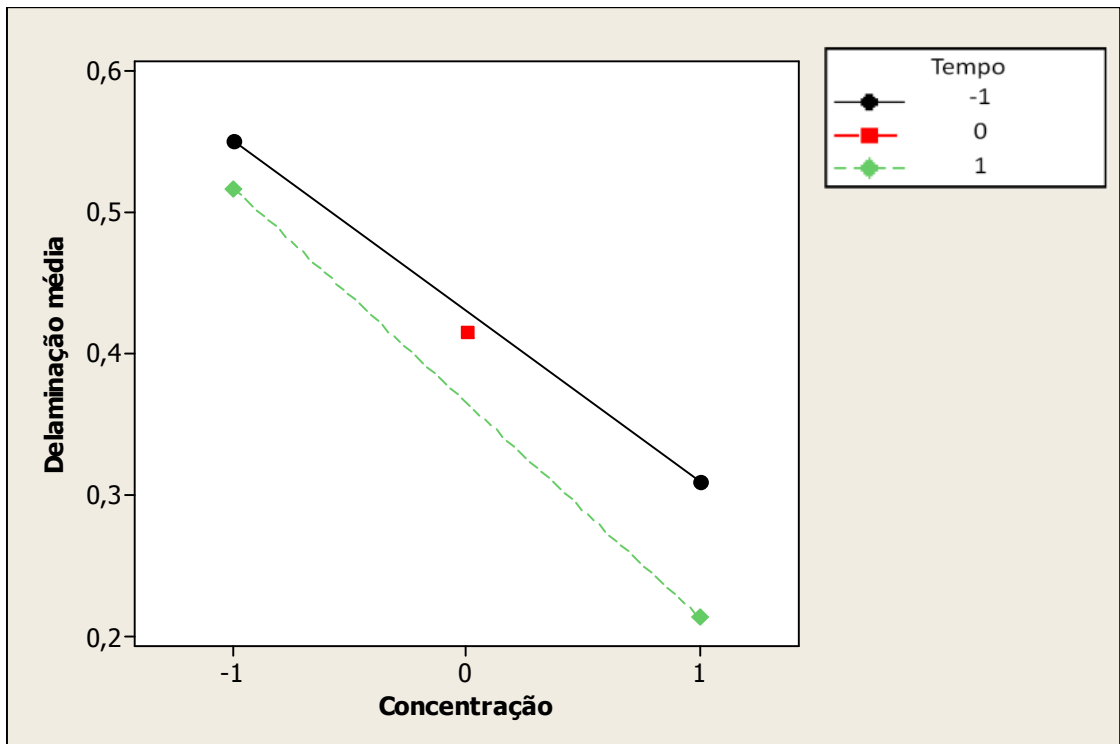
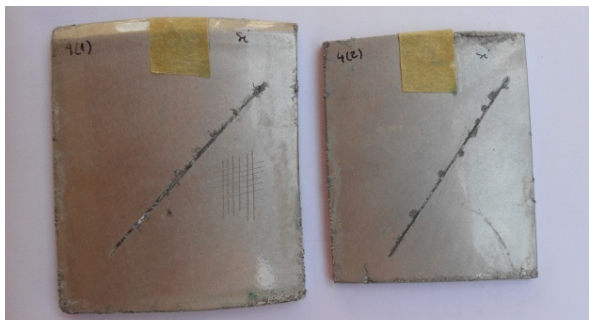
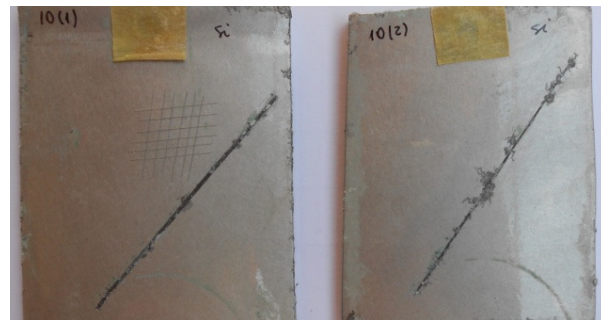


Figura 48: Gráfico de interação entre fatores para sistema base de silanos

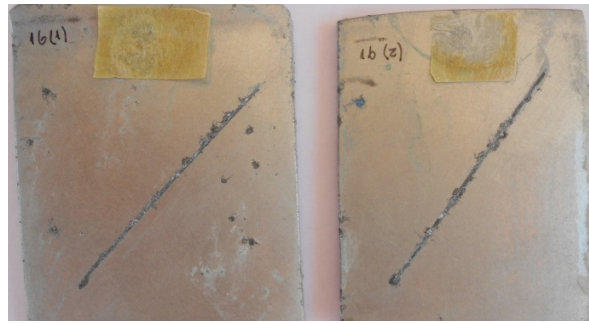
As figuras 49 a, b e c se referem aos corpos de prova submetidos aos tratamentos 4, 10 e 16, respectivamente. São as réplicas onde se obteve os melhores resultados, ou seja, quando ambos os fatores foram mantidos nos níveis máximos selecionados.



(a)



(b)



(c)

Figura 49: Corpos de prova para os ensaios 4, 10 e 16 para sistema a base de silanos

4.3.3 Tratamentos superficiais a base de SAM

A Tabela 12 apresenta a largura média da zona de delaminação ao longo do traço e o grau de delaminação em cada corrida para o sistema a base de SAM.

Tabela 12: Tabela de experimentos e resposta para o sistema a base de SAM

Ensaio	Blocos	Tempo (s)	Concent. (% vol.)	Cps -1 (mm)	Cps -2 (mm)	Média (mm)	d (mm)
1	1	60	90	1,33	1,34	1,34	0,17
2		600	90	1,83	2,01	1,92	0,46
3		60	250	2,13	2,05	2,09	0,54
4		600	250	2,26	2,22	2,24	0,62
5		330	170	2,08	1,85	1,97	0,48
6		330	170	1,64	1,78	1,71	0,35
7	2	60	90	1,31	1,27	1,29	0,15
8		600	90	1,85	1,80	1,83	0,41
9		60	250	2,08	2,01	2,05	0,52
10		600	250	2,08	1,97	2,03	0,51
11		330	170	1,66	1,79	1,73	0,36
12		330	170	1,81	1,72	1,77	0,38
13	3	60	90	1,28	1,19	1,24	0,12
14		600	90	1,92	1,98	1,95	0,48
15		60	250	1,85	1,97	1,91	0,46
16		600	250	1,97	2,15	2,06	0,53
17		330	170	1,84	1,85	1,85	0,42
18		330	170	1,90	1,92	1,91	0,46

Os valores Cps- 1 e Cps - 2 representam as médias da zona de delaminação para as repetições um e dois, respectivamente. Os valores d representam o grau de delaminação em cada corrida.

Observando-se os resultados, pode-se facilmente perceber que quando a concentração de SAM aumenta (ensaios 4; 10 e 16), o grau de delaminação também tende a aumentar e ainda que valores mais baixos são obtidos quando ambos os fatores estão nos níveis mínimos (ensaios 1; 7; 13).

A Tabela 13, (estimativa dos efeitos, coeficientes para o modelo de regressão e análise da variância) demonstra com 95% de confiança os fatores que influenciam o processo.

Considerando as grandezas em módulo, nota-se que o efeito do fator concentração é o maior (0,23167), seguido pelo efeito do tempo e da interação entre os fatores (0,17500 e 0,12833) respectivamente.

Os valores de P revelam que ambos os fatores, bem como a interação entre eles têm efeito significativo para o processo. Todos os valores de P são menores que 0,05.

Ainda abordando os valores de P nota-se que o modelo de regressão possui uma constante significativa, que os blocos não possuem efeito significativo e que entre os níveis escolhidos o modelo de regressão pode ser considerado de primeira ordem (linear), pois o valor de P para a curvatura é significativamente maior que 0,05.

Tabela 13: Coeficientes de regressão e ANOVA para o grau de delaminação sistema a base de SAM

Termo	Efeito	Coeficiente	SE Coef	T	P	
Constante		0,41417	0,01281	32,32	0,000	
Bloco 1		0,02444	0,01480	1,65	0,127	
Bloco 2		-0,02389	0,01480	-1,61	0,135	
Tempo	0,17500	0,08750	0,01281	6,83	0,000	
Concent.	0,23167	0,11583	0,01281	9,04	0,000	
Tempo* Concent.	0,12833	-0,06417	0,01281	-5,01	0,000	
Center Point		-0,00583	0,02219	-0,26	0,798	
S = 0,0443870 R-Sq = 93,45% R-Sq(adj) = 89,88%						
Fonte	GL	Seq SS	Aj SS	Aj MS	F	P
Blocos	2	0,007011	0,007011	0,003506	1,78	0,214
Efeitos Principais	2	0,252883	0,252883	0,126442	64,18	0,000
Interações	1	0,049408	0,049408	0,049408	25,08	0,000
Curvatura	1	0,000136	0,000136	0,000136	0,07	0,798
Erro residual	11	0,021672	0,021672	0,001970		
Erro puro	3	0,009450	0,009450	0,003150		
Total	17	0,331111				

Através do gráfico de Pareto para efeitos padronizados da figura 50, confirma-se que ambos os fatores e a interação possuem efeito muito significativo para o processo.

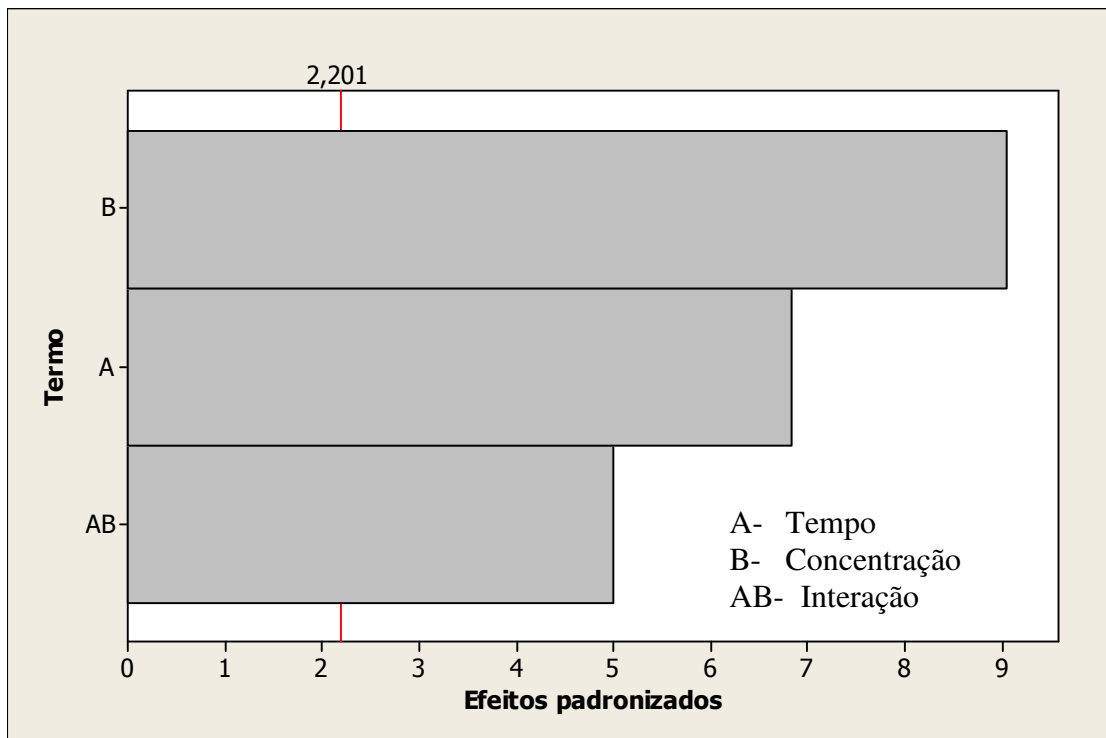


Figura 50: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para sistema a base de SAM

Considerando-se os fatores significativos e extraíndo os coeficientes da tabela 14 é possível descrever um modelo para o sistema, com coeficiente de determinação ajustado de 89,88%:

$$\text{Grau de delaminação} = 0,41417 + 0,08750T + 0,11583C - 0,06417 C*T \quad (27)$$

Onde:

C= concentração

T= tempo

Através da figura 51, nota-se que os valores ajustados dos resíduos no gráfico de probabilidade normal, não se desviam muito da normalidade e que no gráfico de resíduos x valores ajustados, figura 52, os pontos estão distribuídos aleatoriamente.

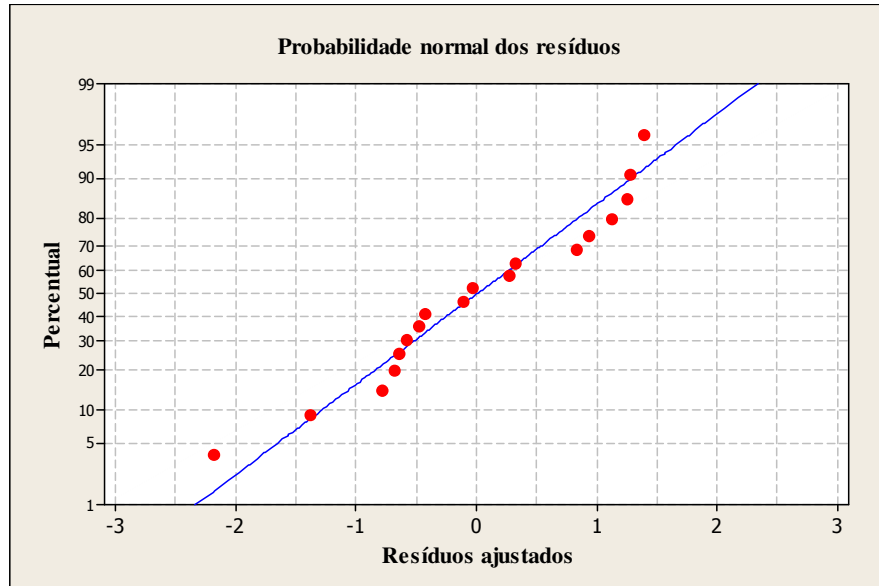


Figura 51: Probabilidade normal dos resíduos para sistema a base de SAM

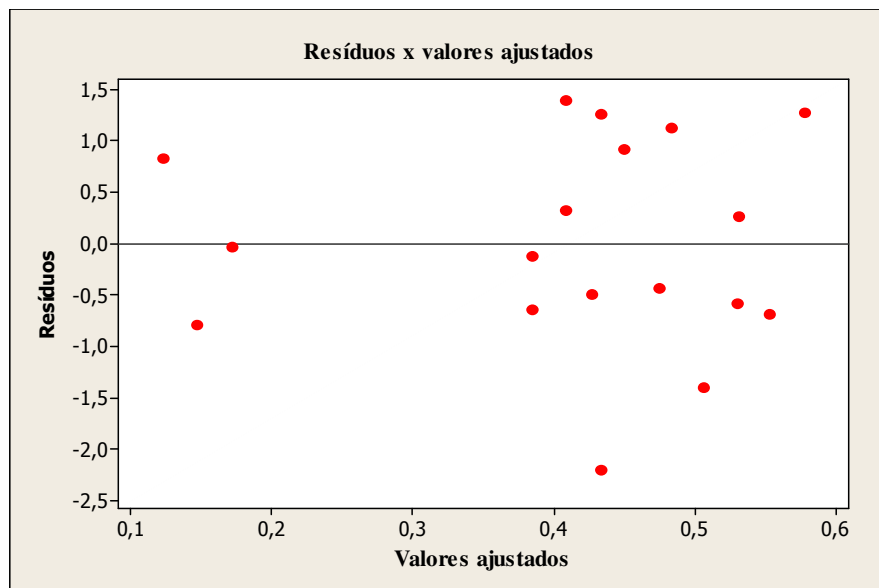


Figura 52: Resíduos x valores ajustados para sistema a base de SAM

A figura 53 ilustra como o grau de delaminação, varia com a mudança dos níveis dos fatores tempo e concentração. A alta inclinação das retas indica o alto nível de significância dos fatores e que quando ambos estão ajustados para o nível máximo há um aumento do grau de delaminação. De fato resultados não satisfatórios foram encontrados na literatura utilizando o alcanodifosfanato com tempos longos de exposição para algumas ligas de alumínio. A maior exposição ao banho de SAM que é ácido, pode atacar o metal ou outra camada previamente formada, prejudicando o tratamento como um todo.

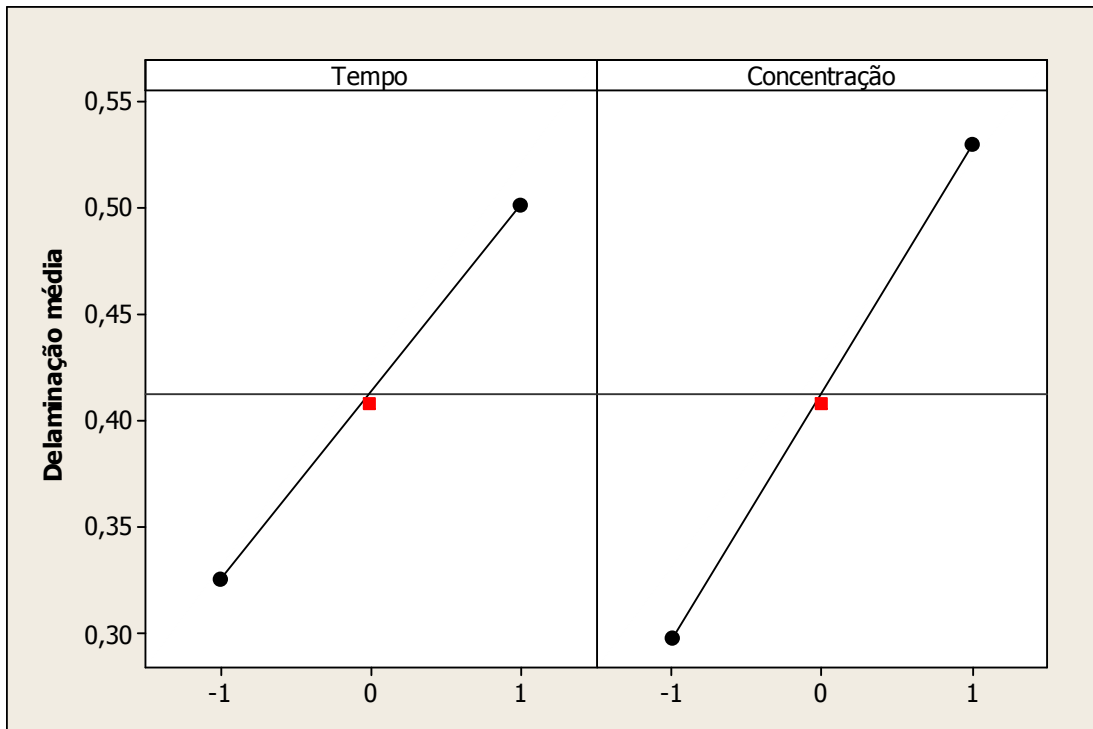


Figura 53: Gráfico de efeitos principais para a média de delaminação para sistema a base de SAM

A figura 54, gráfico de interação entre os fatores, indica que concentração e tempo interagem entre si, devido a não paralelismos das retas. Quando o fator concentração está ajustado em seu nível máximo, a alteração dos níveis de tempo é pouco significativa para a resposta, entretanto quando a concentração está ajustada no nível mínimo, observa-se uma diferença muito maior ao se alternar os níveis do fator tempo.

O maior grau de delaminação é obtido quando ambos os níveis são ajustados para o valor máximo.

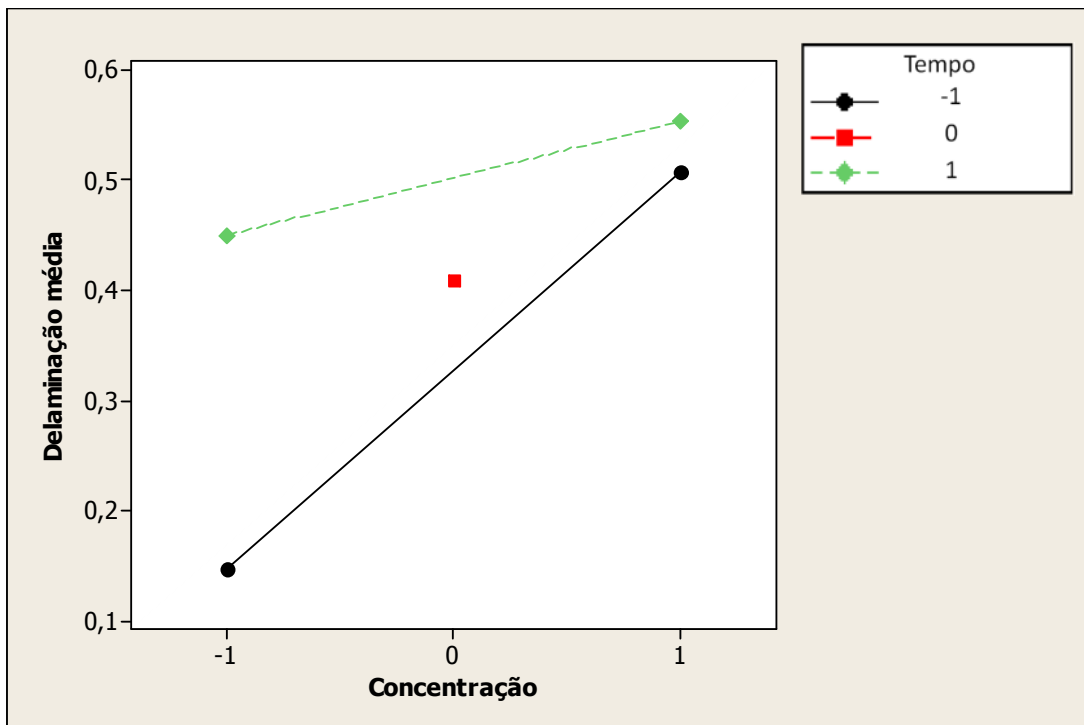
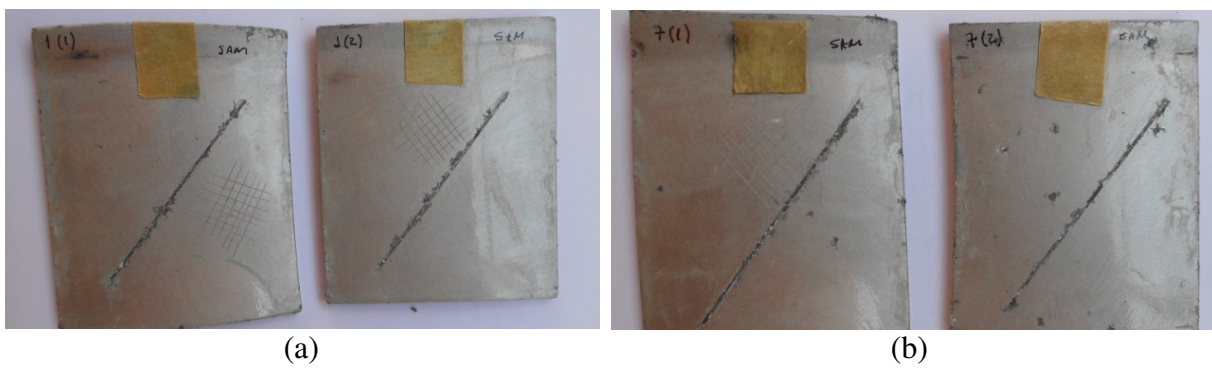
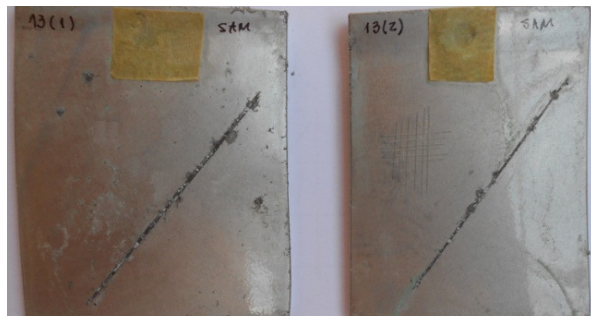


Figura 54: Gráfico de interação entre fatores para sistema a base de SAM

As figuras 55 a, b e c se referem aos corpos de prova submetidos aos tratamentos 1, 7 e 13, respectivamente. Réplicas com os melhores resultados, quando ambos os fatores foram mantidos nos níveis mínimos selecionados.





(c)

Figura 55: Corpos de prova para os ensaios 1, 7 e 13 para sistema a base de SAM

4.5 Comparação entre tratamento de nanotecnologia a base de complexos de flúor/ zircônio, a base de silanos e a base de SAM

Os melhores graus de delaminação médios para os três processos testados encontram-se listados na tabela 14

Tabela 14: Melhores graus de delaminação médios por processo testado

Tratamento	Ensaio	Graus de delaminação médios (mm)
F/ Zr	1	0,37
	7	0,35
	13	0,34
Silano	4	0,27
	10	0,20
	16	0,17
SAM	1	0,17
	7	0,15
	13	0,12

O primeiro passo para se comparar as médias obtidas é verificar se as distribuições em cada tratamento são normais, pois demais testes a serem realizados dependerão deste conhecimento. Utilizando a opção de sumário gráfico no Minitab, realiza-se também o teste de normalidade de Anderson- Darling, onde

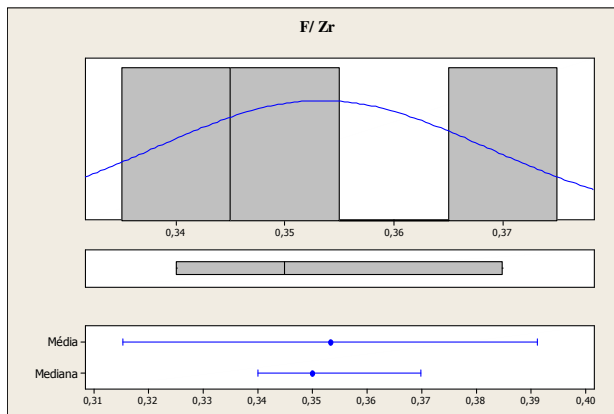
Hipótese nula (H_0): a distribuição é normal

Hipótese alternativa (H_1): a distribuição não é normal

$\alpha = 5\%$ (nível de confiança 95%)

Os resultados dos testes de hipóteses são reportados sempre em termos de p -value. Se p -value $< \alpha$, a hipótese alternativa deve ser escolhida.

As figuras 56 a, b e c trazem o resumo gráfico e respectivas análises para os processos F/ Zr, silano e SAM, respectivamente.

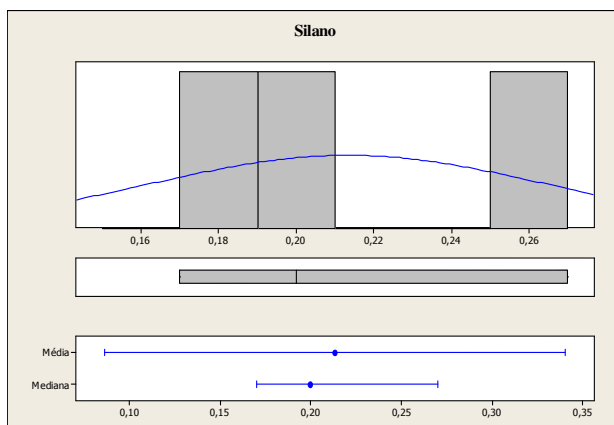


(a)

Teste de Normalidade
Anderson- Darling
 p -value = 0,487

95% Intervalo de confiança
para a média
0,315 0,391

95% Intervalo de confiança
para o desvio padrão
0,00795 0,096

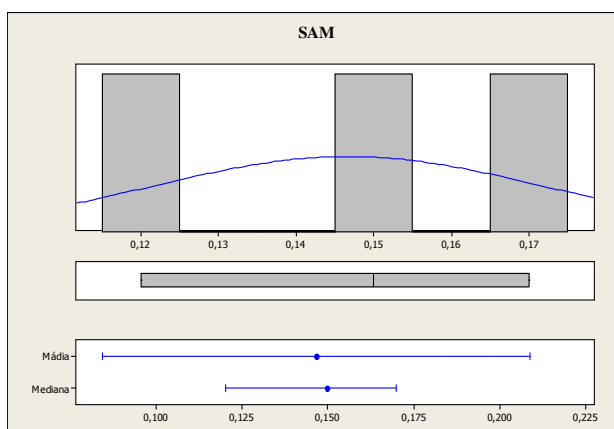


(b)

Teste de Normalidade
Anderson- Darling
 p -value = 0,426

95% Intervalo de confiança
para a média
0,0859 0,341

95% Intervalo de confiança
para o desvio padrão
0,0267 0,322



(c)

Teste de Normalidade
Anderson- Darling
 p -value = 0,565

95% Intervalo de confiança
para a média
0,084 0,209

95% Intervalo de confiança
para o desvio padrão
0,013 0,158

Figura 56: Distribuição dos graus de delaminação médios e teste de normalidade Anderson- Darling

Como todos os *p-values* são maiores que o α adotado (5%) não há evidência que as distribuições não sejam normais. Pode-se então utilizar o Teste T para duas amostras, verificando assim, se existe diferença estatística entre os melhores resultados obtidos. O Teste T para duas amostras testa hipóteses e calcula um intervalo de confiança da diferença entre duas médias populacionais quando os desvios padrão da população, σ , são desconhecidos.

Para realização dos testes considera-se:

Hipótese nula (H_0): $\mu_1 = \mu_2$

Hipótese alternativa (H_1): $\mu_1 \neq \mu_2$

$\alpha = 5\%$ (nível de confiança 95%)

4.5.1 Teste T para duas amostras: comparando tratamentos F/ Zr e a base de silanos

Ao realizar o teste de hipótese utilizando o Minitab foram obtidos o resultados como segue abaixo:

Diferença = média (F/Zr) - média (Si)

Estimativa para a diferença: 0,140000

95% Intervalo de confiança para a diferença: (0,006996; 0,273004)

Teste T da diferença = 0 (vs \neq): *t-value* = 4,53 *p-value* = 0,045

Como o *p-value* é menor que α (5%), o risco de se errar ao rejeitar H_0 é pequeno, ou seja, não existe evidência que as médias sejam iguais. Na média o grau de delaminação para o processo F/ Zr é maior. A figura 57 traz os *boxplots*, comparando os dois processos.

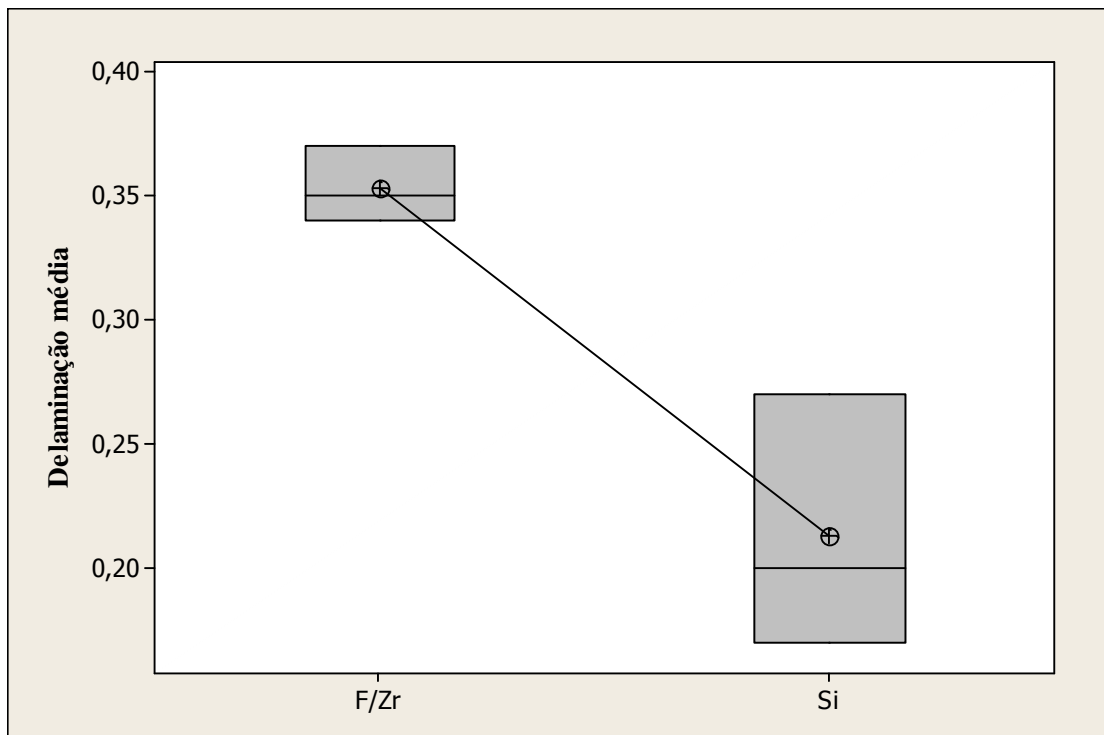


Figura 57: *Boxplots* para comparação entre tratamentos F/ Zr e a base de silanos

4.5.2 Teste T para duas amostras: comparando tratamentos F/ Zr e a base de SAM

Resultados obtidos:

Diferença = média (F/Zr) - média (SAM)

Estimativa para a diferença: 0,2067

95% Intervalo de confiança para a diferença: (0,1526; 0,2607)

Teste T da diferença = 0 (vs \neq): t -value = 12,16 p -value = 0,001

Como o p -value é menor que α (5%), o risco de se errar ao rejeitar H_0 é pequeno, ou seja, não existe evidência que as médias sejam iguais. Na média o grau de delaminação para o processo F/ Zr é maior. A figura 58 traz os *boxplots*, comparando os dois processos.

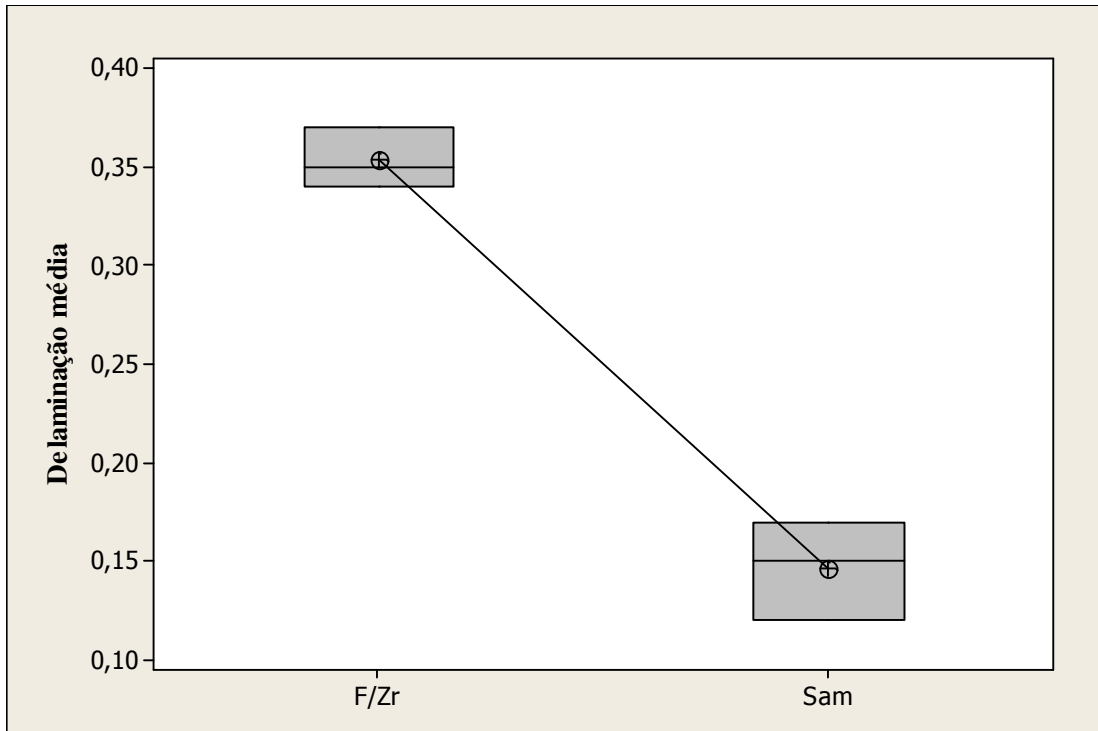


Figura 58: *Boxplots* para comparação entre tratamentos F/ Zr e a base de SAM

4.5.3 Teste T para duas amostras: comparando tratamentos a base de silanos e a base de SAM

Resultados obtidos:

Diferença = média (SAM) - média (Si)

Estimativa para a diferença: -0,066667

95% Intervalo de confiança para a diferença: (-0,208647; 0,075314)

Teste T da diferença = 0 (vs \neq): t -value = -2,02 p -value = 0,181

Como o p -value é maior que α , o risco de se errar ao rejeitar H_0 é maior que 5%, ou seja, não existe evidência que as médias sejam diferentes. Entretanto através da figura 59 (*boxplots*, para os dois processos), observa-se que o processo a base de silanos tem maior desvio padrão e ainda, que grande parte dos valores de grau de delaminação são maiores, comparando com o processo a base de SAM.

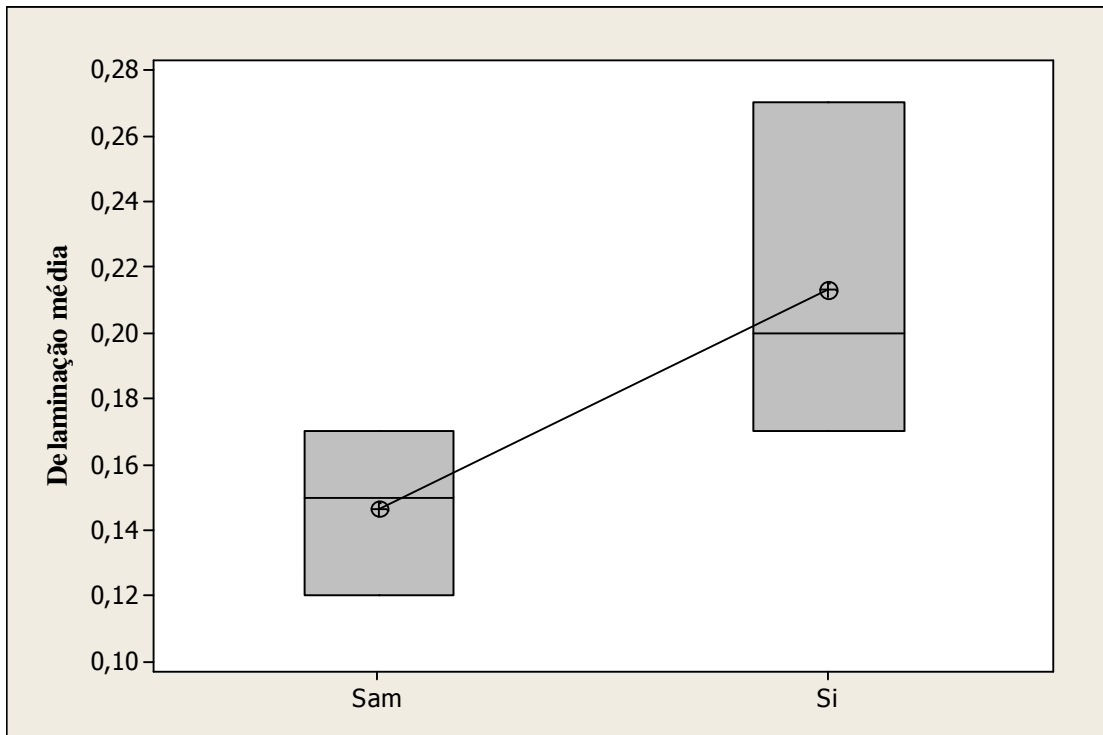


Figura 59: *Boxplots* para comparação entre tratamentos a base de silanos e a base de SAM

5 Conclusões

Uma vez que todos os corpos de prova tratados com complexos a base de F/ Zr, sistema a base de silano e SAM em todas as corridas dos planejamentos experimentais, apresentaram aderência grau zero e ainda grau de delaminação muito leve ou leve após submissão em *Cass Test* por 480 horas, pode-se dizer que os três tratamentos propostos neste trabalho são eficientes para proteção contra a corrosão da liga de alumínio fundido da série A413.

O planejamento experimental realizado para avaliação dos corpos de prova passivados com complexos a base de F/ Zr mostrou que os fatores tempo de imersão; concentração, bem como sua interação são significativos para o tratamento. Os melhores ajustes para ambos os fatores, ou seja, os níveis em que se obteve os menores graus de delaminação médios no experimento, foram aqueles onde os dois fatores escolhidos estão ajustados no nível mínimo.

Para o tratamento com sistema a base de silanos, o planejamento realizado indicou que os fatores tempo de imersão e concentração são significativos e que a interação entre os fatores é bem menos influente para o sistema. Menores graus de delaminação são obtidos quando os fatores concentração e tempo estão posicionados no nível máximo.

O tratamento com sistema a base de SAM mostrou que os fatores concentração, tempo e sua interação são muito significativos para o sistema e que os melhores resultados são obtidos com os fatores ajustados no nível mínimo.

Analisando-se aos pares as médias das réplicas de melhores resultados para o grau de delaminação em cada tratamento, observou-se que a passivação com complexos de F/ Zr complementada com os sistemas a base de silanos e SAM apresentaram resultados superiores quando comparados com o sistema F/ Zr utilizado isoladamente. Ambos os complementos (silanos e SAM) forneceram graus de delaminação menores; considerando-se a média das réplicas com melhores combinações de níveis. Isso indica que em ambos os casos, essa complementação pode tornar o tratamento (como um todo) mais robusto no que se refere á resistência a corrosão.

Como já dito, os três diferentes processos se mostraram, de maneira geral, bastante eficientes para o tratamento da liga escolhida (inclusive o tratamento a base de F/ Zr, já bastante difundido na indústria). Indicando que talvez os problemas relacionados com altos graus de delaminação não estejam relacionados apenas com a etapa de passivação, mas com etapas que o antecedem.

6 Sugestões para trabalhos futuros

- Analisar os mesmos tratamentos testados utilizando-se a liga da série A356, que é também outra alternativa na fabricação de rodas de alumínio.

- Uma vez que todos os corpos de prova apresentaram grau de delaminação classificados como muito leves ou leve, realizar novo planejamento experimental com as etapas que antecedem a etapa de passivação.

- Analisar e caracterizar microestrutura das áreas onde ocorre o aparecimento de pites de corrosão, comparando-as com as áreas intactas.

- Repetir os estudos em linha de produção utilizando peças, afim de se verificar se os resultados de laboratório se repetem na prática.

Bibliografia

- ABNT NBR 6834:** O Alumínio e suas ligas- Classificação, Rio de Janeiro, 2000.
- ABNT NBR 10.443:** Tintas e vernizes-determinação da espessura da película seca sobre superfícies rugosas: método de ensaio. Rio de Janeiro, 2008
- ALAGTA A; FELHÖSI I; BERTOTI I; KÁLMÁN E. Corrosion protection properties of hydroxamic acid self-assembled monolayer on carbon steel. **Corrosion Science**, v.50, p.1644-1649, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO - ABAL, **Fundamentos e Aplicações do Alumínio**. São Paulo: Abal, 2007.
- BAJAT J. B; MILOSEV I; JAVANOVIC Z; JANCIC-HEINEMANN R. M; DIMITRIJEVIC M; MISKOVIC-STANKOVICV. B. Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 52, p.1060-1069, 2010a.
- BAJAT J.B; POPIC J.P; MISKOVIC-SATANKOVIC V.B. The influence of aluminium surface pretreatment on the corrosion stability and adhesion of powder polyester coating. **Progress in Organic Coatings**, v.69, p.316-321, 2010b.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **Como fazer Experimentos pesquisa e desenvolvimento na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.
- BIRBILIS N; CAVANAUGH M.K; BUCHHEIT R.G. Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651. **Corrosion Science**, v.48, p.4202-4215, 2006.
- BOGDANOFF T; DAHLSTRÖM J. **The influence of Copper on an Al-Si-Mg alloy (A356) - Microstructure and Mechanical properties**. Bachelor Thesis, Department of Mechanical Engineering, Jönköping University, Jönköping, Sweden, 2009.
- BOSSARDI, K. **Nanotecnologia Aplicada a Tratamentos Superficiais para o Aço Carbono 1020 como Alternativa ao Fosfato de Zinco**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do sul, Porto Alegre, 2007.
- BHATI H; MANAVBASI A; ROSEQUIST D. Trivalent Chromium for Enhanced Corrosion Protection on Aluminum Surfaces, **Technically Speaking**, 2009.
- BRASIL. Presidência da República. **Lei nº 12715/12**, de 17 de setembro de 2012. Institui o Programa de Incentivo à Inovação Tecnológica e Adensamento da Cadeia Produtiva de Veículos Automotores e dá outras providências. Brasília: Governo Federal, 2012.
- BRETT, A.M.O; BRETT, C.M.A. **Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**, 1.ed. Coimbra: Livraria Almedina , 1996.

BUCHHEIT R.G. **Handbook of Environmental Degradation of Materials- Corrosion resistant coats and paints**, 2ed. New York: Myer Kutz, 2012.

BUCHHEIT R.G; BIRBILIS N. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: An experimental survey and discussion. **Journal of the Electrochemical Society**, v.152, p.140-151, 2005.

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. 2005. <http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.html>. Acessado em outubro de 2013.

CALLISTER Willian D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

CAMPESTRINI P; VAN WESTING E.P.M; DE WIT J.H.W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy Part I: Nucleation and growth. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2553-2571, 2001.

CAMPESTRINI P; TERRY H., HOVESTAD A; DE WIT J.H.W. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. **Surface and Coatings Technology**, v.176, p.365-381, 2004.

CERIT M. Numerical simulation of dynamic side impact test for an aluminium alloy Wheel. **Scientific Research and Essays**, v.5, p. 2694-2701, 2010

COLE G. S; SHERMAN A. M. Lightweight Materials for Automotive Applications, **Materials Characterization**, 1995

CONAMA, **RESOLUÇÃO Nº357 DE 17 DE MARÇO DE 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, **Diário Oficial da União**, março de 2005.

CONAMA, **RESOLUÇÃO Nº 430 DE 13 DE MAIO DE 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, **Diário Oficial da União**, maio de 2011.

CUNICO M. W. M; CUNICO M. M; MIGUEL O. G; ZAWADZKI S. F; PERALTA-ZAMORA P; VOLPATO N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, v.9, p.23-32, 2008.

DA SILVA, D. P. B. **Desenvolvimento de estruturas do tipo bi-camada em camadas auto-organizadas e poliamina para a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos , Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

DAVIS, J. R. Aluminium foundry products- **ASM Handbook**. Vol.2, 9.ed, 1992a.

DAVIS, J. R. Alloy and temper designation systems for aluminium and aluminium Alloys - **ASM Handbook**. Vol.2, 9.ed, 1992b.

DAVIS, J. R. Corrosion of Aluminium and Aluminium Alloys- **ASM Handbook**. Vol.13, 9.ed,1992c.

DEFLORIAN F; ROSSI S; FEDRIZZI L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. **Electrochimica Acta**, v.51, p.6097-6103, 2006.

DEFLORIAN F; ROSSI S; PROSEDA S. Improvement of corrosion protection system for aluminium body bus used in public transportation. **Materials and Design**, v.27, p.758-769, 2006.

DEL AMO B; VÉLEVA L; DI SARLI A.R; ELSNER C.I. Performance of coated steel systems exposed to different media Part I. Painted galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v.50, p.179-192, 2004.

DE OLIVEIRA N. R. **Transformações microestruturais nas ligas de alumínio arrefecidas desde o domínio semi-sólido**. Dissertação (Mestrado)- Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

DE SOUZA S; YOSHIKAWA D.S; IZALTINO W.A.S; ASSIS S.L; COSTA I. Self-assembling molecules as corrosion inhibitors for 1050 aluminum. **Surface & Coatings Technology**, v.204, p. 3238-3242, 2010a.

DE SOUZA S; YOSHIKAWA D.S; ASSIS S.L; DOS SANTOS W.I.A; COSTA I. Efeito de moléculas auto-organizáveis na resistência à corrosão da liga AA2024-T3. **Tecnol Metal Mater Miner**, v.6, p.130-135, 2010b.

DEUTSCHE NORM DIN EN ISO 2409: Paints and varnishes- Cross- cut test, Berlin, 2007.

DEUTSCHE NORM DIN EN ISO 4628-2: Paints and varnishes- Evaluation of degradation of coatings. Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. Part 8, Berlin, 2003.

DEUTSCHE NORM DIN EN ISO 4628-8: Paints and varnishes- Evaluation of degradation of coatings. Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. Part 2: Assessment of degree of blistering, Berlin, 2005.

DEUTSCHE NORM DIN EN ISO 9227: Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests, Berlin, 2006.

DOS SANTOS, W. I. A. **Caracterização da Resistência a corrosão de ligas de alumínio após tratamentos alternativos à cromatização, com e sem revestimento orgânico**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

DICKIE R.A. Paint adhesion, corrosion protection, and interfacial chemistry. **Progress in Organic Coatings**, v.25, p.3-22, 1994.

DIRECTIVE 2002/95/EC, The European Parliament And Of The Council On The Restriction Of The Use Of Certain Hazardous Substances In Electrical and Electronic Equipment, pL 37-19, 2003.

DIRECTIVE 2000/53/EC, The European Parliament And Of The Council On End-Of Life Vehicles, OJ L 269, p. 34, 2000.

DRONIOU P; FRISTAD W. E; LIANG J.L. Nanoceramic-based conversion coating: ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. **Organic Finishing**, p.41-43, 2005.

ELBOUJDANI M., GHALI E. An electrochemical investigation of the behavior of aluminium alloys in different electrolytes. **Corrosion Science**, v.30, p. 855-867, 1990.

FAZENDA J.M.R. **Tintas e Vernizes**. 3 ed. São Paulo: Edigard Blücher, 2005

FRANCO C. Leveza abre portas para o metal. *Automotive Business*, v.21, p.72-73, 2013.

FREE M.L. Understanding the effect of surfactant aggregation on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium. **Corrosion Science**, v.44, p. 2865-2870, 2002.

FUOCO R; CORREA E. R; CORREA A. V. O; CHIESA F. Typical defects in cast aluminum wheels. **Transactions of the American Foundrymen's Society**, v.107, p. 891-899, 1997.

GALDÁMEZ E.V.C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GENTIL V. **Corrosão**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1987.

KENDIG M.W; DAVENPORT A.J; ISAACS H.S. The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES), **Corrosion. Science**, v. 34, p. 41-49, 1993.

KENDIG M., JEANJAQUET S., ADDISON R., WALDROP J. Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. **Surface and Coatings Technology**, v.140, p.58-66, 2001.

LANDOLT D. **Corrosion and surface chemistry of metals**. EPFL Press. A Swiss Academic Publisher distributed by CRC Press, 2007.

LETH-OLSEN H; NISANCIOGLU K. Filiform corrosion of aluminium sheet.I. Corrosion behavior of painted material. **Corrosion Science**, v.39, p.1179-1194, 1998.

LIANG Z.X; YE B; ZHANG L; WANG Q.G; YANG W.Y; WANG Q.D. A new high-strength and corrosion-resistant Al-Si based casting alloy. **Materials Letters**, v.97, p.104-107, 2013.

LIU Z;CHONG P. H; BUTT A. N; SKELDON P; THOMPSON G. E. Corrosion mechanism of laser-melted AA 2014 and AA 2024 alloys. **Applied Surface Science**, v. 247, p. 294-299, 2005.

LUNDER O; SIMENSEN C; YUB Y; NISANCIOGLU K. Formation and characterisation of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. **Surface and Coatings Technology**, v.184, p.278-290, 2004.

MAEDA S. Surface chemistry of galvanized steel sheets relevant to adhesion performance. **Progress in Organic Coatings**, v.28, p.227-238, 1995.

MAEGE I; JAEHNE E; HENKE A; ADLER P.H.J; BRAM C; JUNG C; STRATMANN M. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces. **Progress in Organic Coatings**, v.34, p.1-12, 1997.

MANIASSO N. Ambientes micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v.24, p.87-93, 2001.

MAZHAR A. A; ARAB S. T; NOOR E. A. The role of the chloride ions and pH in the corrosion and pitting of Al-Si alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.31, p1131-1140, 2001.

MARTINS T. A popularização do chique. **Revista Alumínio**, São Paulo, v. 29, out. 2011. Disponível em: <<http://www.revistaaluminio.com.br/recicla-inovacao/29/artigo242871-1.asp>>. Acesso em: 03 ago. 2013.

MINAS'YAN R.M. One-Component Silicon Adhesives–Sealants. **Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials**, v.1, p.286–288, 2008.

MINISTÉRIO DA SAÚDE **PORTARIA N.º 518 DE 25 DE MARÇO DE 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília: **Editora do Ministério da Saúde**, 2005.

MONTEMOR M. F; FERREIRA M. G. S. Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: evaluation of the corrosion inhibition performance on galvanised steel substrates. **Electrochimica Acta**, v.52, p.6976-6987, 2007.

MONTEMOR M. F; FERREIRA M. G. S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. **Electrochimica Acta**, v.52, p.7486–7495, 2007.

MONTGOMERY D. C; RUNGER G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008

NORDLIEN J. H; WALMSLEY J. C; OSTERBERG H; NISANCIOGLU K. Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. **Surface and Coatings Technology**, v.153, p.72-78, 2002.

OVÁRI F; TOMCSÁNYI L; TÜRMEZEY T. Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys-determination of critical pitting and protection potentials. **Electrochimica Acta**, v.33, p.323-326, 1988.

OSBORNE J. H. Observations on chromate conversion coatings from a sol-gel perspective. **Progress in Organic Coatings**, v.41, p.280-286, 2001.

OSBORNE J. H; BLOHOWIAK K. Y; TAYLOR S. R; HUNTER C; BIERWAGON G; CARLSON B; BERNARD D; DONLEY M. S. Testing and evaluation of nonchromated coating systems for aerospace applications. **Progress in Organic Coatings**, v.41, p.217-225, 2001.

PEREIRA, M.C. **Estudo Morfológico e Cinético da Corrosão por Pites em Liga de alumínio 1050**. Tese (Doutorado)- Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

POULAIN V; PETITJEAN J. P; DUMONT E; DUGNOILLE B. Pretreatments and filiform corrosion resistance of cathophoretic painted aluminium characterization by EIS and spectroscopic ellipsometry. **Electrochimica Acta**, v.41, p. 1223-1231, 1996.

RAJASANKAR J; LYER N. R; GOPINATH S. Probabilistic modelling of fatigue crack initiation from pits and pit clusters in aluminium alloys. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v.42, p. 260-265, 2007.

REIS F. M; DE MELO H. G; COSTA I. EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer. **Electrochimica Acta**, v.51, p 1780-1788, 2006.

RIATO G. Moan defende o Exportar-Auto. **Automotive Business**, v.20, p.16, 2013.

ROUT T. K; BANDYOPADHYAY N; NARAYAN R; RANI N; SENGUPTA D. K; Performance of titania-silica composite coating on interstitial-free steel sheet, **Scripta Materialia**, v.58, p.473-476, 2008.

SCAMANS G. M.; BIRBILIS N.; BUCHHEIT R. G. **Shreir's Corrosion- Corrosion of Aluminun and it's Alloys**, 4ed. Academic Press, 2010.

SHEM M; SCHMIDT T; GERWANN J; WITTMAR M; VEITH M; THOMPSON G. E; MOLCHAN I.S ; HASHIMOTO T; SKELDON P; PHANI A. R; SANTUCCI S; ZHELUDKEVICH M. L. CeO₂-filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v.51, p.2304-2315, 2009.

SHIDA A; SUGIMURA H; FUTSUHARA M; TAKAI O. Zirconium-phosphate films self-assembled on aluminum substrate toward corrosion protection. **Surface and Coatings Technology**, v.169, p.686-690, 2003.

SMITH W.F; HASHEMI J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5 ed. Porto Alegre: AMGH Editora, 2012.

SHREVE R. N; BRINK J. A. **Indústria de processos químicos**. 4ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1977.

SZURKALO, M. **Investigação do efeito de moléculas Auto-Organizáveis na resistência a corrosão da liga de alumínio 1050** Dissertação (Mestrado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares , Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

TAMBORIM T. S. M. **Revestimentos anticorrosivos a base de silanos sobre liga de alumínio 2024 T3**. Tese (Doutorado)- Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

TELEGDI J; ROGÓ T; KÁLMAN E. Nanolayer barriers for inhibition of copper corrosion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 582, p.191–201, 2005.

TRABELSI W; TRIKI E; DHOUBI L; FERREIRA M. G. S; ZHELUDKEVICH M. L; MONTEMOR M. F. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. **Surface & Coatings Technology**, v.200, p.4240-4250, 2006.

TSAPAKOS M. J; HAMPTON T. H; JENNET K. W. The carcinogen chromate induces DNA cross-links in rat liver and kidney. **The Journal of biological Chemistry**, v.256, p. 3623-3626, 1981.

TWITE R. L; BIERWAGEN G. P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. **Progress in Organic Coatings**, v.33, p.91-100, 1998.

VAN WESTING E. P. M; FERRARI G. M; DE WIT J. H. W. The determination of coating performance with impedance measurements- III in situ determination of loss of adhesion. **Corrosion Science**, v.36, p.979-994, 1994.

VILCHE J. R; BUCHARSKY E. C; GIÚDICE C.A. Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content in ZRP formulations on the corrosion prevention of naval steel. **Corrosion Science**, v.44, p.1287-1309, 2002.

VIOMAR, A; LOPES, A.C; COSTA I; DA CUNHA M.T; RODRIGUES P. R. P; BANCZEK E.P. Filme de SAM como Inibidor de Corrosão da Liga de Alumínio 2024. In 19^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão.

VERRAN G. O; ROSSI, V. L; VERRI A. A; PESCADOR W. A. Corrosão Intergranular em Ligas de Fundição AlSiMg- Influência dos Elementos Residuais e do Acabamento Superficial. **Revista Matéria**, v.9, n.4, p.334-343, 2004.

WALTER G.W. A critical review of the protection of metals by paints. **Corrosion Science**, v.26, p.27-38, 1986.

WAPNER K; STRATMANN M; GRUNDMEIER G. Structure and stability of adhesion promoting aminopropyl phosphonate layers at polymer/aluminium oxide interfaces. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.28, p.59-70, 2007.

WANG D; NI Y; HUO Q; TALLMAN D. E. Self-assembled monolayer and multilayer thin films on aluminum 2014-T3 substrates and their corrosion resistance study. **Thin Solid Film**, v. 471, p.177-185, 2005.

WANG L; MAKHLOUF M; APELIAN D. Aluminium die casting alloys: alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships, **International Materials Reviews**, v.40, p.221-238, 1995.

ZHANG B; MAIJER D.M; COCKCROFT S.L; ZHU J.D; PHILLION A.B. Casting Defects in Low-Pressure Die-Cast Aluminum Alloy Wheels, **Aluminum Alloys**, p.36-43, 2005

ZHANG B; MAIJER D.M; COCKCROFT S.L. Development of a 3-D thermal model of the low-pressure die-cast (LPDC) process of A356 aluminum alloy wheels, **Materials Science and Engineering**, p.295-305, 2007

ZHU D; VAN OOIJ W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**, v.45, p. 2177-2197, 2003

ZUCCHI F; GRASSI V; FRIGNANI A; MONTICELLI C; TRABANELLI G. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p.4136-4143, 2006.

ZUCCHI F; GRASSI V; FRIGNANI A; MONTICELLI C; TRABANELLI G. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. **Corrosion Science**, v.46, p. 2853-2865, 2004.