

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

LUIS GUSTAVO PACHECO

Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para Controle de Processos de Tratamento de Superfície no Setor Aeroespacial.

**Lorena – SP
2007**

LUIS GUSTAVO PACHECO

Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para Controle de Processos de Tratamento de Superfície no Setor Aeroespacial.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais

Área de Concentração: Materiais Metálicos
Cerâmicos e Poliméricos

Orientador : Prof. Dr. Alain Laurent Marie
Robin

Lorena – SP

2007

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Pacheco, Luis Gustavo.

Análise de viabilidade de implantação da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial. / Luis Gustavo Pacheco ; orientador Alain Laurent Marie Robin. --Lorena, 2007.

156 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materias) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Corrosão – Controle e Prevenção 2. Impedância Eletroquímica - EIS 3. Tratamentos de Superfície. 4. Desastres aéreos 5. Ensaio não destrutivo I. Título.

CDU 620

A Jesus, filho de Deus,

A quem devo o tributo de multiplicar meus talentos e que, sem eles e sua constante presença em minha vida, jamais poderia ter chegado até aqui, pois “*A quem muito foi dado, muito será exigido; a quem muito foi confiado, mais se lhe pedirá*” (Lc 12, 32-48).

A meus Pais e Irmão,

Os primeiros, pelo muito que lutaram e investiram para este filho manter sua trajetória de crescimento, mais um presente e prova de que sua luta continua valendo a pena. O segundo, pelo carinho, pelas orações e pela torcida.

À Mara, Clara e Jonas,

Meus grandes tesouros, presentes em meus pensamentos e coração ao longo destes anos, uma prova incontestável de que jamais os esqueci, mesmo nos momentos em que parecia estar distante e cheio de preocupações com relação às dificuldades enfrentadas para conciliar todos os compromissos que pesavam sobre nós. Vencemos!

AGRADECIMENTOS

A meu orientador e amigo, Prof. Dr. Alain Laurent Marie Robin que, com humildade e bom humor “à Francesa” e sem deixar de ser incisivo e crítico, acompanhou-me todos os instantes, ajudou a tornar-me o profissional melhor que hoje sou. Aos professores do DEMAR que igualmente colaboraram com sua sabedoria e conhecimento para sustentar os muitos aspectos técnicos que fundamentam este trabalho. Aos membros da banca examinadora que contribuíram significativamente para preencher as lacunas que restavam à concretização deste trabalho.

À EMBRAER, uma retribuição a altura da oportunidade concedida de aprimorar meus conhecimentos e pela oportunidade de conciliar minha evolução profissional com uma proposta de trabalho que vai de encontro à meta de tornar mais objetiva nossas decisões no complexo universo dos processos especiais de tratamentos de superfície. Aos líderes e amigos no setor aeroespacial Eng^o Luiz Paulo Lopes, Ger. do Departamento de Garantia da Qualidade (AVIBRAS), aos Gerentes e Gestores da Divisão da Qualidade na EMBRAER Adilson Pastorelli, Fernando Arthur Cavazzoni Jr., Wagner Luz Schneider de Freitas, Vilmar da Silva do Vale, Paulo Ferreira e Valdir Furlan Jr. Que ao longo desta caminhada contribuíram e apostaram diretamente no meu sucesso neste trabalho. Aos líderes e amigos das Divisões de Produção e Engenharia da EMBRAER que, com seu apoio e conhecimento, ajudaram-me a gerar a inspiração para este trabalho. E, enfim, a todos os parentes e amigos que ainda guardo até hoje, por sua atenção e torcida constante, demonstrada pelas inúmeras mensagens de força e coragem para que não desistisse jamais frente aos desafios impostos por mais esta meta de vida.

"Se conheces o inimigo e conheces a ti mesmo, não precisas temer o resultado de cem batalhas. Se conheces a ti mesmo, mas não conheces o inimigo, por cada vitória sofrerás também uma derrota. Se não conheces a ti mesmo e nem conheces o inimigo, perderás todas as batalhas".

Sun Tzu, "A Arte da Guerra".

RESUMO

PACHECO, L.G. **Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para Controle de Processos de Tratamento de Superfície no Setor Aeroespacial.** 2007. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena - SP, 2007.

Corpos de prova (CDP) de liga aeronáutica AA 2024-T3 divididos em 7 grupos de triplicatas de vários tratamentos de superfície conforme normas válidas na indústria aeronáutica (cada triplicata representando uma condição de proteção que evoluía de totalmente não protegido até o maior nível aplicável de proteção), foram submetidos a medições de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), simulações de degradação por corrosão através de testes acelerados padronizados (Névoa Salina, ASTM B117) e à simulação de defeitos comuns a operações de processo e montagem de aeronaves e fabricação de suas peças primárias foram feitas nestes corpos de prova para avaliar a eficácia da aplicação da técnica de EIS para auxiliar no controle de processos de tratamentos de superfície aplicáveis ao setor aeroespacial. Para assegurar confiabilidade aos resultados, foi aplicado um delineamento estatístico de experimentos baseado em um experimento fatorial saturado envolvendo duas variáveis de controle (Tratamento de Superfície e Frequência de Corrente Alternada), duas variáveis de resposta (impedância e ângulo de fase) e dois blocos (amostras e repetições). A sinergia entre os cuidados empregados nas condições experimentais, o tipo de delineamento de experimento aplicado e o tamanho amostral foram decisivos para eliminarem-se interferências devidas a violações de hipóteses nas análises de variância. Agregando-se informações do atual contexto global de padronização e suas dificuldades inerentes, geraram-se resultados que vão de encontro a conclusões já confirmadas em outros trabalhos e pela própria experiência estabelecida há anos em campo. O resultado demonstra-se promissor e permite estabelecer estratégias para implementação da técnica em trabalhos de campo.

Palavras-Chave: Corrosão. CPCC. Impedância Eletroquímica. EIS. Tratamentos de Superfície. Aeroespacial. Desastres Aéreos. Aloha 243. Ensaio Não Destrutivo. NDT.

ABSTRACT

PACHECO, L.G. **Analysis of viability of implantation of Electrochemical Impedance Spectroscopy Technique for Surface Treatment Process Control in the Aerospace Sector.** 2007. 142 f. Dissertation (Master of Sciences in Materials Engineering). Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena - SP, 2007.

Test specimens of AA 2024-T3 divided into seven groups of triplicates (each group representing a superficial protection, from non protected to the most effective applicable level of protection) were submitted to Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements, simulations of corrosion degradation via standardized accelerated tests (Salt Spray, ASTM B117) and of simulation of common defects in assembly operations in aircraft manufacture and in the production of its primary parts according to valid standards in the aeronautical industry, aiming to evaluate the effectiveness of the application of EIS to assist in the control of processes of applicable of surface treatments in the aerospace sector. To assure reliability to the results, a factorial experiment was applied involving two control variables (Treatment of Surface and Alternating Current Frequency), two response variables (impedance and phase angle) and two blocks (samples and repetitions). The synergic effect involving the care taken in the experimental conditions, the type of experimental design and the sampling size were important to validate the results facing violations of hypotheses in the analysis of variance method. Adding information from the current global context of standardization and its difficulties, the experimental results generated resulted in the confirmation of conclusions already known in literature and in the own established “shop floor” experience accumulated for years in this field. The result has demonstrated itself promising and allows establishing strategies for implementation of the technique in surface treatment processes.

Keywords: Corrosion. CPCP. Electrochemical Impedance Spectroscopy. EIS. Surface Treatment. Aerospace. Air Disasters. Aloha 243. Non Destructive Testing. NDT.

SUMÁRIO

1	Introdução	9
1.1	Aloha Airlines, Vôo 243, 28 de Abril 1988: “Lessons Learned”?	10
1.2	Os Custos da Corrosão nos EUA e a inserção dos setores Aeroespacial e de Defesa neste contexto	15
1.3	Detecção e Identificação de tipos de corrosão que afetam aeronaves	17
2	Proteção dos Materiais Metálicos contra a Corrosão através de Tratamentos de Superfície: Noções de Tratamentos de Superfície ...	19
2.1	Modelo físico-químico de adesão entre uma superfície metálica e um polímero	21
2.2	O primeiro tratamento de superfície: Limpeza do substrato	22
2.3	Tratamentos de Superfície e Revestimentos Orgânicos: proteção robusta contra a corrosão	29
2.4	Cromeação por Conversão Química (Chromating Conversion Coatings)	33
2.4.1	Química dos Compostos de Cromo III (Cr^{+3})	34
2.4.2	Formação das Camadas de Conversão Química por Cromeação (CrO_3)	38
2.5	Anodização	46
2.5.1	Anodização Crômica	48
2.5.2	Anodização Sulfúrica	50
2.5.3	Anodização Sulfúrica Dura	53
3	Avaliação e Monitoramento de Tratamentos de Superfície	54
3.1	Ensaio Acelerado de Corrosão – Até que ponto são válidos?	55
3.1.1	Ensaio de Degradação de Tintas por radiação Ultravioleta	57
3.1.2	Salt Spray: Realidades e Tendências	59
3.1.3	Ensaio Acelerado Cíclico	63
4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	68
4.1	Fundamentos Básicos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	72
4.2	A Célula de Medição de Impedância	75
4.3	Instrumentação de EIS	76
4.4	Análise de dados de EIS	77
5	Objetivo	84
5.1	Parte experimental	84
5.2	Materiais e Métodos	85
6	Resultados Experimentais, Análise e Discussão de Resultados	93
6.1	Sobre Circuitos Equivalentes	98
6.2	Análises dos Resultados Experimentais	103
6.2.1	Validação estatística dos resultados	103
6.2.2	Comparação entre Tratamentos de Superfície	111
6.2.3	Aplicações da EIS: Estudo de Casos	116
6.2.3.1	Metalização e Prevenção de Desastres por Descargas Eletrostáticas	116

6.2.3.2	Aeronaves pintadas somente com primer e riscos implicados	123
6.2.3.3	Degradações das Camadas de Conversão Química	126
6.2.3.3.1	Análise da resistência à corrosão pelo teste de névoa salina (ASTM B117)	127
6.2.3.3.2	Degradação Térmica e perda da capacidade da proteção ativa	133
6.2.3.4	Detecção de defeitos nos tratamentos de superfície	138
7	Conclusão	142
7.1	Próximos Passos	144
7.1.1	Padronização do Teste	144
7.1.2	Validação Estatística	145
7.1.3	Abrangência da Técnica ao Controle e Prevenção contra Corrosão em Aeronaves nas etapas de Inspeção durante a montagem ou ao longo da vida útil do produto	146
	Referências	149

1 – Introdução

A Indústria Aeroespacial tem sua rotina de trabalho regida por um dos mais rigorosos sistemas de normas e de qualidade existentes no setor produtivo. Atrás de expressões de humor negro como “em uma aeronave em bom estado, o número de decolagens necessariamente é igual ao número de aterrissagens” ou “avião não conta com pista de acostamento” traduz-se uma realidade incontestável de que a aprovação de qualquer produto ou subproduto no setor aeroespacial deve ser abordada por ações preventivas mais que corretivas. Ainda que estatísticas atestem pelo alto grau de segurança de veículos de transporte aéreo, toda vez que um sinistro com queda de aeronaves toma lugar na imprensa, seu impacto é significativamente mais chocante que o número de mortes no trânsito sob uma mesma base de comparação (mesmo que o número anual de vítimas fatais neste último seja expressivamente maior que no primeiro). Daí, em toda cadeia produtiva, a importância da informação objetiva é evidenciada desde em sistemas de normalização técnica, qualidade e até mesmo em cláusulas de contrato entre operadoras aéreas, montadoras, fornecedores de matérias-primas e prestadores de serviços subcontratados. Por ocasião da lembrança de sinistros que a sociedade não gostaria de verem-se por repetir (e.g., o acidente aéreo descrito em 1.1), todo o setor aeroespacial passou a perseguir estratégias que possam prever com antecedência e segurança o risco de manifestação de falhas catastróficas ainda em um momento em que elas mal se manifestam. Nestes termos, o investimento em tecnologias de monitoramento não destrutivas ganhou um vasto terreno, visto que a velha máxima em que “é melhor prevenir que remediar” é extensível também para a preservação dos estoques de matéria-prima e aumento de vida útil dos produtos dela vindouros.

1.1 – Aloha Airlines, Vôo 243, 28 de Abril 1988: “Lessons Learned”?

O vôo nº 243 da Aloha Airlines (3,11,52,68) de Hilo para Honolulu (Hawaii) decolou à 1h25min da tarde do dia 28/04/1988 com 89 passageiros e uma tripulação de seis integrantes. Após atingir seu teto operacional (24.000 pés de altitude), perdeu a fuselagem superior da região anterior à porta dianteira devido a uma repentina e explosiva descompressão interna, vitimando uma atendente de vôo que foi lançada para fora do avião instantaneamente (Clarabelle Lansing, cujas buscas pelo corpo que se sucederam por dias a fio jamais lograram êxito). O piloto comandou um pouso de emergência em Maui, conseguindo trazer todos os demais sobreviventes a salvo, restando ainda sete passageiros e um atendente de vôo seriamente ferido. A aeronave, avaliada em cerca de US\$ 5 milhões de dólares, teve danos cujos custos e condições técnicas de reparação se tornaram inviáveis, sendo transformada em sucata e canibalizada para uso de suas partes reaproveitáveis na manutenção de outras aeronaves (figura 1). O acidente repercutiu mundialmente, tornando público alguns dos problemas do envelhecimento da frota aérea, civil ou militar, existente em todo o mundo.

A falha iniciou-se ao longo de uma junção longitudinal sob a fuselagem que se submeteu a um processo de colagem estrutural. Neste, utiliza-se uma cinta adesiva impregnada com uma resina epóxi especial para colarem-se as bordas longitudinais dos painéis de revestimento de cerca de 0,036” (polegadas) de espessura. Além disso, a região colada contava com três fileiras de rebites escareados para garantir a eficácia da junção.

Tecnicamente, o processo é tal que as cargas sobre a cinta da fuselagem são transferidas integralmente para a região de colagem mais que para os rebites, permitindo

revestimentos mais finos com degradação desprezível durante sua vida sob fadiga. No entanto, o histórico desta estratégia de junção de revestimentos não deixava dúvidas quanto ao risco de falhas. Ante aos inúmeros avisos dos riscos envolvidos provenientes tanto de seu corpo de engenheiros quanto de especialistas em todo mundo, as alterações de configuração realizada pelo fabricante (Boeing) nos produtos subsequentes aos primeiros modelos seriados que foram construídos com a primeira concepção de processo de colagem estrutural na junção de revestimentos não atingiram os primeiros aviões de série, como o avião em que foi envolvido no acidente. Houve apenas orientações técnicas que, ao menos por um bom tempo (o avião contava com cerca de 20 anos de serviços à época do acidente), foram satisfatórias para prevenirem-se problemas devidos a falhas de colagem (11).



Figura 1 – Boeing 737-200 já no solo graças à bem sucedida aterrissagem da Aeronave após a explosiva descompressão que arrancou sua fuselagem superior em pleno vôo (11).

Algumas das regiões de colagem tiveram baixa durabilidade ante intemperismos, tornando-as susceptíveis a processos corrosivos. Devido à colagem ineficiente, a umidade penetrou mais facilmente nesta regiões, provocando delaminações e desencadeamento de corrosão sob atrito relativo entre superfícies (“fretting”). Com o descolamento, a transferência da carga da cinta de colagem foi transferida para as três fileiras de rebites escareados.

Entretanto, o escareamento estendeu-se por toda a espessura do revestimento, resultando em uma borda da faca criada no fundo do furo, concentrando tensão e promovendo a nucleação de uma trinca de Fadiga (figura 2). Por esta razão, a falha por Fadiga começou no revestimento mais externo ao longo da fileira de furos de rebite na junção superior, forçada mais significativamente.

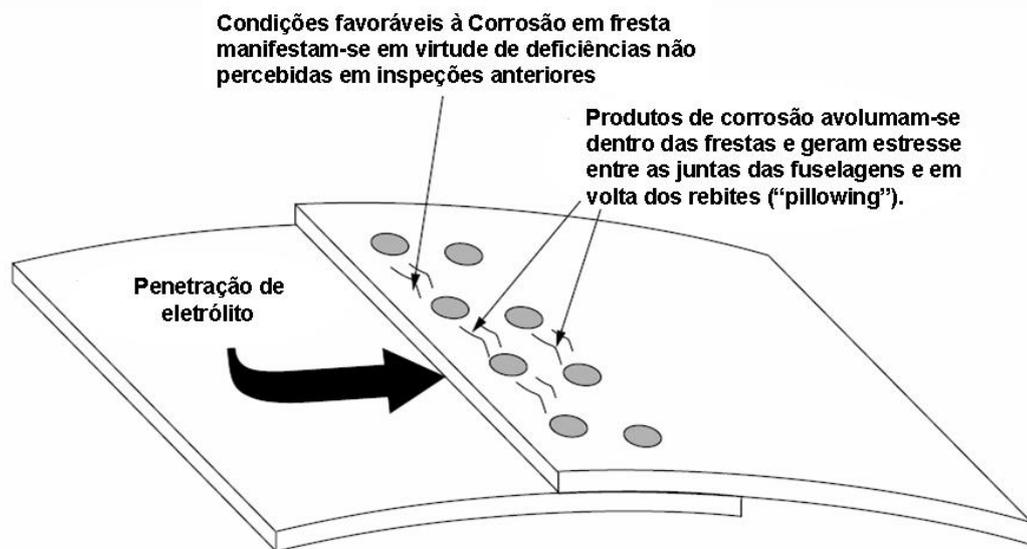


Figura 2-a (68).

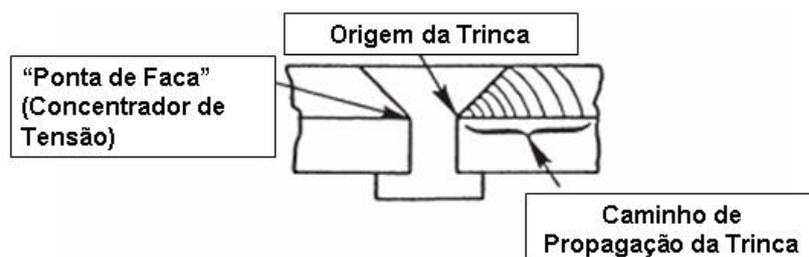


Figura 2-b (52).

Figura 2: (a) Falhas nas inspeções anteriores levam a iniciação de um processo de corrosão em fresta entre as juntas de fuselagem. A sinergia entre os esforços cíclicos e a abrasividade dos resíduos nas frestas submetem os pontos de junção a esforços de cisalhamento sobre os corpos dos rebites (66); (b) Esboço de um rebite escareado e de uma rachadura de Fadiga associada observados nas linhas aéreas 737 de Aloha. Ao final, com a evolução da corrosão, os rebites romperam-se por não suportar os esforços cisalhantes em torno de si (52).

Através das várias evidências levantadas na fase de investigação sobre as causas-raízes do acidente, o relatório elaborado pelo **National Transportation Safety Board (NTSB)**, órgão Norte-Americano de investigações sobre acidentes aeronáuticos) esclarece que a fileira superior de rebites já estava comprometida antes da decolagem do voo do acidente (3). A mesma não foi detectada devido ao precário programa de manutenção da operadora (Aloha Airlines). Em linhas gerais, o laudo final concluía os seguintes (figura 3):

- Falha do programa de manutenção da Aloha em detectar a presença de danos significativos nas zonas de colagem. A própria operadora demonstrou notória negligência em procedimentos básicos de manutenção mesmo tendo em vista a idade da aeronave (19 anos de vida útil, tempo de vida médio de uma aeronave comercial: 20 anos);
- Delaminação na zona de colagem e conseqüente corrosão sob esforços de atrito relativo (“fretting”, causados sinergicamente pela perda de adesão da colagem nas juntas dos revestimentos em função do acúmulo de produtos de corrosão que se sucedeu nesta região e com efeito sinérgico abrasivo dos resíduos de corrosão que “lixavam” as superfícies dos revestimentos nas regiões de junção e que, em condições dinâmicas de voo, manifestam movimento relativo);
- Rompimento catastrófico dos rebites em decorrência dos esforços elevados de cisalhamento que finalmente conduziram à separação da parte superior da fuselagem;
- A inércia da parte do órgão homologador (**FAA - Federal Aviation Administration**) por não adotar posturas mais firmes com ambos também foi

relevante, tendo em vista a falta de comunicação por parte do fabricante em não antecipar ao FAA fatos altamente relevantes que antecederam o acidente.

TECHNICAL REPORT DOCUMENTATION PAGE			
1. Report No. NTSB/AAR-89/03	2. Government Accession No. PB89-910404	3. Recipient's Catalog No.	
4. Title and Subtitle Aircraft Accident Report--Aloha Airlines, Flight 243, Boeing 737-200, N73711, near Maui, Hawaii, April 28, 1988		5. Report Date June 14, 1989	
		6. Performing Organization Code	
7. Author(s)		8. Performing Organization Report No.	
		9. Performing Organization Name and Address National Transportation Safety Board Bureau of Accident Investigation Washington, D.C. 20594	
12. Sponsoring Agency Name and Address NATIONAL TRANSPORTATION SAFETY BOARD Washington, D.C. 20594		10. Work Unit No. 4886A	
		11. Contract or Grant No.	
13. Type of Report and Period Covered Aircraft Accident Report April 28, 1988		14. Sponsoring Agency Code	
		15. Supplementary Notes	
16. Abstract: On April 28, 1988, at 1346, a Boeing 737-200, N73711, operated by Aloha Airlines Inc., as flight 243, experienced an explosive decompression and structural failure at 24,000 feet, while en route from Hilo, to Honolulu, Hawaii. Approximately 18 feet of the cabin skin and structure aft of the cabin entrance door and above the passenger floorline separated from the airplane during flight. There were 89 passengers and 6 crewmembers on board. One flight attendant was swept overboard during the decompression and is presumed to have been fatally injured; 7 passengers and 1 flight attendant received serious injuries. The flightcrew performed an emergency descent and landing at Kahului Airport on the Island of Maui.			
The safety issues raised in this report include: the quality of air carrier maintenance programs and the FAA surveillance of those programs, the engineering airworthiness of the B-737 with particular emphasis on multiple site fatigue cracking of the fuselage lap joints, the human factors aspects of air carrier maintenance and inspection for the continuing airworthiness of transport category airplanes, to include repair procedures and the training, certification and qualification of mechanics and inspectors.			
17. Key Words decompression; disbonding; fatigue cracking; corrosion; multiple site damage (MSD); FAA surveillance; maintenance program; nondestructive inspection		18. Distribution Statement This document is available to the public through the National Technical Information Service, Springfield, Virginia 22161	
19. Security Classification (of this report) UNCLASSIFIED	20. Security Classification (of this page) UNCLASSIFIED	21. No. of Pages 262	22. Price

* NTSB Form 1765.2 (Rev. 5/88)

Figura 3 – Página-resumo do laudo técnico do relatório emitido pelo NTSB (3)

A repercussão mundial deste acidente levou o FAA a convocar uma Conferência Internacional sobre o envelhecimento de aeronaves cinco semanas depois, onde foram elaboradas estratégias e medidas mais rígidas para com toda a atividade no setor Aeronáutico e que culminaram finalmente na introdução mandatória dos chamados **Programas de Controle e Prevenção da Corrosão em Aeronaves** (1992) como parte dos requisitos de homologação para operadoras e fabricantes. Focalizou também a atenção no problema de danos multiplamente localizados (ou, como é mais conhecido “MSD” - em inglês, **Multiple Site Damage**), isto é, da múltipla variedade de efeitos da corrosão e da fadiga sobre aviões e demais veículos aéreos depois de decorrido um tempo expressivo de sua vida útil. A partir desta diretriz, sucederam-se fóruns de discussões como o promovido pela Sociedade Real Aeronáutica, enfatizando a necessidade de se implementarem programas de Inspeção Não Destrutiva (**NDI – Non Destructive Inspection**) como parte dos esforços de ação preventiva para o monitoramento da corrosão e dos seus focos potenciais de manifestação (11).

1.2 – Os Custos da Corrosão nos EUA e sua inserção nos setores Aeroespacial e de Defesa neste contexto.

Em 2002 foi concluído o resultado de um estudo de 2 anos (1999-2001) promovido pela **Federal Highway Administration** e outros órgãos colaboradores (46) onde se denota a cifra de US\$ 276 Bilhões anuais por conta de prejuízos causados pela corrosão, dos quais US\$ 20 Bilhões são atribuídos às perdas com materiais de defesa e US\$ 29,7 Bilhões no setor de transportes, dos quais US\$ 2 Bilhões atribuídos ao setor Aeronáutico comercial (Figura 4). O número expressivo de missões militares em que aquele país participa, sua grande atividade

comercial e industrial e o ciclo de vida intensivo dos aviões (civis ou militares) requerem cuidados freqüentes com manutenção de modo a atingir a durabilidade média convencional esperada de 20 anos de vida útil.

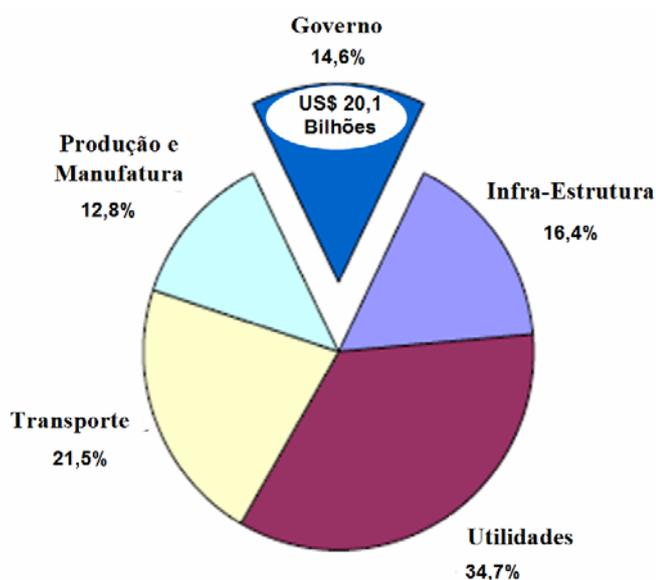


Figura 4-a

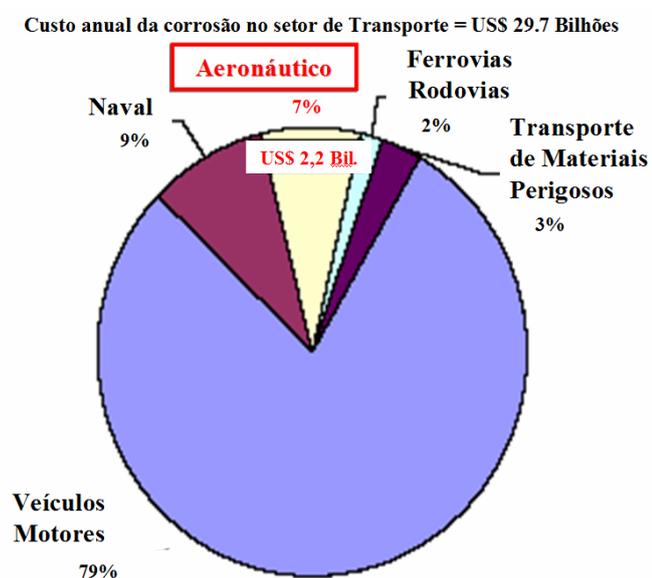


Figura 4-b

Figura 4 – Custos da Corrosão nos EUA (1999-2001): a) Distribuição percentual por setor; b) Distribuição percentual dentro do setor de transportes (46).

1.3 – Detecção e Identificação de tipos de corrosão que afetam aeronaves.

A maioria dos tipos de corrosão que podem vir a se manifestar sobre qualquer metal pode ser enquadrada razoavelmente em um de 8 tipos característicos cuja classificação baseia-se na morfologia e aparência dos resíduos de corrosão (figura 5), a saber:

- Corrosão uniforme ou generalizada
- Corrosão puntiforme ou por pite
- Corrosão por aeração diferencial, incluindo corrosão sob depósitos e filiforme
- Corrosão galvânica
- Corrosão por erosão, por cavitação e por atrito relativo entre superfícies
- Corrosão intergranular, incluindo esfoliação
- Corrosão seletiva, incluindo dezincificação e corrosão grafítica
- Corrosão influenciada por fatores ambientais, incluindo corrosão sob tensão fraturante, por fadiga e fragilização por hidrogênio.

Há casos em que um tipo pode ser enquadrado em várias categorias e há casos em que nem mesmo se enquadram em nenhum deles (e.g., fragilização por metal líquido). Assim mesmo, esta classificação é satisfatória para a maioria dos casos práticos e sempre que for pertinente far-se-á referência a ela ao longo deste trabalho. Por simplicidade, categorizam-se os tipos de corrosão existentes em dois grupos básicos (figura 5-b): os observáveis com vista desarmada ou lupas de aumento (macroscópica) e os detectáveis com o uso de outros recursos

auxiliares para que sejam detectáveis em tempo de evitarem-se danos irreversíveis ou catastróficos ao material ou estrutura inspecionados (microscópica). Nesta última, encontram-se a quase totalidade das formas de corrosão localizada, perigosas por só serem perceptíveis visualmente quando os danos já se manifestaram, serem irreversíveis, além de possivelmente catastróficos.

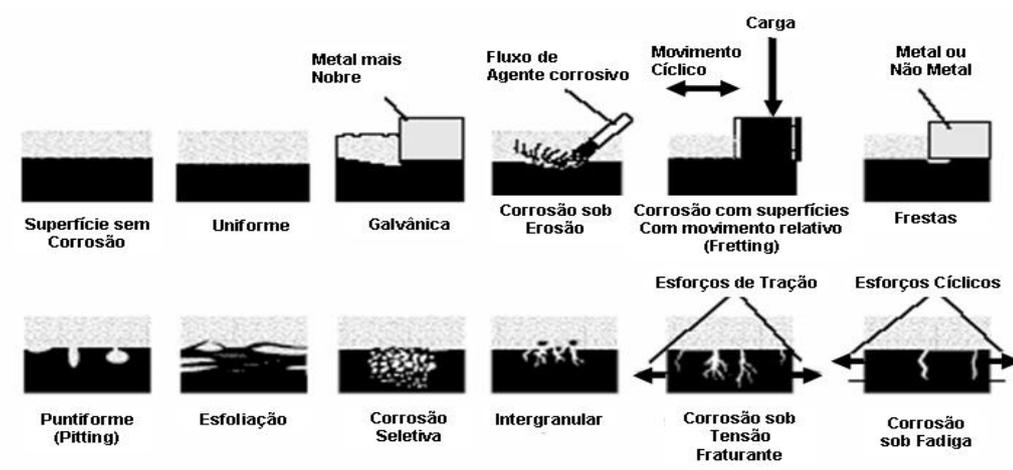


Figura 5-a

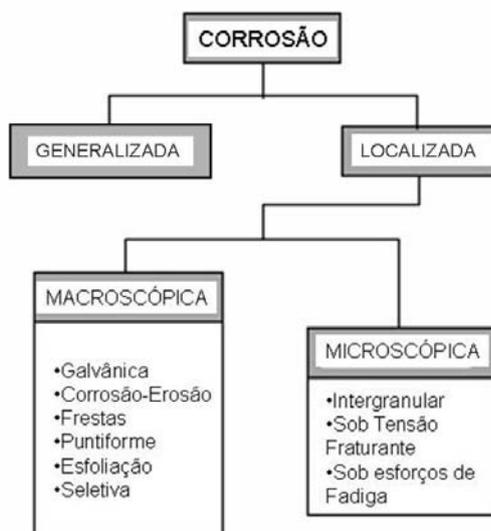


Figura 5-b

Figura 5-a – Tipos Característicos de Corrosão; 5-b - Classificação quanto à extensão da localização dos focos de corrosão (29).

2 – Proteção dos Materiais Metálicos contra a Corrosão através de Tratamentos de Superfície: Noções sobre Tratamentos de Superfície.

Será feito um breve resumo dos fundamentos que estão relacionados às estratégias empregadas para mostrar como as formas de alterações de superfície podem influenciar na resistência à corrosão dos materiais metálicos. A maioria das estratégias de proteção anticorrosiva consiste na aplicação de revestimentos inorgânicos e orgânicos (nesta seqüência). Em virtude da variedade e complexidade inerentes de cada alternativa possível dentre os tratamentos de superfície possíveis, o foco deste trabalho ficará restrito ao alumínio e suas ligas para uso aeronáutico e, em particular, a Série 2XXX, por simplicidade e conveniência. Das séries existentes, a série 2XXX é a mais susceptível às diversas formas de Corrosão existentes (alto teor de cobre – aproximadamente 4%). Decorre que todos os sistemas normativos usam-na como referência para aprovar e controlar processos de tratamentos de superfície baseando-se nos resultados sobre “o pior caso”.

Nos projetos de controle e prevenção contra a corrosão, os materiais que irão conceber o produto final devem ser tais que consigam assegurar sua funcionalidade no prazo mais longo possível, o que só é possível com estratégias mais robustas de proteção. A durabilidade dos materiais incorporados a qualquer produto é premissa básica para que seu valor econômico seja atrativo não só para o consumidor, mas também é uma vantagem competitiva disputada por fabricantes visto que a maior resistência ante as variadas formas de degradação aumenta o seu tempo de vida útil, requerendo menos intervenções para reparos, retrabalhos e até mesmo sua reposição.

No caso de produtos feitos de unidades manufaturadas a partir de matérias-primas metálicas (ex.: carros, aeronaves, navios e suas partes), as peças metálicas primárias que compõem uma unidade ou uma de suas subunidades devem apresentar resistência à corrosão nos meios com os quais elas irão interfacear. Na maioria das vezes, há necessidade de se prover uma proteção suprida artificialmente nas superfícies dos materiais através de uma grande variedade de processos físico-químicos que compõem o que se chama de Engenharia de Superfície e os processos aplicados são freqüentemente denominados de **Tratamentos Superficiais**. De acordo com normas de certificação de sistemas de qualidade (e.g., SAE AS 9100 e ISO 9001:2000), estes se enquadram na classificação sistêmica de “**Processos Especiais**”, cujos resultados não podem ser auferidos senão quando do acompanhamento da vida útil do produto ou cuja medição direta de características-chaves do produto não é possível ou economicamente viável, obrigando ao fabricante controlar sua qualidade preventivamente através de variáveis de processo.

A estratégia de proteção anticorrosiva convencionalmente aplicada baseia-se em proteção híbrida multicamada e têm sido adotadas desde a década de cinquenta do século passado. Sua eficácia decorre da aplicação na seqüência correta de todos os requisitos técnicos e preconizada por tal estratégia. Para um melhor entendimento de todos os seus pontos-chaves, a compreensão do fenômeno de adesão entre metais e polímeros faz-se necessária. Por haver diversas teorias físico-químicas de adesão metal-polímero que explica a adesão de materiais orgânicos tais como tintas, vernizes, adesivos, selantes e outros materiais poliméricos sobre metais, concentrar-se-á a abordagem utilizada quando se consideram interações físico-químicas entre tintas e substratos.

2.1 - Modelo físico-químico de adesão entre uma superfície metálica e um polímero.

A maioria dos metais de engenharia e suas ligas formam uma camada de óxido feita com átomo do próprio metal quando expostos ao ambiente atmosférico (denominada de “camada de passivação” – não confundir com o processo de proteção que leva o mesmo nome aplicável à proteção de aços). Devido à umidade envolvente, os átomos de oxigênio mais externos hidratam-se, favorecendo a interação de outros grupos polares com esta camada hidratada, inclusive mais moléculas de água (graças às interações intermoleculares do tipo ponte de hidrogênio).

Admitindo a ausência de outras substâncias, a disposição de camadas que resultam a partir do metal base pode ser observada na figura 6-a. A mesma camada hidratada que favorece a adesão de grupos polares da água também atrai grupos polares de outras moléculas ou substâncias de caráter polar ou iônico através de interações do tipo pontes de hidrogênio, forças de Van Der Waals ou de London.

A figura 6-b representa um **modelo de adesão ideal** de uma resina epoxilada com a superfície metálica de um material ao qual irá ser sobreposta conforme o modelo aqui explicitado. Embora o exemplo esteja direcionado à adesivos, seu conceito é aplicável à adesão de outros agentes tais como selantes, tintas, vernizes e similares. Quanto maior a oferta de hidroxilas livres, maior a resultante das forças de interação e maior sua adesão ou **ancoragem** (os *loci* funcionam como uma “âncora” do revestimento). À combinação de fatores físicos e químicos que levam a um aumento o número de pontos (*loci*) de adesão dá-se o nome de “**ativação da superfície**”.

Situações ideais de interação metal-polímero onde outros elementos que não estes dois estejam presentes não se observam na prática facilmente dada a exposição dos materiais a condições reais de contaminação ambiental, onde outras substâncias vão interagir diretamente com a superfície do metal (figura 6-c). Contaminantes na superfície de óxido hidratado interferem na adesão do polímero que se deseja depositar sobre o metal, em virtude das interações competitivas que o polímero terá de estabelecer com os contaminantes externos. A umidade também pode vir a ser um fator prejudicial se sua concentração na atmosfera for muito elevada (e.g., em ambientes onde há formações de vapores aquosos, a água será um competidor natural contra os resíduos polares dos polímeros na disputa pelos *loci* de adesão sobre o metal). O próprio metal base não é necessariamente puro (ex.: ligas metálicas), aumentando a complexidade da superfície de óxido hidratado e trazendo diferenciações em termos de uniformidade de atração ou adesividade.

2.2 - O primeiro tratamento de superfície: Limpeza do substrato.

Visando assegurar o contato íntimo entre metal e polímero, torna-se mandatória a limpeza prévia dos contaminantes existentes nos substratos de contato mediante remoção técnica e sistemática, caracterizando-se a primeira etapa básica que antecede qualquer tratamento de superfície: **a limpeza da superfície**. Embora o texto restrinja-se aos metais, este preceito é aplicável a qualquer tipo de superfície cujo propósito final é o de garantir a máxima e mais uniforme interação possível entre o material a ser revestido e o revestimento sobre ele aplicado.

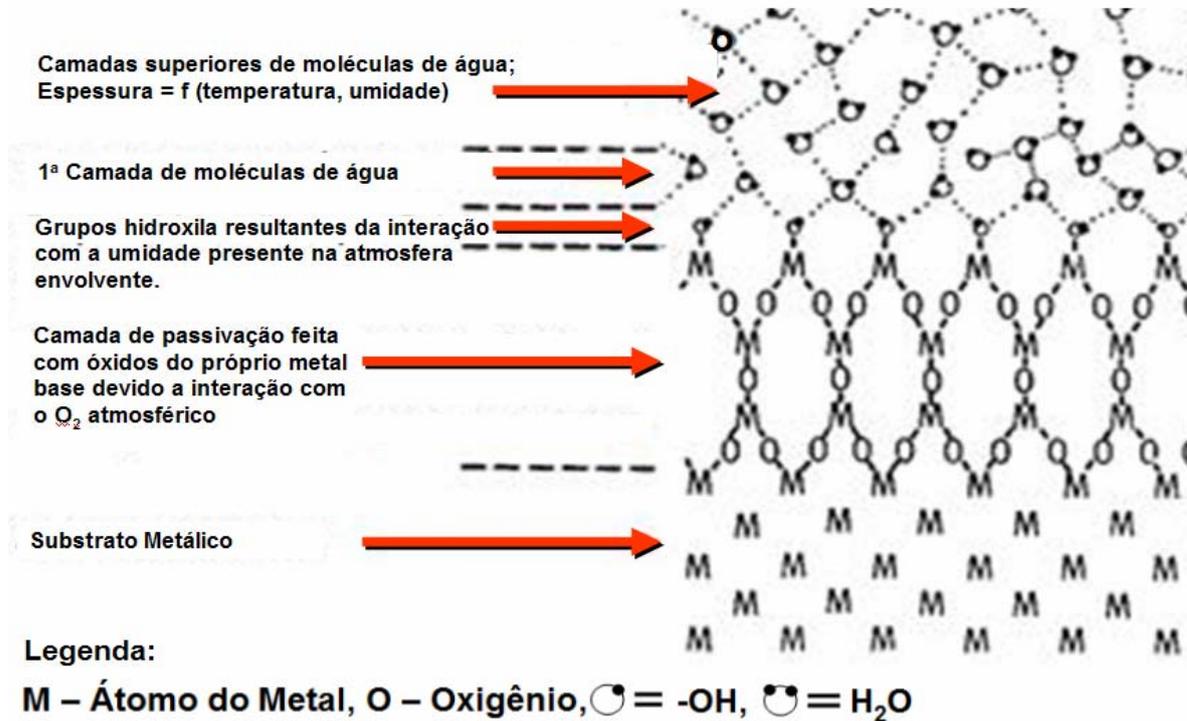


Figura 6-a

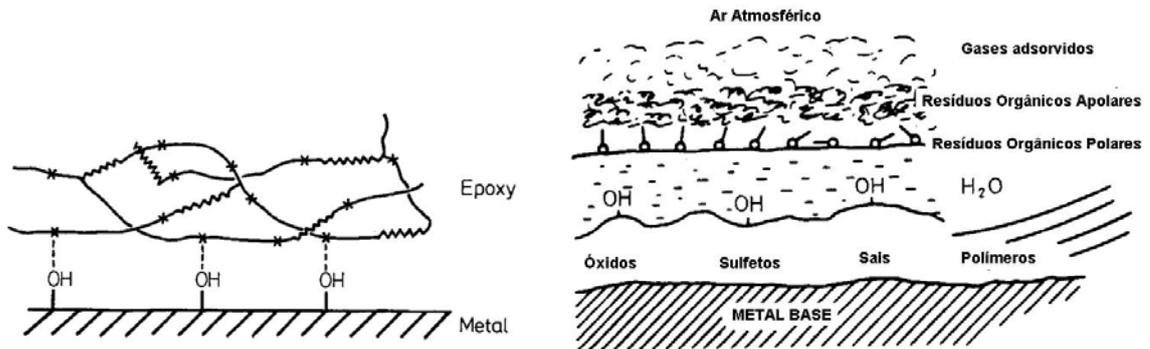


Figura 6-b

Figura 6-c

Figura 6-a) Modelo físico-químico da disposição de camadas dispostas a partir de um metal base exposto à atmosfera ambiente (34 e 86).; 6-b) Modelo físico-químico de interação entre uma resina (epóxi) e metal a ser revestido por ela (34); 6-c) Sequência de camadas de diferentes substâncias presentes na atmosfera adsorvidas espontaneamente nas superfícies metálicas (34).

A figura 7-a demonstra esquematicamente todas as forças de interação básicas envolvidas no sistema de adesão metal-polímero para o exemplo de um processo de colagem estrutural. Além da adesividade, espera-se que o polímero em contato com o substrato apresente boa **coesão**, propriedade relacionada às resistências internas da estrutura polimerizada ante os esforços que levem ao seu rompimento ou fratura e, portanto, de caráter intramolecular. Entende-se por **contaminante** todo tipo de material estranho aos elementos básicos de um sistema em estudo (e.g., figura 7-b) cuja presença é geralmente não intencional, mas que altera ou prejudica o resultado funcional desejável para este sistema. Basta que uma gota de óleo ou mesmo uma partícula de sílica (SiO_2) se interponham entre o polímero e o metal para que este sistema esteja **contaminado** por estas substâncias (**contaminantes** ou **impurezas**), que irão competir com o polímero pelos *loci* de interação metal-polímero, prejudicando a sua adesão. Note que esta definição é situacional ou circunstancial. Uma superfície metálica que esteja protegida com óleo protetivo aguardando uma próxima etapa de processamento não está necessariamente contaminada (o óleo protege o material isolando-o do meio externo), mas passará a estar se este óleo (agora, um **contaminante**) não for removido durante a aplicação de alguma tinta protetiva.

A figura 7-c mostra que um processo de limpeza resulta da combinação do conhecimento que se tem da natureza do substrato e de seus contaminantes, assim como de fatores físico-químicos atuantes entre eles. Em soluções aquosas, os agentes de limpeza deverão ser capazes de penetrar, absorver ou degradar o meio contaminante e dispersá-lo no meio do agente de limpeza para que possa ser emulsificado ou solubilizado e finalmente lixiviado para fora da superfície. Esta etapa é normalmente denominada de **enxágüe** quando feita em soluções aquosas e invariavelmente feita com água industrial com baixos teores de sólidos totais e pH próximo da neutralidade.

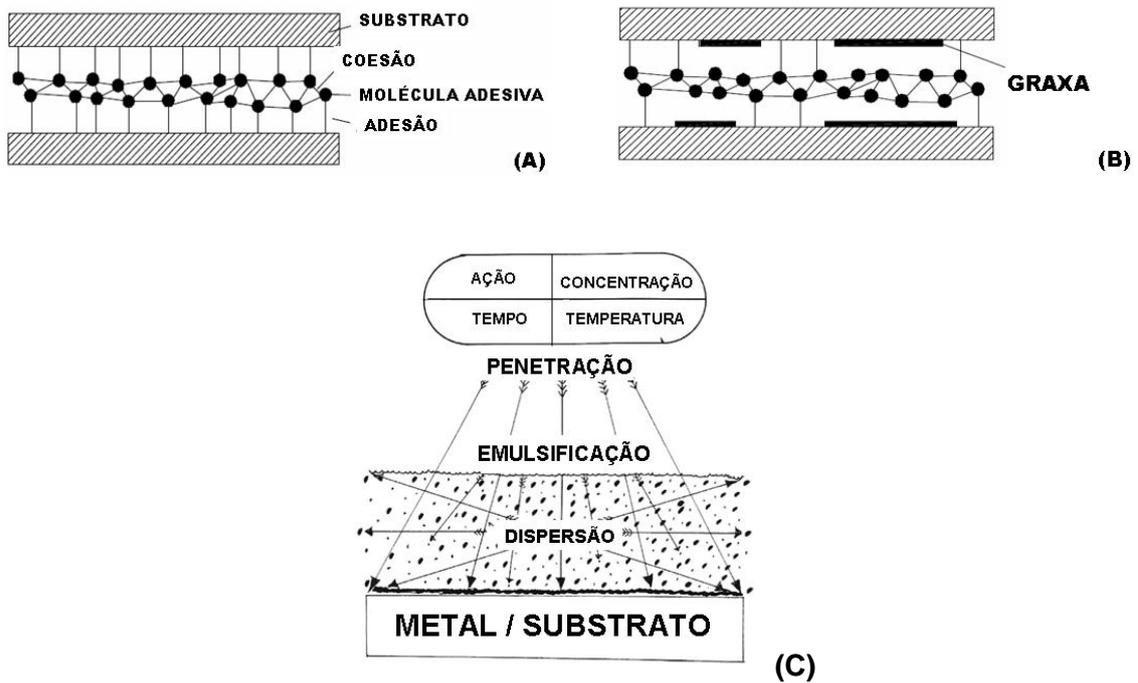


Figura 7– (a) Representação esquemática da interferência de áreas contaminadas com oleosidades sobre os loci de adesão em colagem de duas placas metálicas; (b) Interferência das interações metal-polímero em função da presença de contaminante oleoso (39); (c) Representação das ações básicas de processo de limpeza química convencional (32).

É possível identificar a limpeza técnica adequada de preparação de uma superfície para tratamento posterior conforme a natureza do contaminante presente. Valem as seguintes classificações:

- Contaminantes provenientes de derivados de petróleo requerem desengraxantes orgânicos apolares com afinidade por derivados de petróleo. Neste caso prevalece o princípio do “*similis, similis*” (semelhante dissolve semelhante). Óleos protetivos e lubrificantes de base parafínica enquadram-se na categoria de contaminantes a serem removidos no **desengraxe orgânico**.

- Na etapa seguinte, os agentes de limpeza neste grupo contêm substâncias de efeito surfactante e o mecanismo de limpeza, conseqüentemente, tem ação detergente sobre os contaminantes (principalmente os remanescentes do desengraxe orgânico). Por ser mais susceptível a ataque químico na faixa alcalina, o alumínio e suas ligas apresentam maior facilidade de remoção de contaminantes orgânicos de caráter polar (e.g., óleos de corte utilizados em usinagem de metais) e alguns contaminantes inorgânicos solúveis em água, e.g., óxidos fortemente aderidos à superfície ou cátions do metal base e dos elementos da sua liga solubilizados e saponificados durante o processo de limpeza que permaneceram sob os flocos compactados durante os processos de conformação mecânicos (figura 8). O resultado da sinergia entre estes dois mecanismos de limpeza nesta etapa faz com que seja convencionalmente denominada de **desengraxe alcalino**.

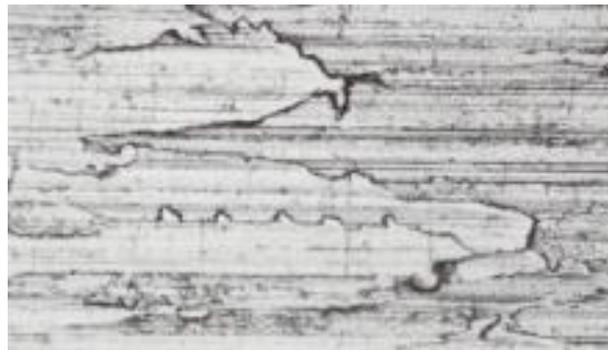


Figura 8 – Floco compactado/prensado sobre um perfil laminado de alumínio conformado à quente: os resíduos dos banhos alcalinos podem ficar retidos e inacessíveis ao desengraxe convencional por solvente (76).

- Ao final, espera-se do substrato um alto poder de umectação, fundamental para garantir a qualidade do tratamento de superfície posterior e a aplicação do revestimento complementar (e.g., tintas, adesivos, selantes etc.). Na prática, esta propriedade é evidenciada através do **teste de quebra d'água** conforme ASTM F-22 (*Standard Test Method for Hydrophobic Surface Films by the Water-Break Test*, figura 9). Posiciona-se o material adequadamente para o teste, enxaguando-o com água e observa-se a continuidade do filme de água que escorre em sua extensão. A evidência de gotas ou filmes de água espalhados sobre a superfície (e.g., bifurcamento em “Y” durante um escoamento vertical) revela “quebras” do filme e o produto é retornado ao processo para nova limpeza. Atualmente, ante a demanda mundial pela eliminação de solventes parafínicos nos tratamento de superfície, muitos iniciam a etapa de desengraxe diretamente no desengraxe alcalino, gerando efluentes ecologicamente menos danosos e mais fáceis de serem tratados.
- Contaminantes inorgânicos não solubilizáveis das etapas anteriores e ainda remanescentes na superfície (e.g., muitos elementos de ligas são metais de transição cujos íons não têm afinidade com meios alcalinos) requerem agentes de limpeza ácidos para sua solubilização, definindo a etapa de **desoxidação ácida** – ou, simplesmente, **desoxidação**, denominação que predominará ao longo do texto – e os agentes correspondentes de **desoxidantes**. A escolha do desoxidante requer cuidados ainda mais críticos em virtude da maior variedade de agentes de limpeza nesta categoria com agressividade e funcionalidades distintas.

- Contaminantes que resultam da combinação de duas ou mais das categorias acima requerem combinação de agentes de limpeza ou de estratégias mistas (figura 10). Um mesmo agente ou estratégia de limpeza isoladamente pode ser adequada a um determinado material, inóqua para outro e extremamente agressiva para outros, raciocínio igualmente válido para parâmetros como tempo e temperatura de exposição do substrato ao processo de limpeza aplicado. Deve-se identificar adequadamente a combinação de agentes e parâmetros visando otimizar tanto critérios técnicos quanto a viabilidade produtivo-econômica de sua realização. Deve-se assegurar também que as condições ambientais envolvidas no processo e as condições de estocagem do produto recém-descontaminado impeçam o material de voltar a contaminar-se por substâncias presentes nos ambientes de processo e traslados entre unidades produtivas.

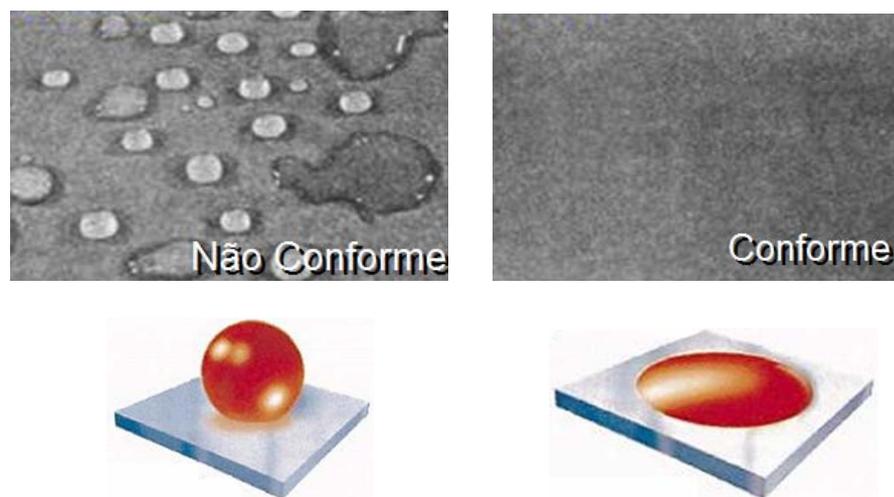


Figura 9 – Poder umectante determinado pelo teste de quebra d’água (ASTM F-22). A presença de “quebras” do filme d’água é evidência de não conformidade no processo de limpeza e para com o resultado final do teste desejado: superfície hidrofílica ou com alto poder umectante (75).



Figura 10 – Estratégias de Limpeza Química de Metais de acordo com os contaminantes (32)

2.3 - Tratamentos de Superfície e Revestimentos Orgânicos: proteção robusta contra a corrosão.

A figura 11 representa uma proteção anticorrosiva convencional na indústria automotiva. A primeira camada (h1) é denominada “primer” e as duas camadas superiores (h2 e h3) são camadas de tintas com propriedades e composições diferentes (denominadas de “acabamento” ou “top coat”). A primeira camada de tinta (h1) aplicada logo em seguida a um tratamento de superfície normalmente é uma tinta de baixa viscosidade e com alto poder umectante com facilidade de escoar através dos poros com dimensões micro ou nanométricas e que, uma vez curado, garante altos poderes de adesão e coesão do revestimento. Conforme a destinação do produto, componentes adicionais serão adicionados ao primer para conferir-lhe outras propriedades específicas (e.g., agentes anti-corrosivos, pigmentos etc.). As camadas

superiores (h2 e h3) de finalização ou acabamento (“top coat”) conferem ao produto final as características que abrangem desde especificações estéticas até às destinadas para as aplicações particulares do produto final nos ambientes onde suas funcionalidades serão empregadas (e.g., cor, brilho, resistência a agentes químicos, à abrasão etc.).

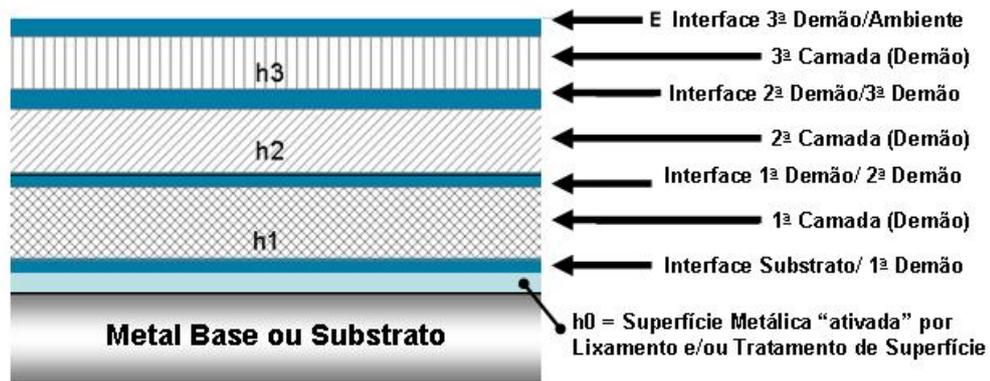


Figura 11 – Representação esquemática de um modelo de proteção multicamada para superfícies metálicas (13).

A região interfacial h0 na figura 11 entre a tinta e o metal base é uma camada de óxidos feita do próprio metal base e, no caso do alumínio, conhecida como camada de barreira (barrier layer) e é fortemente ligada ao metal base graças à sua **epitaxia** (característica de um revestimento inorgânico preservar o mesmo arranjo cristalino do metal base, assegurando máxima aderência). Esta camada anodizada preserva alguma epitaxia para com esta, tornando o conjunto fortemente aderido. Visto que os óxidos de alumínio têm alta resistividade, o processo agrega rugosidade/porosidade e boa resistência à corrosão simultaneamente. Uma simples operação de lixamento eleva o nível de rugosidade da superfície do substrato, aumentando a área de contato disponível e melhorando sua ancoragem. Se os defeitos forem tais que criem cavidades de retenção de tinta, o efeito final é mais fortuito, solidificando-se (estado “curado”) dentro da cavidade que preencheu e a adesão

se dá tal qual a tentativa de uma mão que tenta sair da boca de vaso com punho fechado (figura 12).

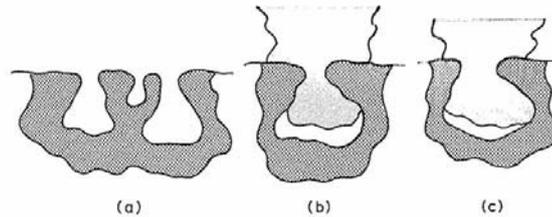


Figura 12 – (a) Seção transversal de uma superfície porosa; (b) Tinta fluida espalhando-se sobre a superfície e preenchendo poros; (c) Contração do filme de tinta após secagem (81).

O aumento da rugosidade e porosidade do substrato também pode ser conseguido quimicamente, com concomitante elevação do número de *loci* de adesão basicamente de duas maneiras: (1) Aumentando eletroquimicamente a espessura da camada de passivação (camada de óxido natural), com porosidade e rugosidade desejáveis (e.g., anodização do alumínio e suas ligas) ou (2) Interagindo substâncias quimicamente ativas com o substrato, gerando uma camada diferenciada e híbrida de óxidos e outros ânions sobre o metal base a ser protegido e que tenha poder de adesividade superior à do metal base (e.g., fosfatização de aços e conversão química por cromeação em ligas de alumínio).

A região interfacial h_0 pode ser descrita através de um exemplo real num processo de colagem estrutural entre duas superfícies metálicas (figura 13). Em 13-a, há penetração de um primer epoxilado à base d'água através da superfície porosa do substrato submetido a um tratamento de anodização fosfórica e cuja superfície resultante servirá de base para a aplicação de resina adesiva. Suas porosidades estão completamente preenchidas pelo primer, eliminando todos os espaços vazios e caracterizando-se a estrutura híbrida micro-composta (h_0) que maximiza sua ancoragem.

Na figura 13-b, a região de interface da mesma liga não conseguiu preencher todas as porosidades, nas mesmas condições e sem aplicação de primer, criando-se vazios. Em 13-c, os espaços vazios deixados em 13-b não foram preenchidos completamente pela resina, criando um gradiente de concentração de umidade entre o meio externo e os poros e facilitando a difusão da umidade através da resina de proteção. A formação de cristais hidratados próximos à superfície de contato entre as duas fases evidencia o fato. A adesividade da resina de colagem é fortemente dependente da topografia da superfície de aplicação com a ausência de primer. Havendo porosidades com geometria propícia à formação de bolsões (como os da figura 12), espaços não preenchidos criam um gradiente de difusão de umidade favorável com a atmosfera externa ao sistema metal-polímero. No caso da umidade, esta será responsável por um defeito conhecido como “**delaminação**”, no qual o polímero destaca-se da superfície como resultado da competitividade pelos *loci* de adesão com as moléculas de água na interface polímero-substrato (figura 14; 76).

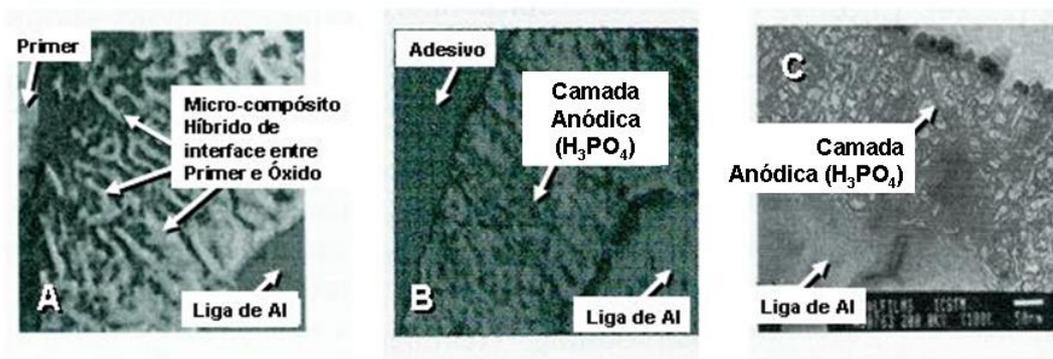


Figura 13 – Seção transversal da interfase de uma superfície de alumínio 2024A anodizada fosforicamente a ser submetida a um processo de colagem estrutural (a) a camada anodizada está completamente impregnada com primer epoxilado à base d’água; (b) adesivo aplicado sobre substrato da mesma liga sem aplicação de primer somente limpeza com solvente; (c) formação de cristais hidratados nos espaços vazios deixados em (b), principalmente próximos à superfície de contato. (76).



Figura 14 – Superfície com baixa adesividade, apresentando delaminação (39).

No caso da ancoragem de uma tinta sobre outra, é mais recomendável que a camada superior seja aplicada em condições tais que o polímero base ainda não tenha se curado completamente, em virtude do fato de a camada superior (top coat) poder penetrar em níveis nanométricos na camada polimérica inferior (admitindo-se miscibilidade entre as duas fases nestas condições), fazendo-se com que uma camada polimérica híbrida resultante da mistura das duas encarregue-se da coesão entre ambas (Região interfacial h_1/h_2 na figura 11).

A título ilustrativo, seguem-se descrições simplificadas dos principais tratamentos de superfície aplicados neste trabalho e que são de ampla aplicação em diversos setores da indústria aeroespacial, seja ela militar ou civil.

2.4 – Cromação por Conversão Química.

“Conversão Química” designa os tratamentos de superfície em que um ou mais componentes do produto utilizado para o tratamento que irão entrar em contato com o metal

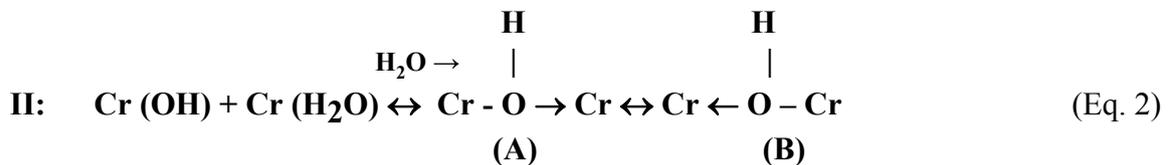
passam a fazer parte da sua superfície. É comumente referida na literatura técnica como “CCC” (abreviadamente, o acrônimo de “Chromating Conversion Coatings”).

Neste trabalho, concentrar-se-á a atenção sobre a conversão química por cromeação, amplamente utilizada na indústria aeroespacial. Em particular, o tratamento de cromeação mais aplicado no meio aeronáutico é a “Alodinação” (corruptela do nome do produto aplicado na cromeação por conversão química: Alodine 1200S™, Henkel, denominando o processo no “chão de fábrica”). Uma breve revisão sobre a química do cromo e sobre as descobertas mais recentes neste campo fazem-se necessárias para compreendermos qual o mecanismo que leva a sua formação .

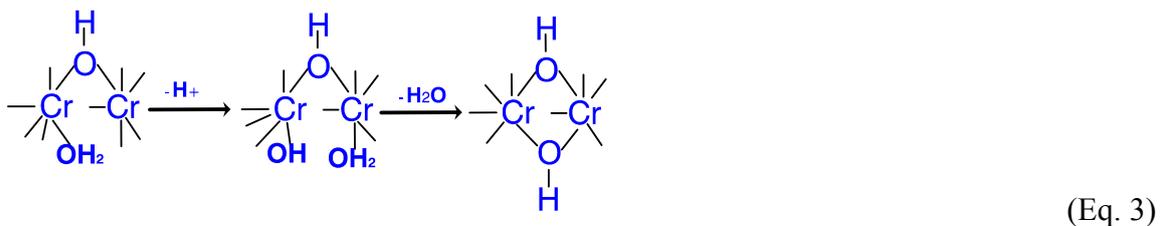
2.4.1 – Química dos Compostos de Cromo III (Cr^{+3}).

O cromo é um metal com um número da coordenação igual a seis, 6, implicando que suas valências estão distribuídas espacialmente para os vértices de um octaedro regular. Esta característica confere a ele a capacidade de dar forma a complexos químicos estáveis na solução, onde a maioria de seus compostos é muito conhecida particularmente por suas constantes elevadas de estabilidade. No caso de soluções aquosas e de baixos valores de pH, seus cátions (Cr^{+3}) são hidratados com a uma molécula da água por valência (o complexo, neste caso, recebe o nome de “aquo-complexo”), permanecendo desta maneira até uma outra carga ou o outro tipo de grupos que tem a afinidade para ele venha substituí-los, pelo princípio da estabilidade e da competição para a formação do complexo. Em meios aquosos, o íon hidroxila (OH^-) é o concorrente o mais importante mesmo ao enfrentar outros grupos de

competidores para formação de complexos (visto ser improvável que o cátion tenha alguma afinidade por ele). A razão é relacionada com uma reação denominada “**Olação**” que ocorre quando dois Cr^{+3} são ligados por uma ponte de hidroxila (OH) sob certas circunstâncias favorecidas, e.g., pH elevado. A reação é como segue em I e II, onde (A) e (B) são estruturas ressonantes.



A formação de **μ -pontes** evolui progressivamente com o aumento da concentração hidroxiliônica, reagindo como mostrado abaixo:



Do ponto de vista estereoquímico, na composição de maior compactação, os dois octaedros são ligados por uma aresta comum, como mostra a figura 15 (atenção é dirigida somente nos elementos principais do complexo, omitindo outros por simplicidade). Cada uma de ambas as pontes de hidroxila é chamada “ **μ -ponte**” (por causa de sua posição entre os cátions metálicos).

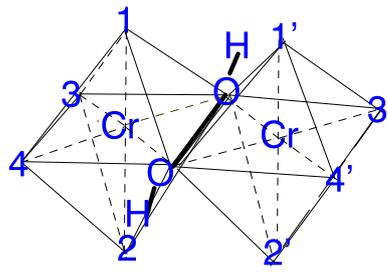


Figura 15 – Representação espacial da aproximação de dois octaedros de Cr^{+3} conforme uma aresta comum.

Como é possível ver, a aresta comum feita pelos íons hidroxila que une os octaedros posiciona ambos os cátions coplanarmente. A estrutura é mais bem estabilizada quando outros grupos ou cargas na presença de agentes quelantes pelos vértices na parte superior e/ou inferior, e.g., grupos carboxila e sulfato (figura 16). Tais agentes nos complexos são chamados “mascarantes” e também podem criar dificuldades para estabilização dos complexos, visto que mais “competidores” são encontram-se no mesmo meio para serem integrados ao complexo. Por outro lado, sua presença é indesejável se somente a camada de passivação baseada em Hidróxido de Cromo hidratado é desejada, daí o rigoroso controle dos banhos de tratamento de conversão química.

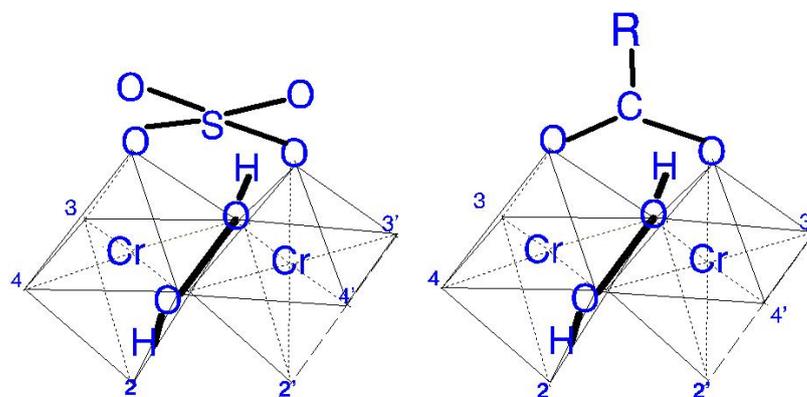


Figura 16 – Representação espacial da aproximação de dois octaedros de Cr^{+3} conforme uma aresta comum e estabilizados por agentes complexadores (sulfatos, $\text{SO}_4^{=}$, carboxilas, RCOO^- , etc.).

Em pH's baixos, os íons carboxila não se encontram predominantemente ionizados (por provirem de ácido fraco) e, assim, os sulfatos têm a preferência em ligar-se ao complexo da maneira descrita anteriormente. Entretanto, com o aumento do pH (principalmente na escala de dois a cinco), as carboxilas começam se ionizar em uma extensão mais elevada, o que os torna mais competitivos e, de fato, até substituindo os sulfatos, por terem valores mais elevados para suas constantes da estabilidade.

É de se notar que esta particularidade da química do cromo III (Cr^{+3}) é que o torna destacável ante aos outros metais de transição, mesmo aqueles que hoje são utilizados como alternativos por causa dos problemas ambientais e ocupacionais envolvendo compostos de cromo VI (Cr^{+6}). Independente de sua aplicação, esta seqüência de reações é característica para estes compostos e, como exemplo fora do contexto deste trabalho, nos processos de curtimento de couro ao cromo a formação de complexos de Cr^{+3} entre cadeias de colágeno que criam o conhecido “couro cromo” (cuja estabilidade química é notoriamente conhecida) segue a mesma seqüência proposta (figura 17).

Se a concentração hidroxiliônica atinge valores mais elevados, isso faz com que os complexos aumentem de tamanho, devido à maior penetração de grupos hidroxila nestes complexos. Devido a maior afinidade dos grupos hidroxila pelo cromo III (Cr^{+3}), estas são capazes de expelir outros íons competidores nos complexos até o ponto em que, no intervalo aproximado entre pH 7.5 e 8.5, dá-se a precipitação do hidróxido de cromo III [$\text{Cr}(\text{OH})_3$], altamente insolúvel em água. Se a concentração hidroxiliônica for muito elevada, estes complexos se dissolvem através da formação de um novo complexo de Cr^{+3} hidroxihidratado ($[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2$), altamente solúvel.

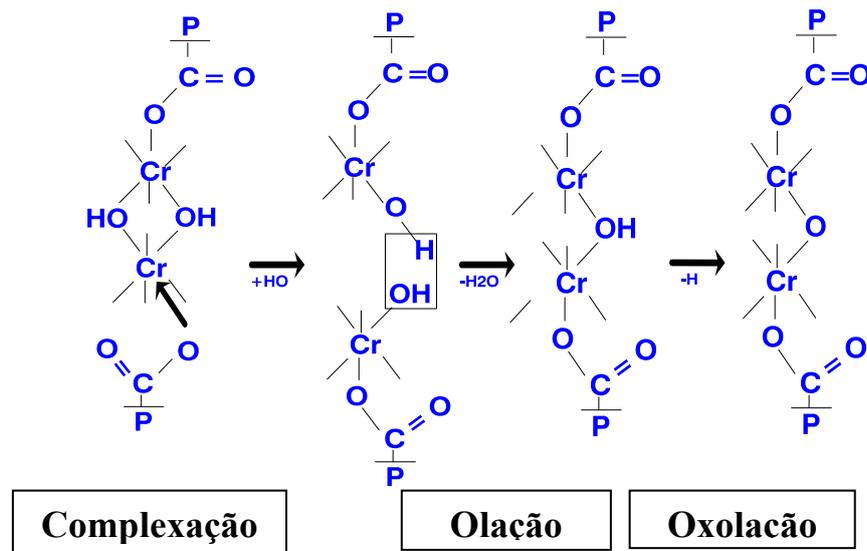
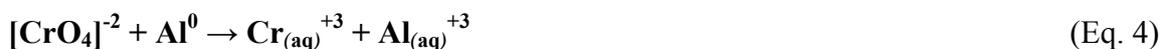


Figura 17 – Representação plana do desenvolvimento da ligação que estabiliza o couro em processos de curtimento, onde o enlace entre duas cadeias de colágeno (representadas pela letra “P”) se dá através dos complexos de Cr+3 e os resíduos carboxílicos dos amino-ácidos que compõem as proteínas em questão conforme os mecanismos descritos nesta seção (12).

2.4.2 Formação das Camadas de Conversão Química por Cromeação.

O mecanismo de formação camadas de CCC inicia-se com o par oxiredox entre o cromo em estado de oxidação +6 (Cr^{+6}) e o alumínio metálico (Al^0), produzindo íons Cr^{+3} e Al^{+3} conforme a reação (16, 51, 66):



Estes íons hidrolisam e condensam-se em soluções aquosas dependendo de sua concentração e condições de pH. Sob condições adequadas, as espécies ativas irão condensar-se em uma rede de gel polimérica e partículas coloidais em estado de sol. São exatamente estes sóis coloidais poliméricos tendo baixa densidade e alta porosidade que irão condensar-se para a formação de filmes de passivação sobre as superfícies metálicas. Entretanto, ainda que

as condições de processo levem à formação de partículas densas de sol e precipitados, isto não implica necessariamente em filmes protetivos aderentes.

Durante a formação da camada, o Cr^{+6} é reduzido a Cr^{+3} , o qual se submete a uma série de reações de condensação (baseadas nos mecanismos anteriores) para produzir um hidróxido de cromo oxi-hidratado Cr^{+3} . Fisicamente falando, as reações de condensação conduzem o sistema ao estado de “sol” coloidal e à subsequente formação do estado de “gel” (gelificação, do termo em Inglês “gelation”). A fase de transição sol-gel é definida e caracterizada por um "esqueleto contínuo tridimensional" que inclui uma fase líquida. Ambas as fases líquidas e sólidas são contínuas e de dimensões coloidais. A fase sólida contínua é tipicamente um sol polimérico condensado onde as partículas encontram-se ligadas umas com as outras (cross-linking) para dar forma a uma rede tridimensional (figura 18-a, 21).

A concentração relativamente elevada de Cr^{+3} durante a formação da camada de CCC promove a reação da polimerização de Cr^{+3} , o que ocorre dentro de alguns minutos na escala de tempo típica para sua concretização. A extensão da hidrólise do íon do metal (Cr^{+3}) depende da concentração do íon do metal, do pH e de outros constituintes na solução tal como agentes complexadores (“quelantes”) e contra-íons. Estas mesmas circunstâncias controlam o processo da condensação, determinando a natureza polimérica ou particulada dos “sols” e, conseqüentemente, dos “gels” ou precipitados subsequentes.

Uma vez formada, a camada inicialmente composta de hidróxido de cromo decanta-se por conta de seu próprio peso sobre o substrato em que se apóia. Neste momento, seu estado físico predominante é o de um gel coloidal. Quando os materiais em estado de gel secam, as forças capilares causam o encolhimento do esqueleto flexível. O esqueleto endurece-se enquanto encolhe até que o gel possa suportar as pressões capilares ao ponto em que os poros

se esvaziam, restando um Xerogel (substância sólida com grande quantidade de poros e capilares e na qual são importantes os fenômenos de absorção, e.g., carvão ativo) contínuo microporoso. Este processo é mostrado na figura 18-b (66).

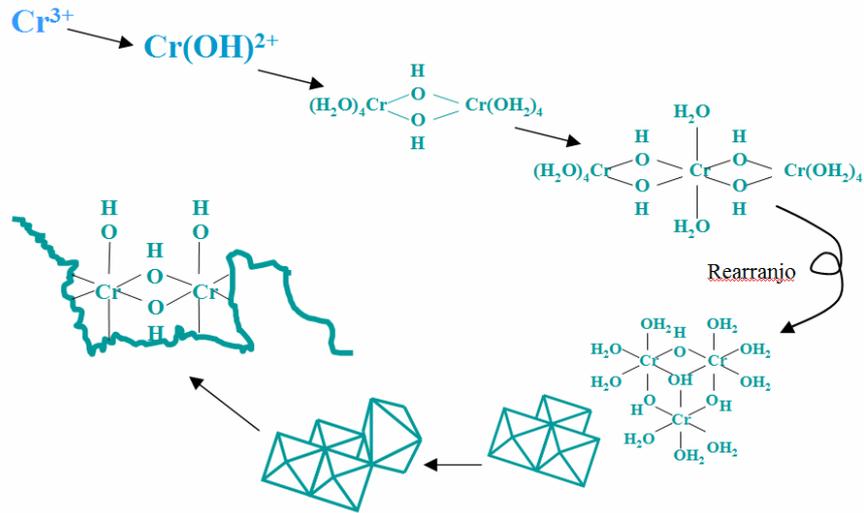


Figura 18-a

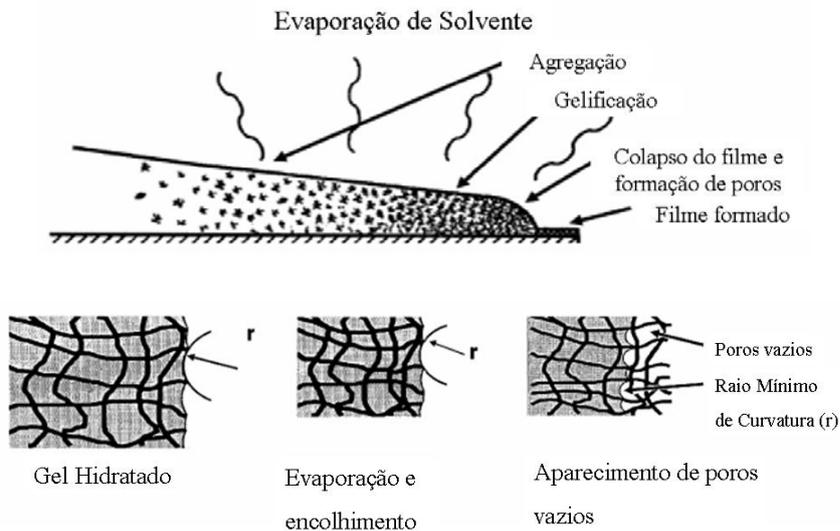


Figura 18-b

Figura 18-a) Representação da progressão tri-dimensional de uma camada de conversão química a partir de mecanismos descritos na seção anterior (51); 8-b) Representação física de como a camada recém-formada adquire sua consistência final a partir de um estado de gel e posterior envelhecimento (66).

As películas do gel podem ser formadas sobre o substrato por imersão, pulverização, aplicação manual etc. O processo da imersão separa a formação da película do gel dos processos de secagem posterior. O substrato é imerso na solução onde o filme em estado de gel deposita-se sobre a superfície e, a seguir, a peça é removida para a secagem. Os revestimentos de conversão tradicionais de conversão química por cromatos (e.g., Alodine 1200S) são aplicados nesta maneira quando se tratam de grandes superfícies (e.g., fuselagens). As velocidades de formação do gel e da etapa de secagem determinarão a porosidade e a densidades finais do filme protetor.

Para revestimentos monos-componentes como os revestimentos de conversão química por Cromatos (CrO_4^{2-}), as diferenças na estrutura do revestimento provocadas pela imersão e a aplicação de imersão ou spray são mínimas. Para precursores híbridos orgânicos e inorgânicos, a organização da película híbrida em gradientes ou fases separadas dependerá das taxas relativas do gelificação, dos rearranjos na película gelificada e das condições de secagem do gel até atingir a condição de um Xerogel contínuo.

A distribuição de componentes na camada depositada pode ser representada como na Figura 19. Uma finíssima camada de Ferricianeto de Cromo ($\text{CrFe}(\text{CN})_6$) e Óxido de Cromo hidratado ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) reveste a camada maior de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x'\text{H}_2\text{O}$ ($x'=1$ ou 2), com traços de Óxido e Fluoretos de Alumínio (AlF_3) na interface camada-metal. Sendo muito fina e heterogênea (figura 19; 89), a resistência física a esforços de abrasão é mínima, sendo facilmente removível por lixamento. Sua resistência elétrica é muito baixa, caracterizando-se como revestimentos protetores condutivos. Sua morfologia e topografia a torna excelente base de adesão de diversos tipos de revestimentos orgânicos, principalmente tintas (figura 20; 23).

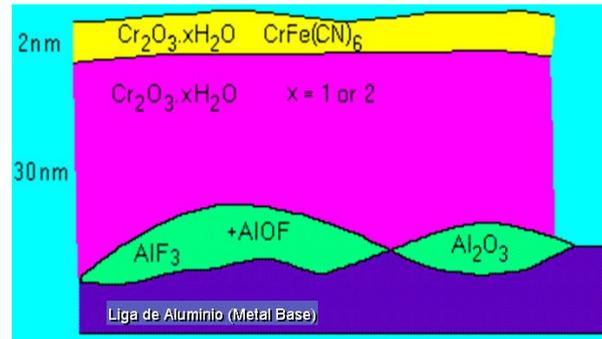


Figura 19 – Composição da Camada de Conversão Química (Cromeação). 89.

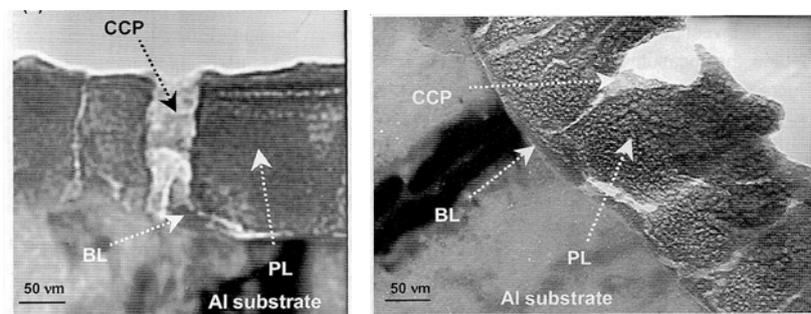


Figura 20 – Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura de uma camada de Alodine (liga Al 2024-T3). Notação: CCP = Produtos de cicatrização com cromatos, BL = Metal Base, PL = Camada de Conversão Química (23).

Produtos como o Alodine 1200STM contêm cerca de 50-60% de Ácido Crômico ($\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 30-50% de sais de fluoreto (os íons F garantem a constante exposição do substrato de Alumínio à solução de conversão) e 10-15% de Ferricianeto de Potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) ou equivalente que atua como catalizador da reação de conversão química tanto dos íons de alumínio quanto de cromatos dissolvidos (21,50).

A aplicação é normalmente padronizada conforme MIL-C-5541. Na preparação dos banhos (em concentrações da ordem de 7 a 8 g/l), o Ácido Nítrico (HNO_3) normalmente faz parte da formulação para auxiliar no ajuste de pH, que deve estar na faixa operacional de 1,0 a 2,5 para a maioria das aplicações de interesse e a aplicação é preparada para ser feita em

temperatura ambiente. A espessura da camada varia de 30 a até 250 nm (Figura 22-a; 23), com peso da ordem de 10 a 80 mg/ft² (0,0861mg/cm²). Pelas razões anteriores, suas aplicações principais se voltam a suprirem adesão para tintas e proverem igual proteção anticorrosiva a pontos de contato entre partes que devem preservar condutividade elétrica, minimizando risco de corrosão. Sua temperatura de serviço é limitada ao máximo de 60°C, quando as propriedades protetoras do filme se degradam significativamente em função da perda de hidratação da camada, necessária para prover o mecanismo de auto-cicatrização (figuras 24-a e 24-b; 21).

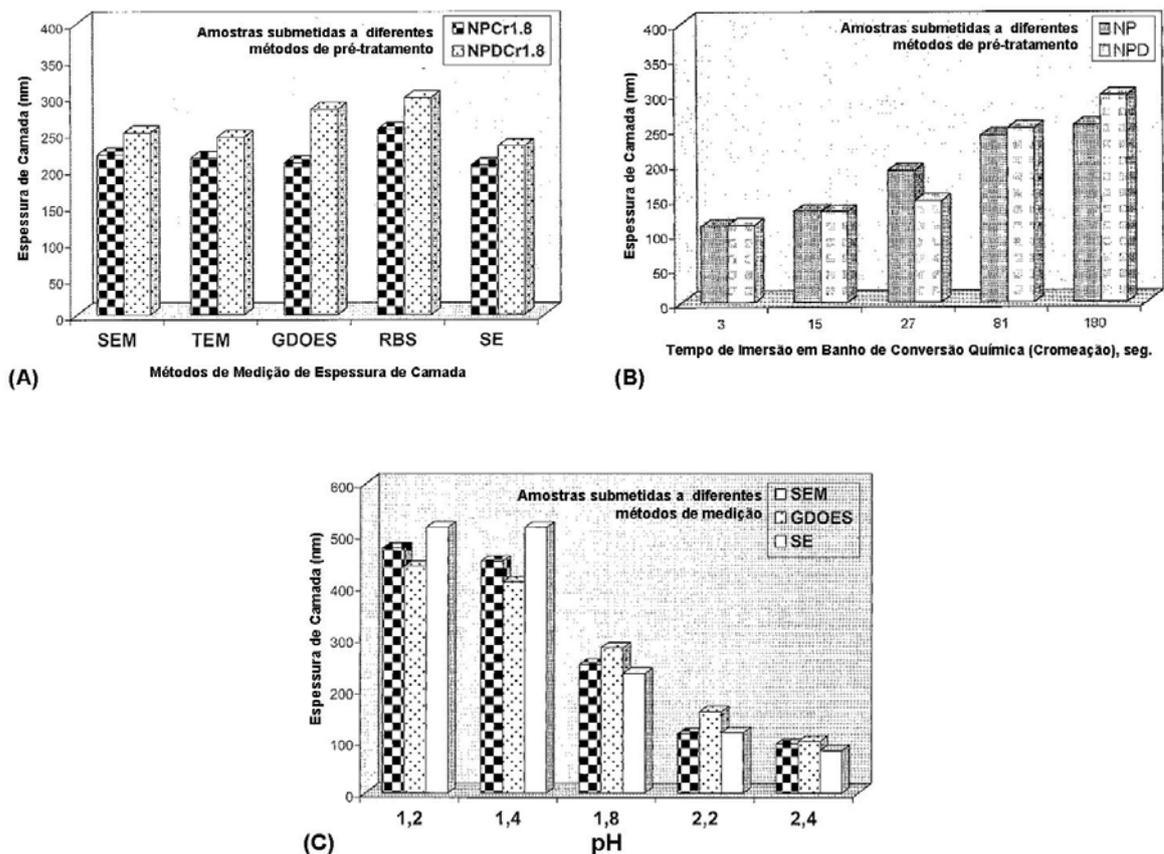


Figura 22 - Influência de Variáveis de Processo: (a)Espessura de Camada, vários métodos; (b) Espessura vs Tempo de Imersão; (c) Espessura vs. pH. (23).

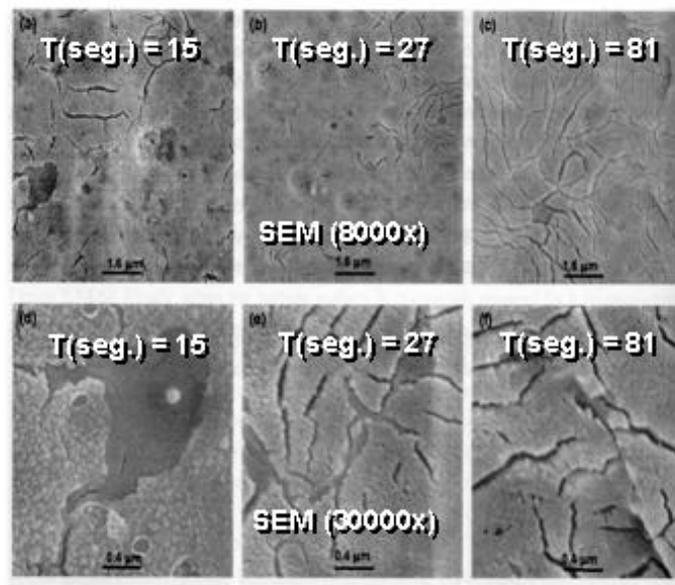
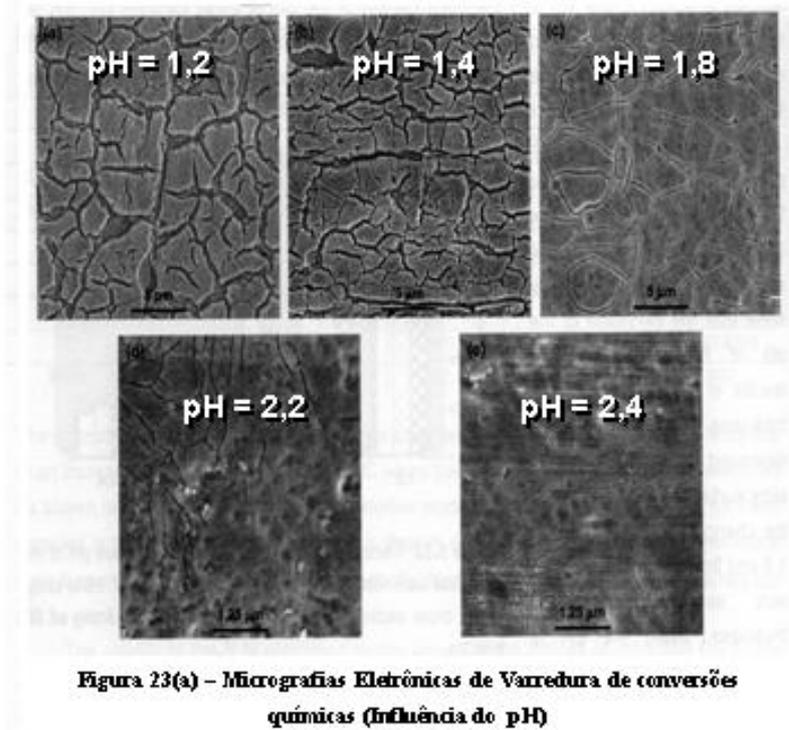


Figura 23 – Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma camada de Conversão Química por Cromação (liga Al 2024-T3). Influência de Variáveis de Processo sobre a tribologia da camada (a) pH e (b) tempo de imersão sob duas magnificações (23).

Nas figuras 24-a e 24-b, o mecanismo de proteção ativa através da liberação de cromatos (Cr^{+6}) armazenados superficialmente nas camadas de passivação (conferindo-lhes a coloração dourada característica destes tratamentos) reforça a inibição do ataque em locais ativos na liga sempre que algum dano superficial ocorre (arranhões, furos, riscos etc.). De maneira análoga, “primers” contendo cromato de estrôncio (SrCrO_4) liberam estes íons da mesma forma, caracterizando a então chamada “auto-cicatrização” (“self healing”).

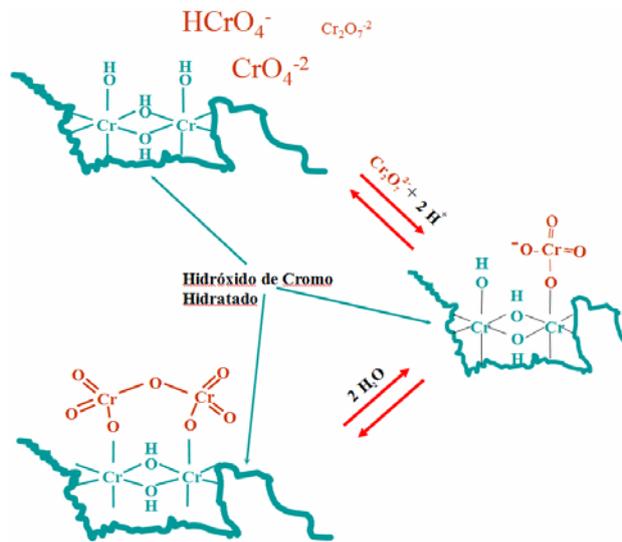


Figura 24-a

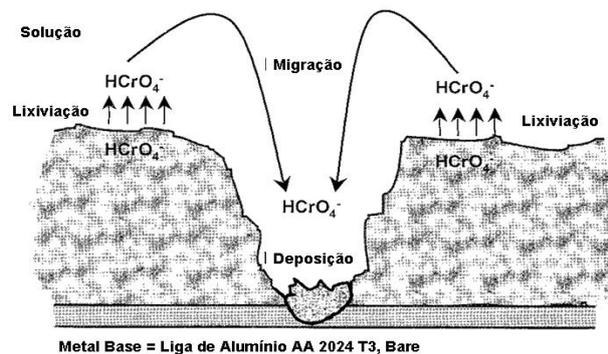


Figura 24-b

Figura 24-a) Representação esquemática da ligação entre cromatos não reduzidos agregados à estrutura cristalina de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e sua capacidade de libertar-se da mesma sempre que há indícios de falhas no filme provocadas por danos físicos (51); 24-b) Representação esquemática do mesmo mecanismo (23).

Enquanto o polímero de hidróxido de cromo oxi-hidratado está se formando tal como em um processo de transição sol-gel, íons de Cr^{+6} fixam-se à camada de passivação. A fixação de Cr^{+6} à camada rica em Cr^{+3} para dar forma a um óxido misto é reversível, com a concentração em equilíbrio de Cr^{+6} governada por uma expressão similar a uma isoterma de Langmuir. Em concentrações elevadas de Cr^{+6} durante a formação da CCC, a retenção de Cr^{+6} é favorecida, tendo por resultado um óxido misto com aproximadamente 25% de Cr^{+6} e 75% de Cr^{+3} .

2.5 – Anodização.

NOTA: Embora a anodização seja aplicável a outros metais (magnésio e titânio, por exemplo), será dada ênfase nas aplicações em ligas de alumínio.

A reação básica em todos os processos de anodização é a conversão forçada da superfície de alumínio (ou sua liga) em seu respectivo óxido de alumínio, onde a superfície a ser convertida (diz-se “anodizada”) é o anodo de uma célula eletrolítica em corrente contínua (10). Comercialmente, os três tipos principais de anodização são: (a) Crômica, em que o agente ativo é ácido do crômico (H_2CrO_4); (b) Sulfúrica, em que o agente ativo é ácido sulfúrico e (c) Processos duros que usam ácido sulfúrico somente ou alguns ácidos orgânicos, com ou sem aditivos. Outros processos usam ácido oxálico, fosfórico, bórico e outros ácidos orgânicos. Exceto no caso de anodização dura, a maioria das camadas anódicas varia em espessura de 5 a 18 μm (0.2 a 0.7 mils).

Diferentes tipos de camadas anodizadas são ilustrados nas Figuras 25-a a 25-d (85). Exemplos de sucessão de operações tipicamente empregadas em anodizações convencionais são apresentados nas figuras 26-a e 26-b (10).

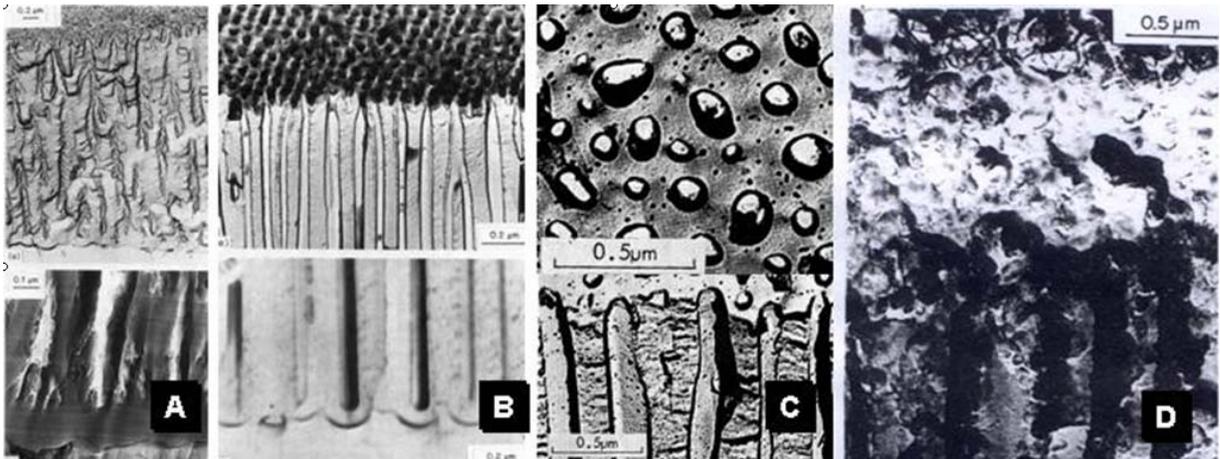


Figura 25 - Micrografias de seções transversais para: a) Anodização Crômica; b) Anodização com Ácido Oxálico; c) Anodização Fosfórica; d) Camada de anodização selada (85).

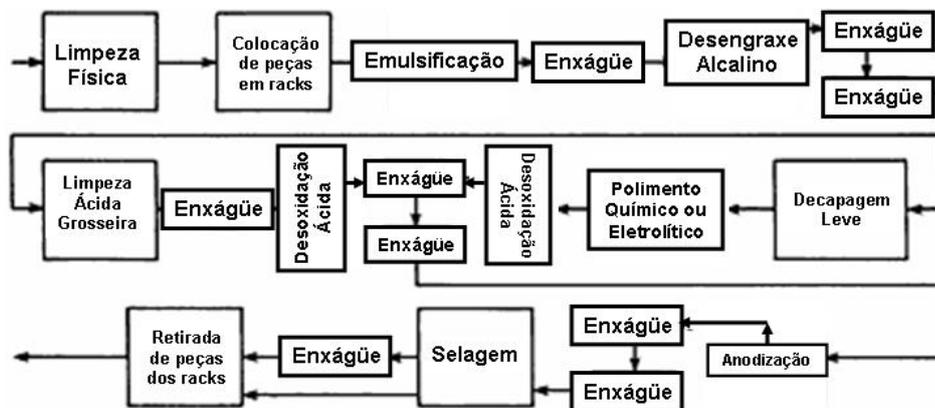


Figura 26-a

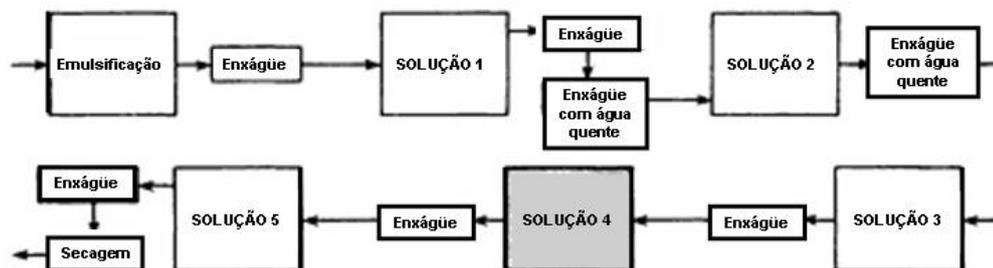


Figura 26-b

Figura 26: a) Seqüência geral de Anodizações Convencionais; b) Exemplo específico para o caso de Anodização Sulfúrica em acabamentos automotivos (10).

2.5.1 - Anodização Crômica.

A habilidade do alumínio recobrir-se com uma camada de óxido passivadora foi constatada por Buff em 1857 e Saint Martin fixou os fundamentos da oxidação eletrolítica em meio sulfúrico em 1911 (85). Muitos processos variando eletrólitos e variáveis de controle foram então concebidos até que Bengough e Stuart (Inglaterra) patenteassem a anodização crômica em 1923 como o primeiro processo de anodização industrial com vistas à sua aplicação em ligas de cobrealumínio voltadas para a produção aeronáutica, muito conveniente para componentes em que o eletrólito não pode ser completamente removido, i.e. componentes soldados, juntas sobrepostas e rebitadas.

Uma de suas vantagens é que, ao contrário do que ocorre com ácido sulfúrico, resíduos de ácido crômico deixados nas superfícies não costumam causar corrosão devido ao caráter passivante deste último. Em contraposição, camadas anódicas produzidas por este processo não são apropriadas para anodização colorida e, além disso, o processo não deve ser aplicado em componentes de ligas de alumínio com um conteúdo de elemento de liga em proporção superior a mais que 7.5% (10).

A seqüência de operações utilizadas na anodização crômica depende do tipo de liga da parte a ser anodizada, de suas dimensões e complexidade geométrica e do objetivo final de sua aplicação. Este tipo de anodização é desejável onde a remoção total do eletrólito residual ou retido no material anodizado é difícil ou operacional e economicamente inviável. A aparência final da peça apresenta um colorido que, em geral, varia de um leve amarelamento fosco ao marrom escuro, dependendo de fatores como a espessura da camada resultante e da composição da solução de selagem.

A Tabela 1 dá uma seqüência típica de operações requeridas pela especificação militar (Marinha) norte-americana MIL-A-8625 (principal referência internacional e comercial dos processos de anodização). As soluções de H_2CrO_4 para anodização contêm de 3 para 10% trióxido de cromo (CrO_3) em peso. As soluções não devem ser utilizadas até que os seguintes requisitos sejam assegurados:

- $\text{pH} = 0,5 - 1,0$
- Concentração de cloretos (Cl^- , calculado como $\% \text{NaCl}$) $< 0,02\%$;
- Concentração de sulfatos ($\text{SO}_4^{=}$, calculado como $\% \text{H}_2\text{SO}_4$) $< 0,05\%$;
- Concentração de ácido crômico total $< 10\%$. Acima desta concentração, parte da solução é descartada e igual volume em solução nova é repostado.

Quando o processo é iniciado, a voltagem é controlada de modo a variar de 0,0 para 40,0 V dentro 5 a 8 minutos. A voltagem é regulada para produzir uma densidade corrente maior ou igual a $0,1 \text{ A/dm}^2$ ($1,0 \text{ A/ft}^2$) e a anodização é continuada dentro do tempo requerido, geralmente entre 30 a 40 minutos. Certas ligas, tipicamente aquelas da série 7xxx, tal como 7075, falham em desenvolver uma camada a 40 V, mas se o processo for conduzido em 22 V resultados aceitáveis são atingidos. Ligas usinadas devem ser também processadas a $22 \pm 2 \text{ V}$, como especificadas na norma militar MIL-A-8625, tipo 18.

Por causa da estrutura rugoso-porosa das ligas usinadas, o seu processamento a altas voltagens pode causar densidades correntes excessivas que podem danificar os componentes.

Quando são empregados 22 V, os tempos devem ser estendidos para 40 a 60 minutos. No fim do ciclo, a corrente é gradualmente reduzida a zero e as partes são removidas do banho dentro 15 s, enxaguadas e seladas.

Tabela 1 – Seqüência convencional de operações para Anodização Crômica (10)

Operação	Solução	Temperatura de		Tempo de Operação, min
		°C	°F	
Desengraxe a Vapor	Tricloro ou
Limpeza Alcalina	Desengraxante Alcalino	(a)	(a)	(a)
Enxágüe ^(b)	Água Industrial	Ambiente	Ambiente	1
Desoxidação	HNO ₃ , 10-25 vol%	Ambiente	Ambiente	Especificação
Enxágüe ^(b)	Água Industrial	Ambiente	Ambiente	1
Anodização	CrO ₃ , 46 g/L (5 oz/gal) ^(d)	32-35	90-95	30 ^(e)
Enxágüe ^(b)	Água Deionizada	Ambiente	Ambiente	1
Selagem ^(f)	Água Deionizada ^(g)	90-100	190-210	10-15
Secagem ao ar	...	105 max ^(h)	225 max ^(h)	Especificação

Observações: a) De acordo com especificação; b) Imersão ou Spray.; c) Geralmente utilizado em conjunção com lavagem alcalina mais agressiva; d) pH = 0,5; e) Aproximadamente; o tempo pode ser aumentado para atingir máxima espessura de camada; f) Dependente do tipo de aplicação; g) A água pode ser levemente acidulada com H₂CrO₄ para atingir um faixa de pH de 4 a 6; Secagem a temperatura mais elevada é opcional.

2.5.2 - Anodização Sulfúrica.

As operações básicas para este processo são as mesmas do processo com ácido crômico. Peças ou montagens que contêm juntas ou recessos que podem reter o eletrólito não devem ser anodizadas no processo com ácido sulfúrico. A concentração deste ácido (densidade específica = 1,84) na solução de anodização é de 12 a 20% em peso. Uma solução contendo 36 l (9,5 galões) de H₂SO₄ por cerca de 380 l de solução é capaz de produzir uma camada anódica que, quando selada em solução do dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) à fervura, estará em conformidade com os requisitos de MIL-A-8625 (53). As camadas anódicas deste processo são caracterizadas por sua excelente resistência à corrosão e apropriadas para colorimento. Contudo, peças com tolerâncias apertadas merecem maior atenção devido ao fato de que aproximadamente 2/3 da camada anódica aflora acima da superfície original (cerca de 1/3 cresce "para dentro" do substrato). Estas soluções de anodização não devem ser utilizadas até que os seguintes requisitos sejam assegurados:

- A concentração de cloretos (como NaCl) < 0.02%
- A concentração de alumínio é menor que 20 g/l (cerca de 2,7 oz/gal)
- A concentração de H₂SO₄ = 165 a 200 g/l (cerca de 22 to 27 oz/gal)

No início da operação, a voltagem é ajustada para produzir uma densidade de corrente de 0.9 to 1.2 A/dm² (9 to 12 A/ft²), aumentando gradativamente com o aumento do teor de

alumínio dissolvido. A voltagem aproximada requerida para a anodização de várias ligas de alumínio usinadas em ácido sulfúrico a 1.2 A/dm^2 (12 A/ft^2) são demonstradas na tabela 2. Condições de processo para operações utilizadas no anodização sulfúrica de partes automotivas e arquitetônicas são apresentadas na Tabela 3 (10).

Tabela 2 – Liga de Al vs Voltagem Aplicada (10).

Liga de Al	Volts	Liga de Al	Volts
1100	15.0	5052	15.0
2011	20.0	5052	14.5
2014	21.0	5056	16.0
2017	21.0	5357	15.0
2024	21.0	6053	15.5
2117	16.5	6061	15.0
3003	16.0	6063	15.0
3004	15.0	6151	15.0
5005	15.0	7075	16.0

Tabela 3 Seqüência convencional de operações para Anodização Sulfúrica (10)

Solução No.	Tipo de solução	Composição	Temperatura		Tempo (min)
			°C	°F	
1	Desengraxe Alcalino	Agentes Alcalinos com Inibidores	60-71	140-160	2-4
2	Polimento Químico	H ₃ PO ₄ and HNO ₃	88-110	190-230	$\frac{1}{2}$ -5
3	Desoxidação Ácida	HNO ₃ , 25-35 vol%	Amb	Amb	2
4	Anodização	H ₂ SO ₄ , 15% em peso	21-25	70-75	5-60
5	Selagem	Água Deionizada (pH = 5.5 - 6.5)	100	212	5-20

2.5.3 Anodização Sulfúrica Dura.

A diferença básica entre a anodização sulfúrica como descrita anteriormente e a anodização dura são a temperatura do banho e a densidade corrente em que se dá a anodização. Na anodização dura, uma camada significativamente mais espessa e densa é produzida que na anodização convencional em um mesmo intervalo de tempo. O processo de anodização dura usa um banho ácido sulfúrico contendo 10 para 20% em peso de ácido, com ou sem adições de reforço. A temperatura operada do banho varia de 0 para 10 °C (32 a 50 °F) e a densidade corrente está entre 2 e 3,6 A/dm² (20 e 36 A/ft²).

Altas temperaturas causam a formação de camadas anódicas mais porosas e de baixa dureza. Esta mudança nas características da camada reduz sua resistência à abrasão (objetivo tão relevante quanto a resistência á corrosão neste processo especificamente) e tende a limitar espessura da camada. Temperaturas excessivamente altas resultam em dissolução de camada, podendo até "queimar" e danificar permanentemente o produto a ser tratado (10).

3 - Avaliação e Monitoramento de Tratamentos de Superfície.

Bem apropriadamente, o Comando de Aviação do Exército Norte-Americano associou à Corrosão a imagem de um “adversário traiçoeiro”: não tem hora ou local para se manifestar, movendo-se oportuna, silenciosa e continuamente (70). Desse modo, além de um bom conhecimento dos tipos de corrosão existentes e o modo como se manifestam, métodos e estratégias mais eficazes de controle e monitoramento devem compor o arsenal de ações preventivas que auxiliam na detecção de seu foco de manifestação antes de se transformar em algum tipo de sinistro ou prejuízo.

Os progressos auferidos pela comunidade técnico-científica no combate à Corrosão têm gerado um vasto ferramental de tecnologias de avaliação e monitoramento deste processo indesejável ou na sua prevenção e controle. Historicamente, o primeiro método de avaliação de corrosão não destrutivo por excelência é a inspeção visual. Sua importância é incontestável para identificar imediatamente um processo corrosivo e até prevenir sua propagação. Um inspetor experiente consegue identificar facilmente a manifestação de um foco de corrosão sob o produto. Sua principal desvantagem é que só se aplica aos casos em que a corrosão já se manifestou de forma visível para ser detectável.

Nem sempre a identificação e classificação de falhas no produto é possível apenas visualmente e na maioria dos casos somente o uso de técnicas e medições auxiliares mais sofisticadas permitirá um diagnóstico mais seguro a respeito do estado atual real ou potencial do produto quando em condições de serviço. Os métodos ou medições alternativos, por sua vez, podem ser classificados em destrutivos e não destrutivos.

3.1 – Ensaios Acelerados de Corrosão – Até que ponto são válidos?

No setor automotivo e aeroespacial, as metodologias de medição e monitoramento da corrosão têm passado por uma análise rigorosa por parte de especialistas e aquelas de valor questionável têm cedido gradativamente lugar a outras mais rápidas, quantificáveis e não destrutivas, de modo a permitir detectar a ocorrência de focos de manifestação de corrosão antes mesmo de seu desenvolvimento.

Paradoxalmente, a área de serviços de controle e prevenção da corrosão (notadamente representada por empresas de pintura e tratamentos de superfície, entre outras) ainda é permeada por técnicas de monitoramento baseadas em ensaios acelerados e destrutivos (e.g.: ASTM B1117 é usualmente chamada no Brasil de “Teste de Névoa Salina”, objeto de argumentação mais adiante, sendo subdividida entre outras normas no Brasil de acordo com o substrato a ser testado como a NBR 8094: *Material metálico revestido e não-revestido - Corrosão por exposição à névoa salina* ou a NBR 10254: *Protetivos temporários contra corrosão - Avaliação da proteção de superfícies de aço contra corrosão por exposição à névoa salina*).

Os ensaios acelerados de degradação de materiais ou de corrosão atendem basicamente a dois objetivos: testar de forma comparativa a resistência à corrosão de tratamentos de superfície e qualificar novos tratamentos de superfícies para sua aplicação. Em geral, um ou mais fatores que afetam o material (temperatura, umidade, exposição a radiações etc.) é ajustado para valores extremos (e.g., temperatura máxima ou mínima) de tal modo a levar o material a apresentar sinais de degradação (e.g., corrosão) mais rapidamente que o que se conseguiria em condições naturais. A análise é feita sobre a variação de um aspecto da

qualidade do tratamento de superfície analisado com o tempo de exposição do material a estas condições extremas.

Por permitir avaliar em menor espaço de tempo a eficiência de tratamentos de superfície (sem os quais teríamos de esperar meses ou anos para observar resultados apreciáveis em ensaios reais) e reconhecendo seu valor quando da ausência de técnicas objetivas para sustentar decisões tão importantes quanto “parar uma linha de produção” ou “reprovar um projeto”, ainda há duas premissas necessárias para que sejam confiáveis: as condições propostas para o ensaio devem reproduzir condições ambientais às quais o material irá se submeter com a maior verossimilhança possível; seus resultados devem ser correlacionáveis com resultados (preferencialmente quantificáveis) observados em campo.

Ainda assim, embora em tempo menor que a degradação natural ou não induzida, a maioria desses ensaios ainda é de longa duração, tendo em vista o tempo de decisão que um chefe de produção tem para aprovar ou refugar uma carga de material processado não conforme no momento que o identifica. Há também a influência do fator subjetivo contido nos julgamentos do chefe de produção, do inspetor de qualidade e do próprio cliente, dando margens a intermináveis discussões entre eles quando limiares de discordância estão em jogo. Algumas argumentações a seguir sobre tipos conhecidos de ensaios de degradação acelerada auxiliam na elucidação do aqui exposto.

3.1.1 – Ensaios de Degradação de Tintas por radiação Ultra-Violeta.

Um trabalho comparativo (33) envolveu ensaios acelerados de degradação de camada de tinta alquídica expostas à degradação mediante condições de exposição reais de intemperismo natural e outro grupo à radiação ultravioleta artificialmente conforme ASTM G53 (hoje substituída pela ASTM G154: *Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials*). Posteriormente, submergiram-se os Corpos de Prova em uma solução de NaCl e acompanhou-se a evolução da resistência à difusão iônica (R_p) via Impedância Eletroquímica. Demonstrou-se que comportamento da degradação da camada de tinta não é o mesmo para os casos de degradação real e artificial. Os resultados de laboratório foram analisados e alguns foram representados nos gráficos das figuras 27-a e 27-b.

Na figura 27-a, os dois testes foram realizados sobre corpos de prova pintados e posteriormente expostos à radiação ultravioleta artificial (ASTM G53, por 48 e 96 horas contínuas), indicando um grau de degradação mais acentuado que em relação ao revestimento novo nas mesmas condições de processo com mesmo tipo de tinta. Apesar de o número de horas de exposição à radiação artificial serem diferentes, os dois resultados não diferem muito entre si, mas revelam uma discrepância sutil frente ao comportamento no mundo real. Na figura 27-b, os corpos de prova expostos à atmosfera industrial em Turin por 2, 10, 14 e 19 anos comportam-se de maneira muito similar entre si com relação ao revestimento recém-pintado. Nestes últimos, a tendência à degradação continua a evoluir continuamente quando, no mesmo intervalo de tempo, os corpos envelhecidos artificialmente já teriam cessado sua degradação.

As análises dos resultados realizados com outros métodos corroboram para concluir que apenas a camada superficial do revestimento é que sofre alguma degradação nos ensaios artificiais, permanecendo a parte abaixo desta camada alterada diferencialmente, ao contrário do que ocorre na vida real onde a degradação da camada se dá ao longo de toda sua extensão.

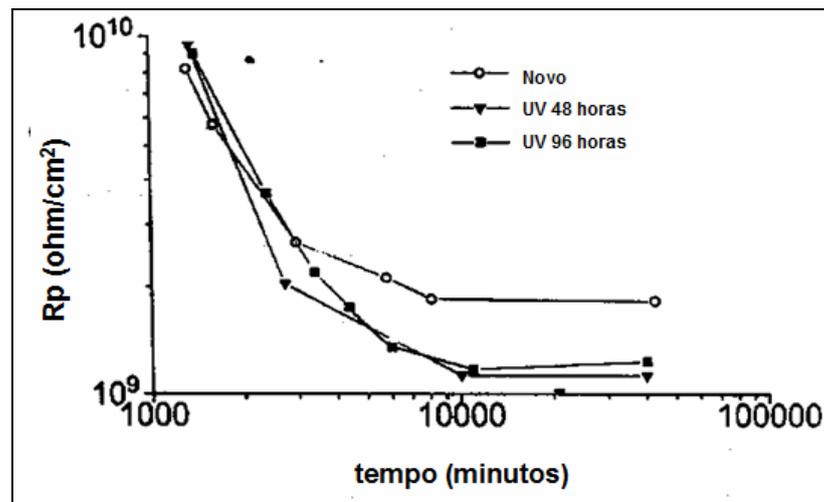


Figura 27-a

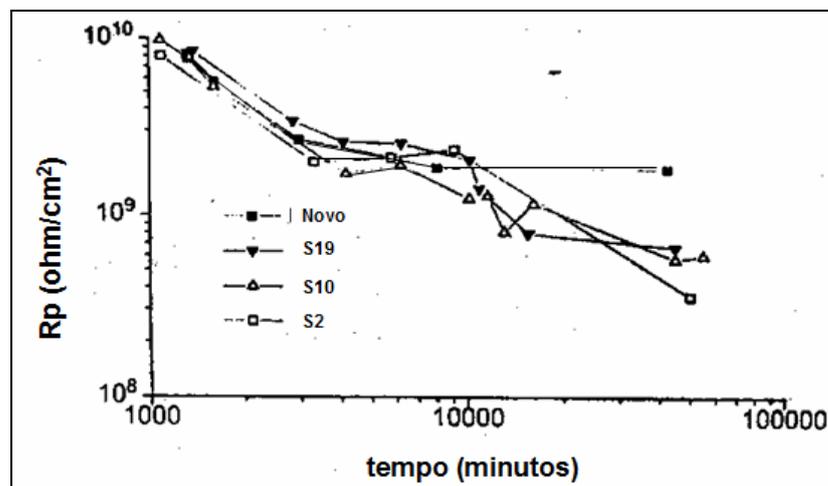


Figura 27-b

- (A) Figura 27 – (a) Degradação de pintura por ensaio acelerado: Resistência (Impedância do poro) em $\Omega \cdot \text{cm}^2$ vs tempo de imersão (minutos) de amostras sem tratamento posterior e após serem submetidas à radiação UV por 48 e 96 horas; (b) Degradação de pintura em condições naturais: Resistência (Impedância do poro) em $\Omega \cdot \text{cm}^2$ vs tempo de imersão de amostras (minutos) sem tratamento posterior e após serem submetidas à atmosfera de Turin por 2 anos (S2), 10 anos (S10) e 19 anos (S19). (33).

3.1.2 – Salt Spray: Realidades e Tendências.

No teste de névoa salina (conhecido também pelo seu nome em inglês “Salt Spray” e padronizado internacionalmente pela ASTM B117), uma bomba de recirculação succiona uma solução salina de NaCl 3,5% para o interior da Câmara e um compressor de ar comprimido auxilia a aspersão da solução em um ambiente de temperatura e pressão controladas (ver figura 28). Medidas periódicas de controle do pH da solução, da concentração do vapor e do seu condensado, o processo de aspersão e condensação asseguram a constância das condições de ensaio ao longo de sua execução.



Figura 28 – Câmara de Sal Spray (SS)

É um dos métodos acelerados (destrutivos) mais antigos e conhecidos para medir a resistência à corrosão. Desde suas origens (1914), o ensaio de névoa salina também traz em suas raízes a semente de seu descrédito. Doppke e Byrant (17) resgatam o histórico deste método desenvolvido por J. A. Capp, então chefe do National Bureau of Standards (NBS, EUA) que desejava reproduzir as condições do mundo real a uma velocidade mais rápida e notou que materiais metálicos expostos à névoa marinha corroíam mais rapidamente.

No princípio, o NBS estabeleceu o valor de referência de 3,5% de NaCl como representativo da salinidade da água no ensaio em sua primeira versão (1919), reproduzindo este valor em diversos outros padrões com o mesmo propósito, mas a variação de valores na década de 20 iam de 2 até 20%. Até mesmo as bases que culminaram na escolha do sal nunca foram claramente estabelecidas (porque não o CaCl_2 , por exemplo, muito utilizado nos EUA àquela época para derretimento de neve nas estradas?). Adicione-se a este fato que os tipos de tratamentos de superfície aplicados na época eram muito diferentes dos aplicáveis hoje (os processos de cromeação só apareceram por volta dos anos 30). Em 1939, o teste foi batizado pela “American Society for Testing and Materials” (ASTM) com a especificação que hoje dispõe: **B117** (4). Revisões e críticas nunca cessaram, surgindo diversas variantes na tentativa de aproximá-lo às condições reais de aplicação do material a ser testado.

Liu (50) ressalta que a validade do teste está basicamente no seu aspecto comparativo quando se quer decidir por um entre vários tratamentos em escolha, nas mesmas condições de iniciais de substrato. Descreve com detalhes vários pontos onde o método apresenta variabilidade, indo do tipo de instrumento de corte utilizado (no caso de ensaios onde um defeito proposital sobre um revestimento é aplicado), da inclinação dos CDP's no interior da cabine e o tipo de isolamento empregado em suas bases de fixação, incluindo a norma de

categorização e quantificação das falhas observadas em ensaios com tintas latex sobre corpos de prova. Como os críticos anteriores, também demonstra a falta de correlação entre o tempo de detecção de sinais de degradação do ensaio com aqueles observados na vida real e, conseqüentemente, sua representatividade para algumas situações reais.

O setor automotivo vê com descrédito a confiabilidade da ASTM B117 como forma de controle de processo ou produto a longo prazo (71), contrapondo-a com a melhor correlação obtida pelo ensaio proposto pela nova norma SAE J234 (aprovada em Abril de 1998) com as condições reais de serviço em uma das apresentações feitas em um congresso mundial promovido pela SAE, sendo a mais provável substituta da velha ASTM B117. As argumentações mais freqüentes ao seu emprego recaem sobre os seguintes pontos fracos:

- Inspeção Visual (portanto sujeita à influência da percepção e subjetividade do examinador).
- Baixa correlação das condições de degradação do material submetido ao teste com aquelas observáveis na vida real.
- Baixa reprodutibilidade dos resultados entre laboratórios diferentes.
- Baixa correlação com o tempo de durabilidade do material antes de manifestar qualquer sinal de degradação nas condições de ensaio com o tempo real em condições de serviço.

Costuma-se apresentar um produto ou tratamento anti-corrosivo acompanhado do número de horas que se submeteu ao teste de névoa salina, tendo resistido a 100, 300 e até 1000 horas ou mais de exposição, sugerindo que o produto resista a ambientes menos agressivos com mais segurança, o que não se demonstra sempre uma realidade na prática.

Na Figura 29, o resultado de um ensaio em um catálogo comercial da Rhom & Haas sobre tintas acrílicas à base d'água para aplicação em metais (25) destaca as áreas das extremidades de um tanque pintadas com uma tinta látex nitidamente corroída em contraste com aquela intacta e pintada na lateral com a tinta acrílica a base d'água. Nos ensaios de névoa salina, os corpos de prova (abreviadamente "CDP" ao longo deste trabalho) pintados com a tinta acrílica resistiram a 400 horas antes de manifestarem os primeiros sinais de corrosão ao passo que o CDP pintado com a tinta látex suportou o teste por milhares de horas. Deste modo, a premissa de que um produto submetido a este ensaio é mais resistente quanto mais horas ele resistir ao teste antes de manifestar os primeiros focos de corrosão demonstrase inconsistente com a realidade.



Figura 29 – Tanque de aço pintado com látex nas laterais e tinta acrílica a base d'água ao longo de sua extensão em um ensaio de corrosão atmosférica em campo. (25)

Bierwagen (14) sugere que a única razão para um método tão criticado ainda se manter amplamente utilizado em todo o mundo deve-se a sua longevidade e ao fato que todo o setor produtivo adotou-o como “verdade universal”, sendo produtos e tratamentos de superfície vendidos com base no número de horas a que resistiram ao teste de salt spray intacto. Há dois principais motivos pelos quais ele ainda persiste em existir: sua longevidade é notoriamente percebida ao longo de toda cadeia produtiva, isto é, uma alteração nas especificações atuais de testes para corrosão provocaria um impacto nos diversos sistemas produtivos que fazem uso deste teste para os quais não estariam preparados para amortecer as consequências vindouras de uma transição brusca; não há ainda um método tão “universal” que possa ser aplicado e confiável sem que incorra nas mesmas limitações.

3.1.3 –Ensaio Acelerados Cíclicos.

A melhor correlação entre resultados de ensaios cíclicos e os de campo há muito atrai a atenção da comunidade técnico-científica. A maioria dos focos iniciais de corrosão ocorre em condições diferenciais do meio durante transições de estados (e.g.: úmido para seco) e não quando o material está continuamente úmido, como na manifestação de “flash-rusting” logo após a limpeza de chapas de aço por hidrojateamento, preparando-a para pintura. Os ensaios alternados evoluíram naturalmente dos ensaios acelerados contínuos (Figura 30; 41). Evans (35) já comentava que ensaios onde uma ou mais características de estado são alternantes (e.g.: temperatura: quente e frio; luminosidade: dia e noite etc.) reproduzem melhor os eventos do mundo real.

Wranglén (87) e Hilton (41) comentam que a exposição de materiais testados seqüencialmente em ambientes secos e úmidos aumenta sua verossimilhança com os resultados de campo. Um caso recente de ensaio alternado bem sucedido e de implementação progressiva no meio automobilístico é a Norma SAE J2334 (75), formalmente publicada em Abril de 1998.

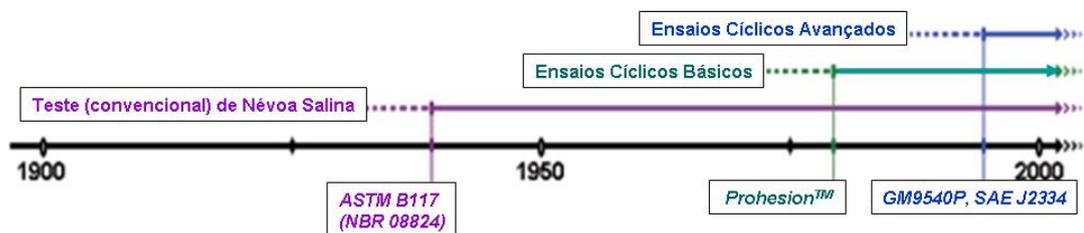


Figura 30. Evolução dos ensaios Acelerados de Corrosão nos últimos 70 anos (41).

O ensaio de imersão alternada em solução de salina de NaCl a 3,5% para ligas de Alumínio susceptíveis à **Corrosão sob Tensão Fraturante** (mais conhecida por suas iniciais Inglesas “**SCC**” = **Stress Corrosion Cracking**) é coberto pela ASTM G44 (figura 31). Inicialmente, foi proposto para o desenvolvimento de novas ligas ou no controle de qualidade de ligas de alta resistência aplicadas a serviços em que se exponham ao risco de sofrerem corrosão sob tensão e ainda hoje é um ensaio de referência para estas finalidades. Ainda que satisfatório para propósitos gerais, também peca por não ser reprodutível a todas as ligas próximas de seus limites de rompimento (tabela 4), além de seus resultados não serem representativos para todos os ambientes químicos (figura 32), requerendo alguns cuidados específicos.

Como exemplo histórico de um uso errôneo da técnica de ensaios alternados (78), as ligas aeronáuticas eram cada vez mais resistentes até que, na década 50 do século passado, esta tendência se inverteu, voltando a ter valores comparáveis somente por volta dos anos 90 com o Boeing 777 (figura 33). Dos anos 20 até os anos 50, as resistências dos materiais utilizados nos revestimentos superiores de asas evoluíram de modo crescente, mantendo as vantagens relativas com o baixo peso das aeronaves. No entanto, apresentavam baixa resistência a condições de corrosão por tensão.

A liga 7079-T651 foi desenvolvida nos anos 50 do Séc. XX com propósito de ser uma liga forjada resistente a SCC. Todavia, demonstrou-se exatamente o contrário em serviço. Uma vez que uma trinca fosse formada em condições de serviço, a velocidade de propagação da trinca era muitas vezes maior que a observável em qualquer outra liga. O erro de julgamento quanto a eficiência da liga em condições de serviço estava em uma falha de percepção na condução dos ensaios.

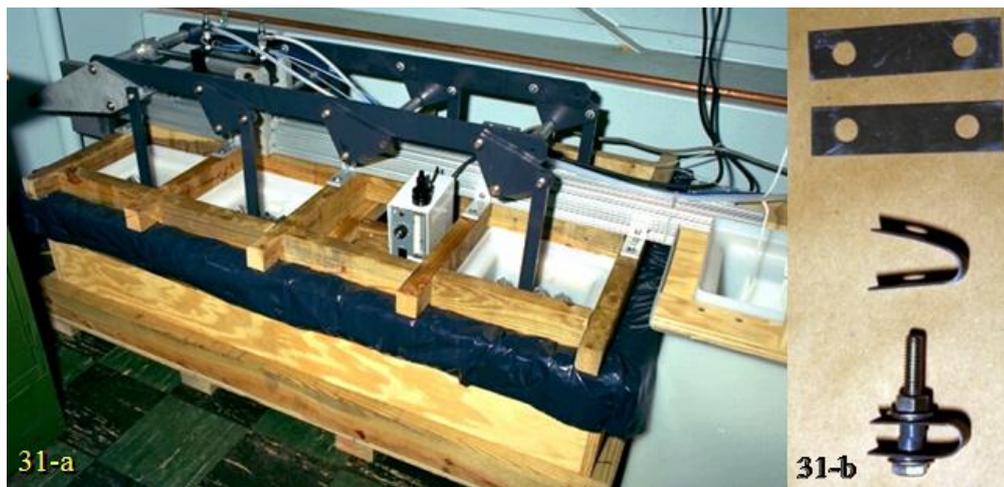


Figura 31 - Aparato para realização de ensaio alternado: a) Exemplo de equipamento para ensaio de imersão alternada em solução de salina de NaCl a 3,5%, conforme ASTM G44. b) CDP's fabricados conforme ASTM G30: *Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens* (93).

Tabela 4 - Comparação de comportamento de várias ligas de alumínio em ensaios ASTM G44 (9) contra resultados de ensaios de 5 anos de exposição em atmosfera marinha. Nove (9) repetições por teste. Corpos de prova com $\phi=3.2$ cm, 64 mm de espessura, tracionados na direção transversa à direção do grão (Ref 28).

Liga e Têmpera	Tensão Aplicada		% Resistência Mecânica	Nº de Falhas		Tempo decorrido até a 1ª falha e tempo médio, em dias			
	MPa	ksi		ASTM G 44	Atmosfera Marítima	ASTM G 44		Atmosfera Marítima	
			1ª Falha			Médio	1ª Falha	Médio	
2024-T351	145	21.1	50	9	9	7	7	37	37
	87	12.6	30	9	9	7	7	37	37
2024-T851	295	42.8	75	8	8	37	65	37	266
	197	28.6	50	0	2	643	...
5456-H116	156	22.6	75	0	0
6061-T651	254	36.8	90	0	0
7050-T7651	227	32.9	50	0	0
	136	19.7	30	0	0
	91	13.2	20	0	0
7050-T7451	217	31.5	50	0	0
	130	18.9	30	0	0
	87	12.6	20	0	0
7075-T651	221	32	50	...	9	7	7
	154	22.3	35	9	9	7	7	7	15
	88	12.8	20	9	9	7	67	7	37
7075-T7651	300	43.5	75	8	6	69	77	709	1491
	200	29	50	0	1	1069	...
	120	17.4	30	...	0
7075-T7351	335	48.6	90	6	2	67	80	1866	...
	273	39.6	75	0	0
	183	26.5	50	...	0

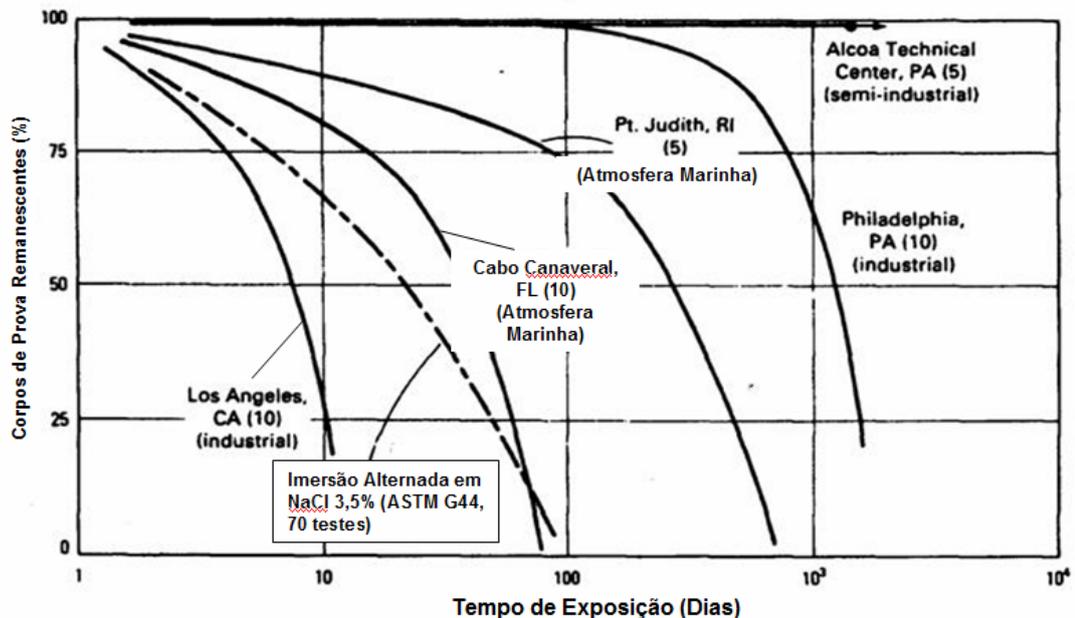


Figura 32 – Efeito da variação do tipo de atmosfera ambiental sob o comportamento de liga de alumínio 7075-T7651, $\phi=3.2$ cm, 64 mm de espessura, tracionados a 310 MPa e o tempo de falha por SCC (28).

Antes da ASTM G44 (9), existiram por muitos anos versões similares antigas (e.g., ASTM B192-44T, hoje cancelada). Por esta(s) norma(s), os ensaios que validaram a liga 7079 eram inicialmente feitos com corpos de provas lisos, não tensionados e compactos, resistindo a semanas ou meses ao teste (mais que a 7075-T6 nas mesmas condições) ao passo que os revestimentos que se rompiam na vida real sofriam esforços dinâmicos. Os revestimentos de liga 7079 operaram normalmente por vários anos até que rompessem catastróficamente, resultando na sua eliminação na configuração de aeronaves. Desde então, a aprovação de materiais na configuração de novas aeronaves segue um ritual que envolve uma bateria de testes de resistência a corrosão e não mais por um único teste (confirmando a tendência atual pela abordagem multidisciplinar). Atualmente, recomenda-se o uso de outras normas complementares a ASTM G44 com respeito à preparação de corpos de prova conforme o foco de análise do ensaio (ex: ASTM G47, mais abrangente, que incorpora a G44 como parte de sua sistemática de testes para avaliar susceptibilidade à SCC).

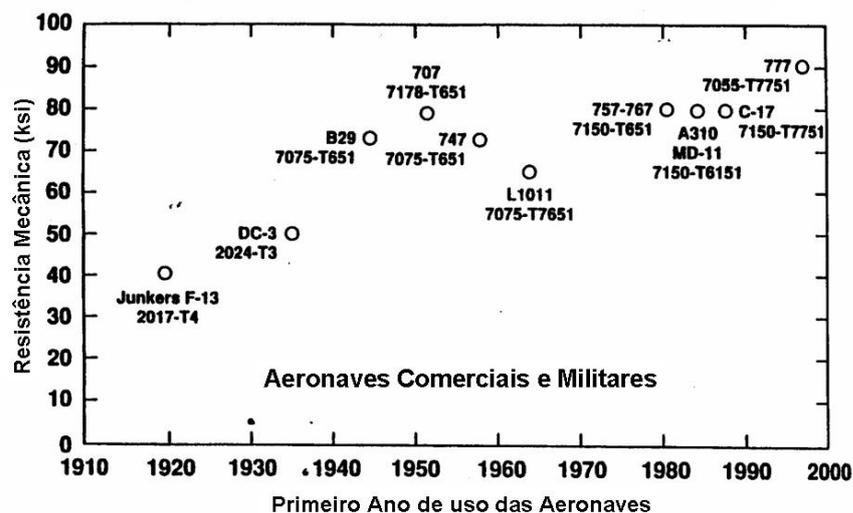


Figura 33. Evolução da resistência das ligas de alumínio aplicadas nos revestimentos superiores de asas na indústria aeroespacial. Ref's 6 e 28.

4 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Os serviços de tratamentos de superfície orientados ao setor aeroespacial têm sido objeto de análise crítica por parte dos fabricantes de aeronaves e órgãos de homologação. Dada sua importância na proteção das partes estruturais primárias e dos conjuntos montados, o mercado aeroespacial e as autoridades aeronáuticas têm sido cada vez mais exigentes, requerendo maior objetividade, rapidez e segurança em seus controles de qualidade.

Por ter ampla aceitação na comunidade científica, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (abreviadamente EIS, ao longo deste trabalho – do termo em Inglês “Electrochemical Impedance Spectroscopy”) encontra-se com um grau de maturidade significativo, fazendo com que sua saída dos laboratórios de pesquisa para a fábrica tornese inadiável. Na identificação de pontos-chave para esta transição e assegurada a harmonização entre a confiabilidade dos resultados e a dinâmica do setor produtivo, resultados experimentais neste trabalho serão analisados à luz desta técnica e correlacionados com vários eventos que revelam boas ou más práticas de manufatura e que, até recentemente, contavam com fortíssima inferência empírica por parte de seus usuários para justificá-las. Com ela, o provimento de peças e tratamentos de superfície ganham um poderoso instrumento de padronização, trazendo confiabilidade tanto ao produtor quanto ao cliente e conferindo-lhes fundamentação para tomada de decisões técnicas e econômicas na manufatura de produtos e controle de processos. Avanços nos estudos do comportamento eletroquímico de materiais levaram a técnicas mais rápidas e eficientes de análise e pesquisa laboratorial e que posteriormente encontraram espaço de aplicação no controle e monitoramento de processos eletroquímicos. Ao longo de quase 40 anos de pesquisa desde a concepção da técnica de

impedância (35), o número de trabalhos voltados ao estudo de comportamentos discrepantes e respectivos defeitos de produtos de tratamentos de superfície ou de identificação de focos potenciais de corrosão é expressivo o bastante para encontrar exemplos em vários campos de atuação. Um caso prático de foi identificado no processo de anodização na Pratt & Whitney Canada (69), onde técnicas de polarização potenciodinâmica determinam ambos os potenciais e correntes de corrosão (E_{corr} e I_{corr}) através de curvas de polarização (figuras 34-a e 34-b), fornecendo resultados práticos para fins de controle de processos de tratamento de superfície.

Métodos baseados em Espectroscopia Impedância Eletroquímica evoluíram nos anos 60 com os trabalhos de Israel Epelboin sobre inibidores de corrosão (35) e, ao longo dos últimos 40 anos, vêm se expandindo em diversas outras tecnologias, fazendo parte do ferramental básico em trabalhos técnicocientíficos no estudo de sistemas em corrosão e revestimentos inorgânicos (galvanoplastia, conversão química, anodização etc) e orgânicos (tintas, vernizes etc) sobre uma área relativamente pequena (menos que $1,0 \text{ cm}^2$), quantificando estimativas da resitência do filme protetor, bem como sua degradação no decorrer do tempo. Sua acurácia é superior às técnicas de polarização para obtenção de parâmetros importantes da interface (e.g., estimativa da resistência elétrica de um filme de passivação). Uma variedade expressiva de trabalhos práticos no uso da técnica de EIS envolve estudos com selagem de superfícies de alumínio anodizadas, dispondo de normas aplicáveis para seu emprego em controle de qualidade de processos de anodização. Um exemplo “embrionário” de sua aplicação em procesos industriais pode ser evidenciado em finais da década de 60 e início da de 70, quando utilizavam-se antigos medidores de impedância (“ANOSPEC STM”, no Reino Unido e “ALCOA Z-SCOPETM”, nos EUA – 2) ajustados a uma frequência de 1000 Hz em corrente alternada e media-se a impedância de célula, conforme ASTM B457 para medida de eficiência de selagem em anodizações (85).

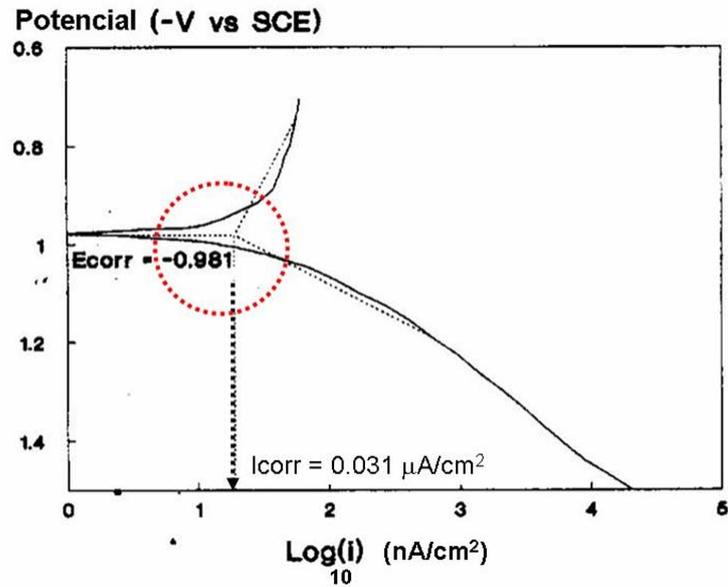


Figura 34-a

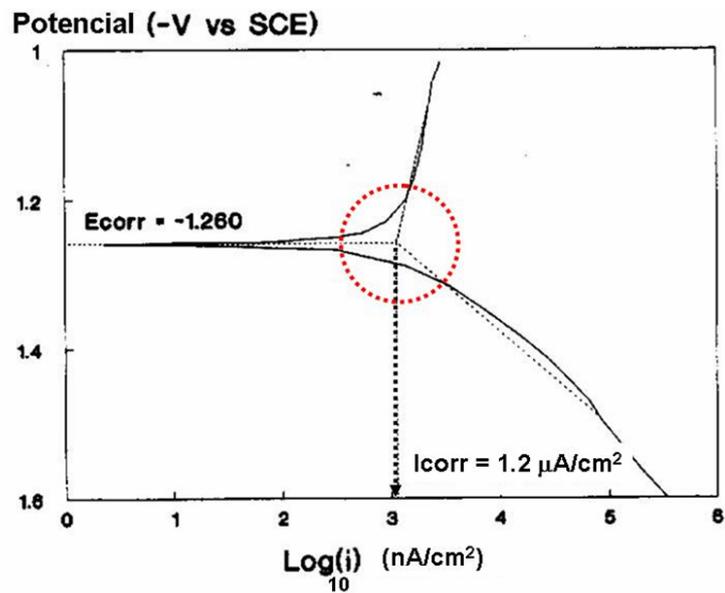


Figura 34-b

Figuras 34(a) e (b) Eficiência de processo de selagem de poros em solução diluída de K_2CrO_4 : (a) Selagem eficiente - baixo I_{corr} ; (b) Selagem menos eficiente - valor de I_{corr} mais alto (69).

As correlações lineares entre variáveis de processo e finais de produto permitiam boas estimativas de propriedades tais como a impedância da proteção a partir da leitura de

espessuras de camadas, à semelhança da determinação espectrométrica de concentrações de soluções a partir de curvas de calibração (85).

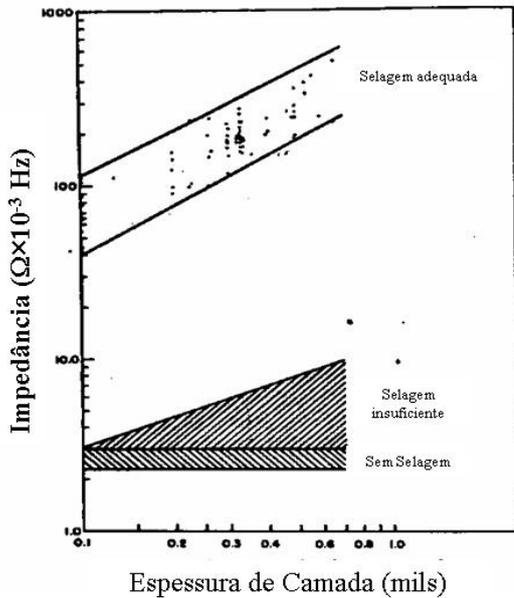


Figura 35-a

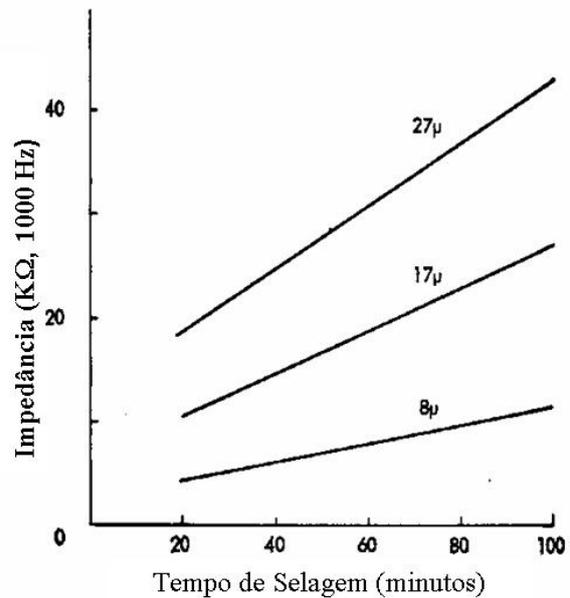


Figura 35-b

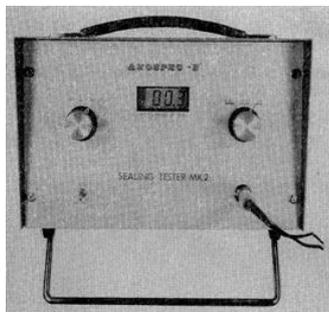


Figura 35-c

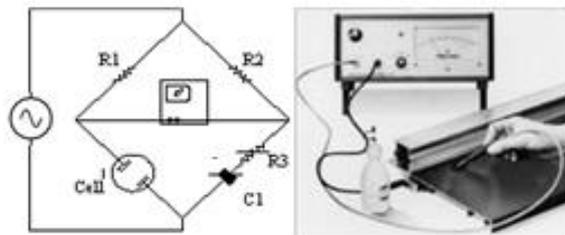


Figura 35-d

Figura 35 – Variáveis de Processo e Produto em função da Impedância a 1000 Hz: (a) processo de anodização, eficiência da etapa de selagem; (b) Impedância resultante para tempos de selagem e espessuras de camada diferentes; (c) – ANOSPEC S™; (d) – Ponte de Wheatstone que mede a impedância de célula a 1000 Hz (ASTM B457). No entanto, era possível ajustá-lo para outras frequências: ajusta-se C1 e C3 até que o mostrador do osciloscópio indique leitura de 0 (zero) volts. A Impedância de Célula satisfaz a equação $Z_{\text{Cell}} = ZR1 \times (ZR3 + ZC1) / ZR2$, repetindo-se o processo para outras frequências (85).

4.1 Fundamentos Básicos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Para compreender a EIS, comparamo-la com uma técnica mais conhecida: a polarização linear (91). Um sistema que manifesta corrosão contém ambas reações de oxidação e redução devidamente balanceadas. A reação de redução produz uma corrente catódica i_c e a reação de oxidação, uma anódica i_a . A corrente anódica é proporcional à taxa de corrosão e a intensidade da corrente de corrosão poderia ser quantificada. Infelizmente, isto não é possível diretamente como é mostrado na Figura 36, porque somente a corrente total i_{net} (diferença entre a corrente anódica e a catódica) pode ser medida. Num processo corrosivo espontâneo, i_{net} é igual à zero.

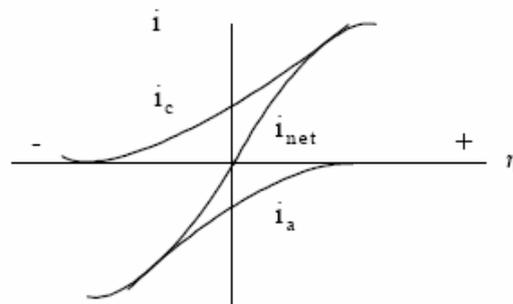


Figura 36 - Corrente anódica, catódica e total versus sobrepotencial, η (175).

A corrente i_a pode ser calculada a partir da equação de Stern-Gray:

$$i_{corrosion} = i_a = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) R_p} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde β_a e β_c são as constantes de Tafel, características dos processos anódicos e catódicos e que podem ser medidas ou estimadas a partir de curvas de polarização, R_p é chamada de resistência de polarização e corresponde à inclinação da curva E versus i no potencial de corrosão e é medida da resistência total do sistema.

Embora seja valiosa para metais sem proteção superficial em muitas situações, esta técnica é deficiente para os metais que estão revestidos com um material eletricamente isolante tal como a pintura e para metais desprotegidos quando o eletrólito não é muito condutor. A técnica de EIS contorna melhor estes problemas. Em uma medida de EIS, uma tensão alternada é aplicada ao metal em corrosão (figura 37) e, a partir da resposta em corrente, a impedância Z é calculada.

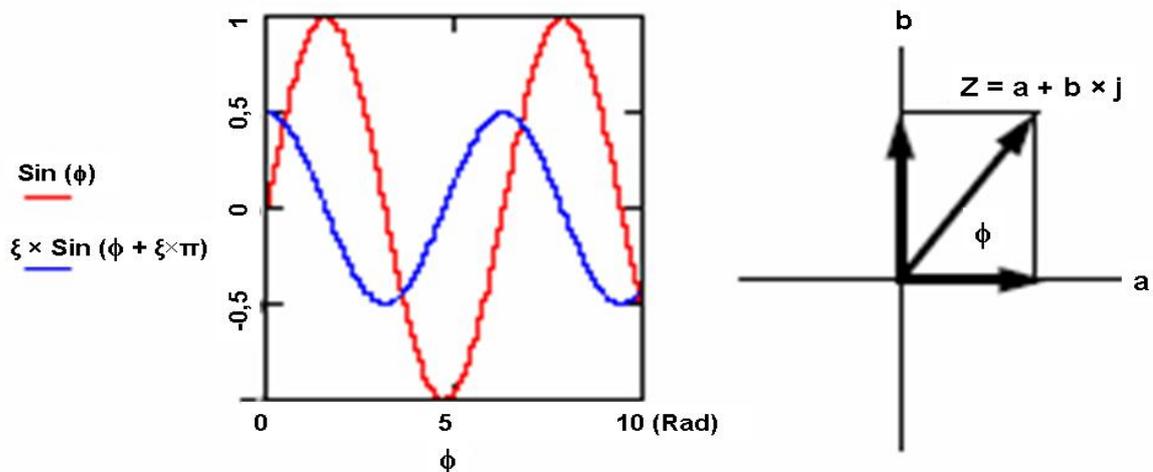


Figura 37 – Correlação entre Corrente e Voltagem ($\text{sen}\phi$) em medições de Impedância (91).

Em uma experiência de EIS, a impedância é medida para um número de frequências que variam em uma escala de alguns mHz a 100 ou mais kHz e o resultado é um número complexo a impedância para cada uma das frequências usadas. Para uma análise quantitativa da medida de EIS, o sistema sob o teste deve ser modelado como uma coleção de componentes eletrônicos tais como os resistores e os capacitores, figura 38-a.

O tipo de circuito-modelo envolve o número destes componentes e os modos em que são conectados. Um modelo com a combinação apropriada dos resistores e dos capacitores incluindo seus números, valores numéricos e conectividade – deve produzir uma resposta de frequência que seja similar àquela medida pela experiência. Para um metal sem tratamentos superficiais, os íons absorvidos na interface metálica-solução criam um sistema semelhante a um capacitor. O volume do eletrólito é razoavelmente condutor e age como um resistor. Para terminar a análise de dados de EIS para o uso em avaliações da corrosão, um ou mais dos elementos do modelo devem ser associados com aspectos importantes do processo de corrosão.

Em 3.1.1, o circuito muito semelhante a 38-a foi utilizado para a estimativa da resistência à passagem de íons pelo revestimento é representado na figura 38-b. Ainda que os resultados do experimento levem a uma conclusão concreta, o trabalho (32) não traz informações a cerca da qualidade da correlação dos resultados com o modelo estabelecido, visto que buscava-se a compreensão de como comportavam-se os sistemas que degradam naturalmente daqueles que o representariam artificialmente. Abordagens mais aprofundadas a cerca do uso de circuitos elétricos serão feitas na seção 4.4.

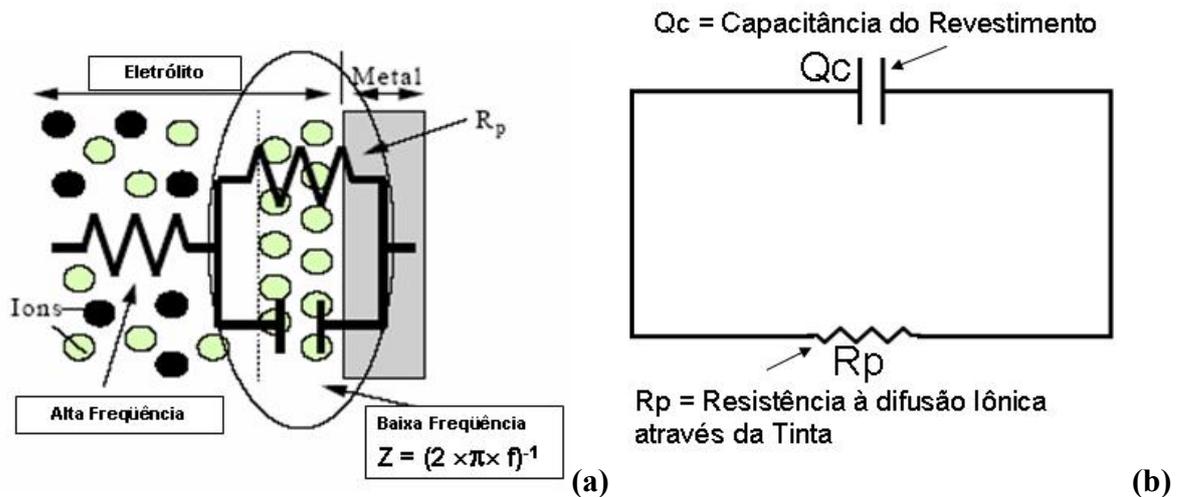


Figura 38 – (a) Circuito simples representativo de um Sistema Metal/Solução (91); (b) Circuito utilizado para modelar o sistema metal/revestimento orgânico e obter R_p em 3.1.1 (33).

4.2 A Célula de Medição de Impedância.

A célula eletroquímica para EIS consiste convencionalmente em três eletrodos, que são imersos no eletrólito, figura 39 (43). O eletrodo de trabalho representa o metal sob análise. O contra-eletrodo é feito de um metal inerte (e.g., Pt) e serve para fechar o circuito elétrico. O eletrodo de referência serve ao controle da medida do potencial do eletrodo de trabalho.

Para estudos de campo, a célula da figura 39 admite adaptações em sua concepção, tornando-a prática para medições in situ sobre qualquer material ou superfície. De fato, há ao menos uma evidência de um eletrodo patenteado para tal propósito e alguns trabalhos já foram conduzidos pelo proprietário da patente com boa correlação com medidas em laboratório (30, 31).

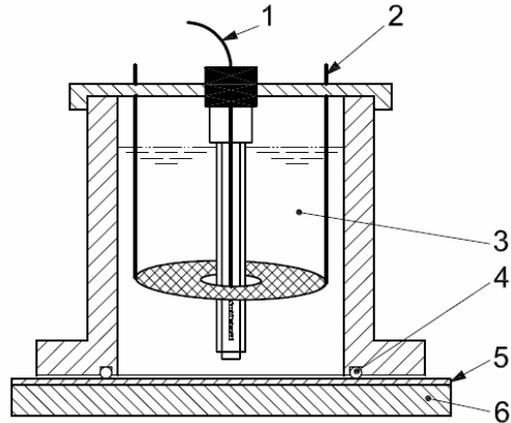


Figura 39: Célula Eletroquímica Convencional para Laboratórios (ISO16773-2, 43), onde: 1 – Eletrodo de referência; 2 – Contra-eletródo; 3 – Eletrólito; 4 – “O-ring” (anel de vedação); 5 – Revestimento protetivo sob exame; 6 – Eletrodo de trabalho.

4.3 Instrumentação de EIS.

Há duas opções para que a instrumentação execute medidas de EIS (91). Uma opção usa um sistema de varredura senoidal e a outra, um analisador de espectro que disponha de uma função de transferência e uma fonte de ruído de referência. O uso do analisador de resposta em frequência (figura 40) é a técnica mais prevalente, possivelmente por ser a base para muitos dos sistemas comercialmente disponíveis de EIS. Apesar disto, a abordagem por análise espectral oferece uma vantagem significativa. O estímulo por ruído de referência consiste na sobreposição de ondas senoidais para cada uma das frequências que estão sendo usadas. Assim, o sistema é estimulado com todas as frequências de uma vez e uma Transformada de Fourier é usada para extrair os componentes reais e imaginários da impedância em cada frequência. Na prática, isto significa o dobro da exatidão que pode ser obtida na mesma quantidade de tempo sobre uma aproximação por varredura de onda senoidal ou, sob outro ponto de vista, a mesma exatidão pode ser obtida na metade do tempo.



Figura 40 – (a) Potenciostato e Analisador de Resposta de Frequência (CA) on line com computador para registro de resultados (b) Equipamentos de espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Laboratório de Corrosão do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena-USP.

4.4 Análise de dados de EIS.

Um dos recursos exaustivamente utilizados em trabalhos de pesquisa com o advento da EIS é a possibilidade de se correlacionar sistemas sob ação de fenômenos eletroquímicos com circuitos elétricos equivalentes, permitindo-se estabelecer analogias entre partes do sistema em estudo com elementos de circuito que acumulem cargas, dificultem a passagem de corrente etc. Nestas condições, uma boa modelagem torna-se uma valiosa ferramenta para o pesquisador auferir resultados importantes sobre seu trabalho. A escolha do circuito representativo de qualquer sistema eletroquímico é uma tarefa das mais complicadas e metais revestidos (com tratamentos de superfície) estão dentre os casos mais complexos a serem analisados. Existem diversos modelos para representar um revestimento ao longo de sua vida útil e o mais geral é mostrado na figura 41-a (23).

Embora todos os modelos descritos até aqui possam ser considerados como derivados deste modelo, é desaconselhável usá-los para a análise de dados (a não ser quando ele é o

modelo apropriado). O uso de modelos mais complexos pode conduzir a ajustes artificiais muito bons sobre os dados e, ao mesmo tempo, valores questionáveis para os parâmetros considerados. Neste modelo geral, R_e é a resistência do eletrólito, R_c e C_c são a resistência e a capacitância do revestimento, R_p é a resistência de polarização, que é inversamente proporcional à taxa da corrosão, C_d é a capacidade da dupla camada na interface eletrodoeletrólito, e Z_w é uma impedância relacionada à difusão dos reagentes através do revestimento para a superfície metálica.

Durante a vida de um revestimento protetivo, o modelo do circuito equivalente muda por causa dos processos tais como a penetração da umidade, início da corrosão e danos físicos no revestimento. Quando um revestimento é novo e eficaz, R_p , C_d , R_c e Z_w não estão presentes no modelo. Quando a umidade penetra e difunde-se através do revestimento, R_c manifesta-se ativamente.

Quando um processo corrosivo se inicia, R_p e o C_d tornam-se presentes e ativos. Quando a taxa da corrosão se torna elevada, Z_w está igualmente presente. Se houver poros no revestimento e estes obstruírem-se ao longo do tempo, a taxa da corrosão diminui e Z_w torna-se desnecessário, mas se o revestimento romperse ou danificar-se (e.g., com um risco profundo), R_c , C_c e Z_w tornam-se desprezíveis e sistema comporta-se como um metal desprotegido.

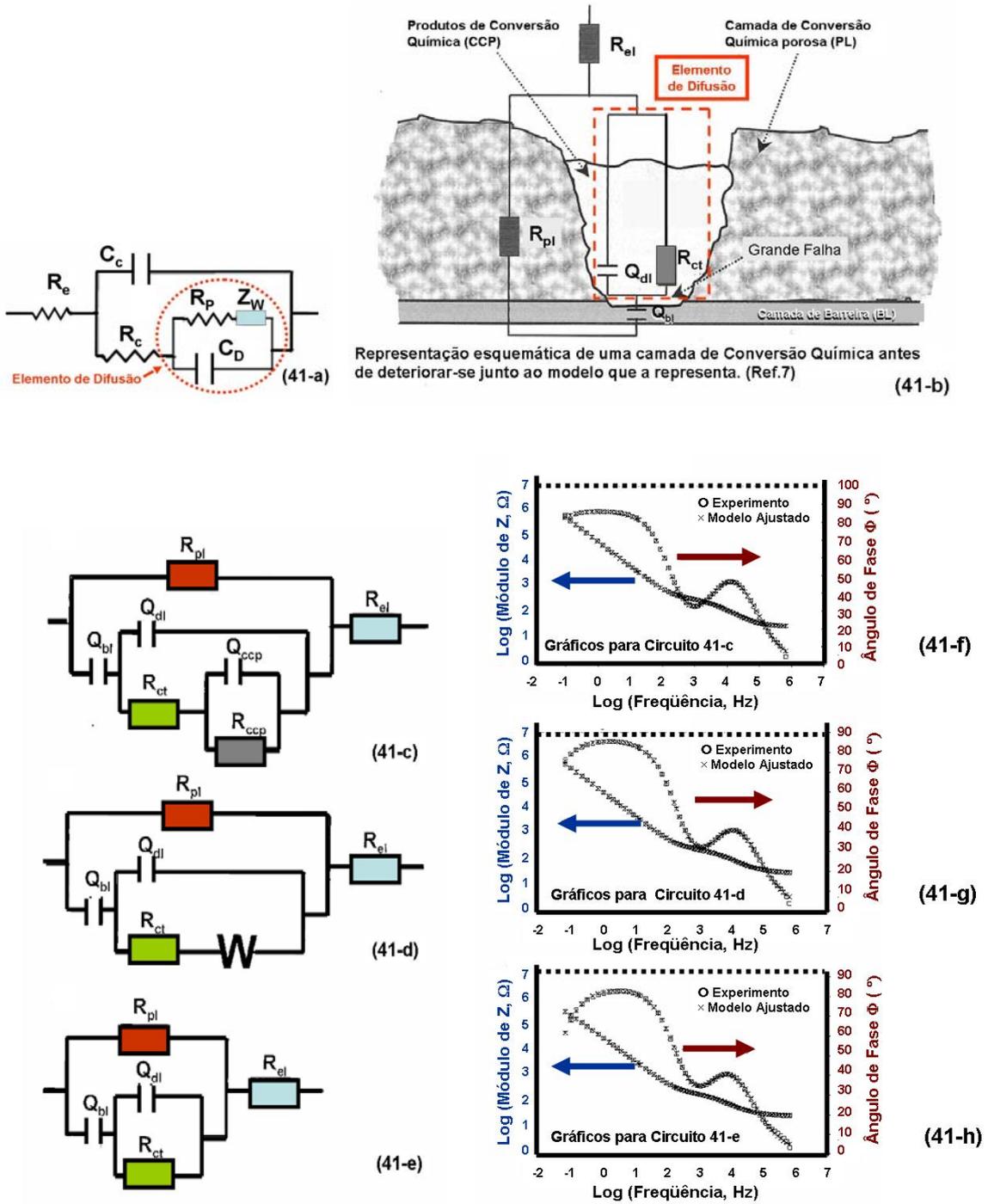


Figura 41: (a) Metais com proteção superficial, modelo geral; (b) Camada de Conversão em superfície de alumínio com camada de Alclad e Circuito equivalente correspondente (23); (c) a (e) Circuitos elétricos testados para representar curvas de impedância obtidas (23); (f) a (h) Curvas de Fase e Impedância correspondente aos circuitos (c) a (e) utilizadas para a escolha do circuito representativo em 41b e para o restante dos trabalhos de Campestrini. (23).

O valor da técnica de EIS reside no fato de que estes processos podem ser diferenciados se suas constantes do tempo diferirem suficientemente. Isto não é possível com técnicas convencionais de polarização CC (corrente contínua). Exemplos práticos do uso do modelo geral e suas complexidades encontram-se nos trabalhos de Campestrini (23) a respeito da microestrutura de Conversões Químicas a base de Cromação em ligas de alumínio aeronáutico 2024-T3 (com e sem clad).

Em 41-b, R_{el} representa a resistência do eletrólito, R_{pl} representa a resistência elétrica da camada nanoporosa da camada de conversão, Q_{bl} representa a capacitância da camada de barreira (“barrier layer”, sobre a qual a camada de conversão, seus defeitos e falhas se erigem) e em paralelo a R_{pl} . Q_{bl} e representa os fenômenos eletroquímicos que ocorrem dentro das falhas dos filmes de cromação ainda em série com um circuito resistor-capacitor, representativo dos elementos de difusão dentro das falhas. Neste último, R_{ct} é a resistência à transferência de cargas inversamente proporcional à constante de velocidade das reações eletroquímicas dentro das falhas e Q_{dl} é a representação da capacitância da dupla camada.

Os diferentes circuitos que vão de 41-c a 41-e com diferentes elementos de difusão diferem entre si pela relevância que os produtos de conversão terão sobre a transferência de cargas através deles mesmos, onde R_{ccp} e Q_{ccp} são, respectivamente, a resistência e capacitância destes produtos formados nas falhas do filme em decorrência dos processos de auto-cicatrização. Em 41-c, considera-se o modelo representativo para os casos em que os revestimentos encontram-se em meios pouco agressivos ou neutros e em seu estágio inicial de formação (pouco tempo de exposição) e forma-se pouco produto de conversão, porém, mais uniforme e denso. Em 41-d, o processo de exposição é moderadamente agressivo e/ou mais demorado, fazendo com que a espessura e densidade dos produtos de conversão tornem-se

relevantes, resultando na necessidade de se incluir um elemento mais representativo para a resistência à difusão de cargas (representado por $W = \text{Warburg}$ na figura). Em 41-c, o meio é demasiadamente agressivo e o tempo de exposição suficientemente longo para que os produtos de conversão formados sejam pouco aderentes e muito porosos, não apresentando a característica proteção conferida pela auto-cicatrização (neste caso, R_{ccp} e Q_{ccp} são irrelevantes).

Os gráficos de 41-f a 41-h estabelecem correlações entre os modelos obtidos para cada um dos três casos (41-c a 41-f, respectivamente) tendo em mente que as medições foram feitas em solução de 0,5 M de K_2SO_4 a $pH = 4$ para poder comparar seus resultados com os de outro colaborador constante em suas referências. Tendo em vista a utilização de um modelo representativo para a maior parte do seu trabalho e seu foco sobre os fenômenos de corrosão e resistência geral do filme de conversão, a autora reconhece que não há um único circuito representativo para os sistemas utilizados e qualquer um dos modelos aqui citados poderia ser ajustado para representar os sistemas que estuda em sua tese dentro das condições predominantes de seus trabalhos. Porém, a bem da simplicidade, longos tempos de exposição e não tendo foco específico para estudos sobre a natureza morfológica dos filmes de conversão, preferiu utilizar o circuito da figura 41-b (equivalente a 41-h).

Na prática dos serviços de tratamentos de superfície, peças reais feitas com ligas cladeadas são tratadas com conversão química e seus processos são monitorados por CDP's de AA2024-T3 sem clad (princípio da eficácia sobre o pior substrato), constata-se que é possível aplicar-se o modelo em 41-b com ressalvas às diferenças de substrato frente aos métodos de pré-limpeza. O circuito utilizado é aplicável ao caso de conversões químicas sobre superfícies de alumínio revestidas com Alclad (ou simplesmente clad neste trabalho -

alumínio da série 1XXX), mas pode ser também aplicado às ligas de alumínio AA2024-T3 sem clad (“bare”) desde que uma cuidadosa etapa de desoxidação tenha sido feita antes da aplicação de Alodine ácida (nos trabalhos da autora, esta foi realizada com uma mistura de HNO_3 e HF). Do contrário, verificam-se diferenças significativas de resultados de correlação das curvas obtidas para ligas com clad das ligas não cladeadas (“Bare”) quando não ocorre esta etapa em virtude da quantidade expressiva de intermetálicos a base de Al-Cu (provenientes da liga) logo após etapas de desengraxe alcalino ou neutralizações feitas com ácidos que têm pouca ação solubilizante de óxidos e intermetálicos adsorvidos sobre a superfície do substrato.

Há divergências de como o fenômeno de deposição da camada de conversão ocorre sobre compostos intermetálicos a base de cobre (como na liga 2024-T3) apresentadas pela própria autora frente a outros grupos de estudo (23), mas sabe-se que sua presença é indesejável sobre os substratos a serem tratados em virtude a formação de filmes de baixa aderência e resistência mecânica, justificando-se os cuidados a serem tomados com os processos de pré-tratamento, principalmente para as ligas sem a proteção do Alclad.

Assim, a análise de dados de EIS para um eletrodo revestido envolve:

- Dos dados experimentais obtidos de impedância, construir um gráfico de $\log_{10}|Z|$ contra o $\log_{10}(f)$, onde f = frequência em Hz), chamado gráfico de Bode e um gráfico da parte real contra a componente imaginária de Z , denominado de gráfico de Nyquist.

- Baseado nas características dos gráficos, escolher modelo de circuito equivalente e determinar se há necessidade de elementos do circuito não-lineares (tais como os capacitores) cuja impedância é função da frequência.
- Escrever a equação para a impedância do circuito equivalente selecionado em função da frequência e dos parâmetros (e.g., resistências e capacitâncias) do circuito.
- Dar valores iniciais e estimativa para os parâmetros dos gráficos de Bode e Nyquist.
- Aplicar aproximação não-linear por métodos dos mínimos quadrados para obtenção das melhores estimativas possíveis para os parâmetros.
- Caso a computação dos valores estimados não convirja ou não produza um bom ajuste com os dados, revisar as estimativas iniciais dos parâmetros ou tentar um modelo diferente. Atualmente, há ferramentas matemáticas e técnicas de inteligência artificial para automatizar este processo complexo de modo que os usuários possam usar EIS sem precisar tornarem-se peritos em modelagem de rede de circuitos equivalentes.

Como se vê, a dificuldade em se estabelecer modelos aceitáveis é um dos fatores que limitam a aplicação da técnica de EIS na prática, requerendo uma abordagem diferenciada e adaptável ao contexto de produção e relações comerciais. Visto que o objetivo final deste trabalho visa a sua aplicação para controle de processos de tratamentos de superfície industrial, algumas barreiras ainda devem ser superadas antes de fazermos uso deste recurso. Na seção 6.1, este assunto será retomado mais minuciosamente.

5 – Objetivo.

Análise da viabilidade de se agregar ao controle de processos de tratamentos de Conversão Química (atualmente, via Teste de “Salt Spray”) a implementação de um método não destrutivo de alta confiabilidade metrológica e rápida aplicação como a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

5.1 – Parte experimental.

A adoção de qualquer outro método de ensaio como alternativo ao teste de salt spray (ASTM B117, 4) deve necessariamente ser gradativa ou este último pode ser complementado com outros métodos e ensaios que permitam uma abordagem multidisciplinar de técnicas de controle, medição e monitoramento da Corrosão (mais viável a curto prazo). Esta última estratégia é normalmente mais eficaz e eficiente que o emprego de uma única técnica por permitir abordar o resultado final de uma análise fundamentada na apreciação vista sob vários ângulos não excludentes e complementares. Serão apresentados a seguir:

- Os tratamentos de Superfície que serão estudados neste trabalho e os materiais que receberão os respectivos tratamentos.
- Os métodos de análise que farão parte do estudo.

5.2 – Materiais e Métodos.

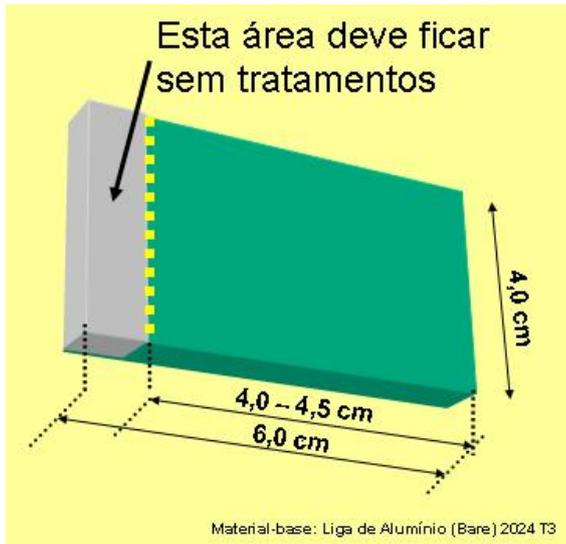
Os ensaios serão realizados em ambiente industrial em rotina normal de produção de uma empresa voltada ao setor aeroespacial. Respeitando a política de proteção de informações da empresa colaboradora, serão omitidos nome e detalhes das instalações e seus processos. Serão apenas mencionadas normas de domínio público e que convencionalmente são referenciadas nas especificações as quais os produtos utilizados atendem basicamente.

Os corpos de prova serão feitos de ligas de alumínio 2024-T3 sem clad (dito “bare”). Embora os materiais dos **corpos de prova (CDP)** sejam de mesma natureza (procedem da matéria-prima e lote de origem), deste modo, três CDP’s serão processados de modo a analisar a repetitividade de cada tratamento nas mesmas condições de processo (também chamada análise em triplicata). Os CDP’s utilizados são planos (cerca de 0,5 a 1,0 mm de espessura) e têm as dimensões que aparecem na figura 42-a. Os tratamentos que irão ser confrontados entre si nesta primeira fase serão processados conforme a tabela 5-a, seção 6.

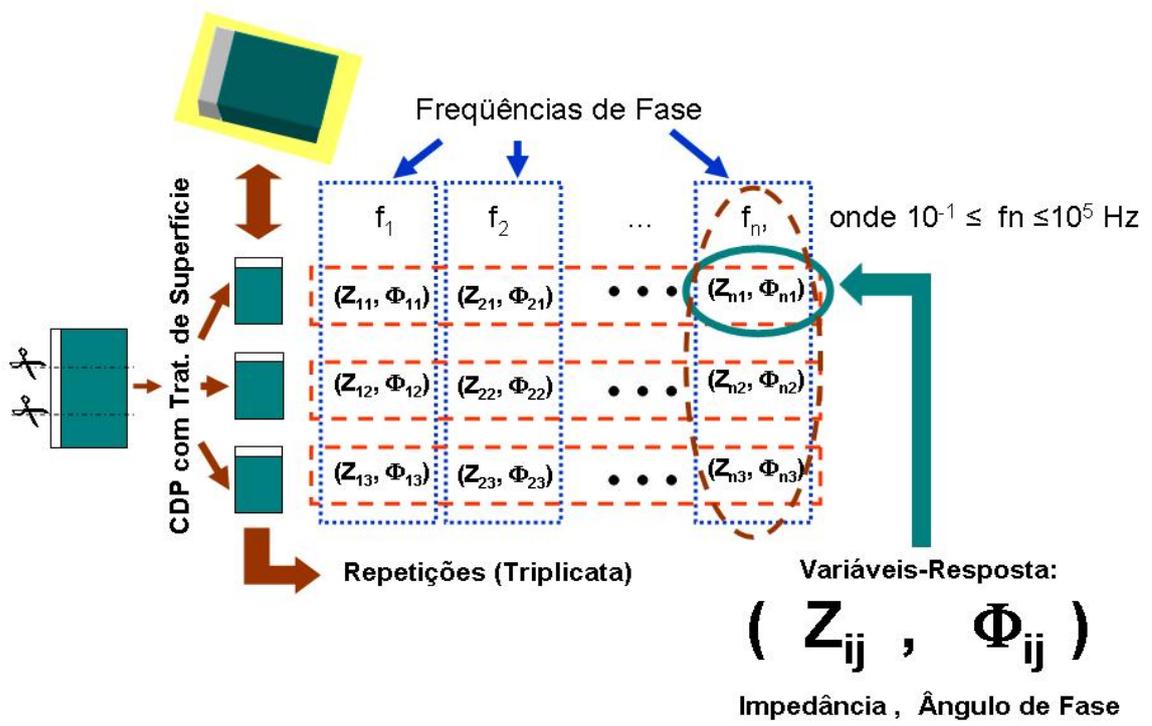
A Figura 42-b representa esquematicamente como serão realizadas e trabalhadas as medições sobre os CDP’s envolvendo todos os tratamentos. Para cada tratamento haverá três CDP’s de mesma natureza para avaliar a repetitividade e reprodutibilidade das curvas de impedância que forem levantadas a partir dos dados experimentais. O delineamento deste experimento seguirá o arranjo matricial esquematizado na figura 42-c.

O experimento é delineado de forma a poder representar um experimento em blocos aleatórios balanceado para dois fatores (frequência variando de 0,1 a 100 kHz – fator real e contínuo e os tipos de tratamento um fator categórico, não quantificável) ou fatorial saturado com 4 fatores (além dos fatores anteriores, temos as amostras – três por tratamento e as repetições – cinco por amostra independentes entre si). Primeiramente, serão comparados os resultados de impedância e ângulo de fase de um CDP de referência sem tratamento (“bare”) e seis (6) tratamentos de Superfície entre si com a finalidade de extraírem-se informações de caráter prático tais como: diferenciação (se é possível distinguir com razoável precisão um tipo de tratamento do outro), detecção de discrepâncias etc. Cada Tratamento será representado por três amostras (CDP’s) provenientes de um mesmo processo e de lotes variados. Sobre cada CDP serão realizados cinco levantamentos de curvas de impedância e de ângulo de fase (duas variável-resposta) para avaliar um número aceitável de repetições por amostra. Ao todo, resultarão em 6405 resultados quantitativos decorrentes da interação entre amostras, variáveis de controle por variável-resposta analisada. Desta forma, é possível comparar cada tratamento de superfície entre si frente às variáveis-resposta utilizadas contando com a possibilidade de se analisar interações entre fatores do experimento.

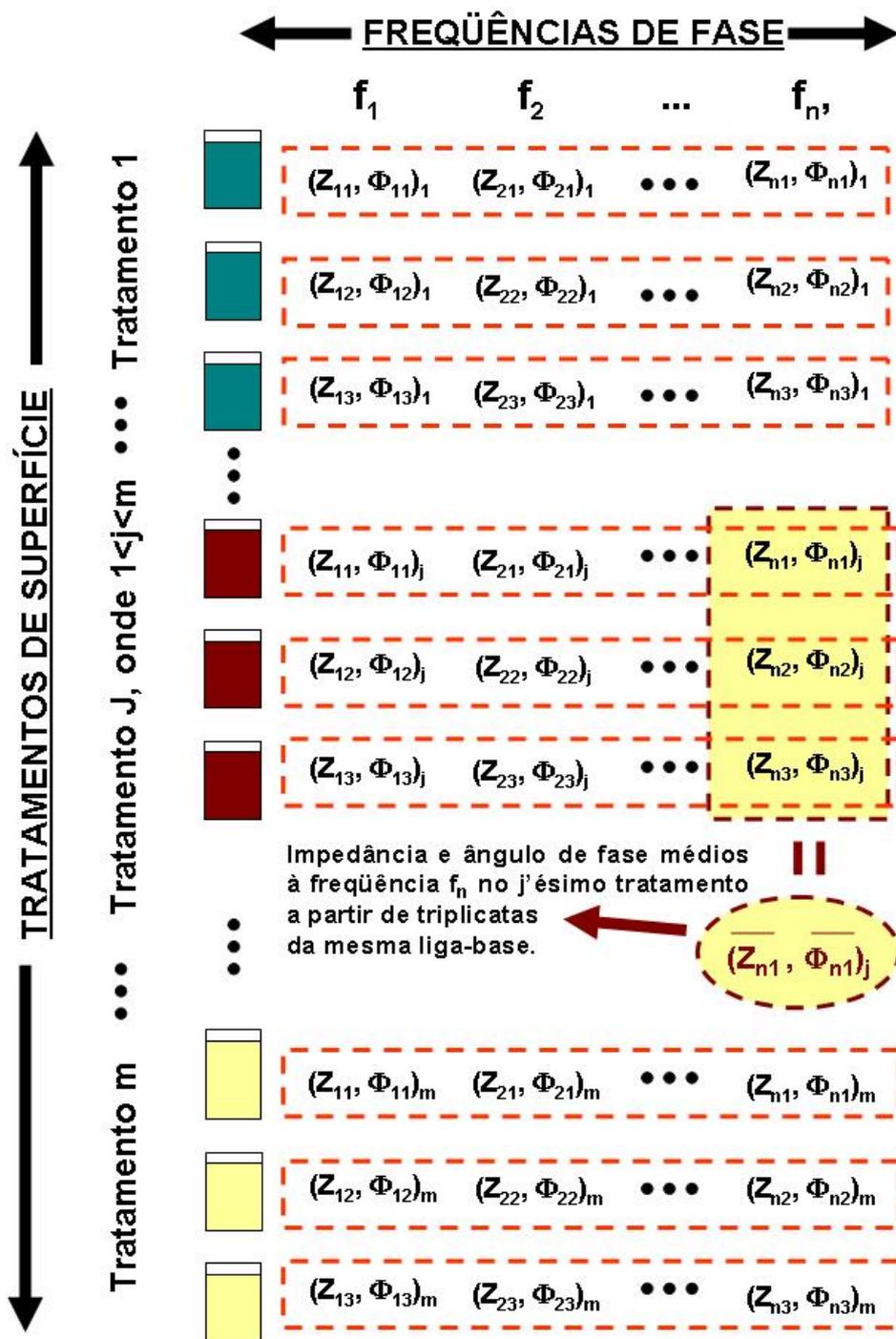
É possível extrairmos informações quantitativas mais acuradas a partir deste delineamento, visto que ele permite a utilização de técnicas estatísticas robustas à violação de requisitos para sua utilização (ex.: normalidade dos dados observados, independência entre medidas etc.). A exemplo de outros trabalhos em que técnicas estatísticas corroboram para auxiliar o pesquisador na tomada de suas decisões, utiliza-se bastante neste trabalho a análise de variância e análises gráficas, fundamentadas com a abordagem técnico-científica que embasam a compreensão dos fenômenos em estudo.



(Figura 42-a)



(Figura 42-b)



(Figura 42-c)

Figura 42 – (a) Dimensões dos CDP's feitos de alumínio aeronáutico 2024-T3 (processados independentes entre si) utilizados nos experimentos; (b) Representação esquemática das medições a serem realizadas por tratamento de superfície; (c) Representação esquemática do experimento para todos os tratamentos possíveis, permitindo-se aplicar técnicas estatísticas inerentes aos estudos decorrentes da análise de experimentos.

A análise de variância é a ferramenta estatística básica nas técnicas de **Delineamento de Experimentos** (é muito comum fazer-se referência ao acrônimo em Inglês “**DOE – Design Of Experiments**” – entre seus usuários). O fundamento da análise de variância baseia-se na idéia de que as observações de uma variável-dependente provenientes de um experimento planejado provêm de uma distribuição normal com média e erro aleatório que a caracterizam (chamada hipótese nula na teoria de testes de hipóteses). Na evidência de que esta afirmação não concerne, haverá uma terceira ou mais fontes de variação além do erro aleatório que serão responsáveis pelos valores que as variáveis observáveis apresentam. Estas fontes são testadas pelo próprio pesquisador no delineamento de seus experimentos e correspondem aos fatores controláveis constantes no planejamento. Em nosso caso particular, a impedância de célula e o ângulo de fase são as variáveis-resposta observáveis e a frequência da corrente alternada e o tipo de tratamento, número de CDP's por e número de repetições de análise por CDP são os fatores controláveis do experimento.

Esta abordagem também tem algumas limitações que devem ser cuidadosamente observadas para sua aplicação. A dificuldade de não se violarem hipóteses relevantes para sua validade, dentre elas, a independência entre as observações, a normalidade dos dados coletados e a homogeneidade de variâncias de cada grupo populacional são propriedades de crucial importância para assegurar a robustez desta ferramenta estatística e são um desafio constante do pesquisador.

Dentre estas, a heterogeneidade das variâncias populacionais ou **heteroscedasticidade** (corruptela do termo que a descreve no jargão corrente na língua inglesa, “*heteroscedasticity*” que, por sua vez, deriva do grego *hetero* = diferente e *scedasticity* = skedastik = dispersão) é a mais crítica de todas e têm sido razão para muitos estudos para minimizar seus efeitos nas

pesquisas em Psicologia, Econometria e Biometria, onde a impossibilidade de se trabalharem na maioria das vezes com experimentos fatoriais saturados e com amostragem e planejamento experimental compatível com as complexidades e dificuldades práticas inerentes a estas áreas são freqüentes (49,61). Recentemente, os economistas Robert Engle e Clive Granger dividiram o prêmio 2003 Nobel de economia por seus estudos na análise da regressão na presença do heteroscedasticidade.

O experimento fatorial em que todas as combinações possíveis de fatores encontram-se presentes (normalmente denominado de “saturado”), com um expressivo número de amostras e também balanceado (mesmo número de observações por célula e CDP qualquer que seja a combinação de fatores) tem também a vantagem de se dispensarem discussões áridas quanto ao tipo de soma de desvios quadráticos médios está sendo utilizada (os resultados são sempre os mesmos), além de um bom remédio para problemas de violação de algumas hipóteses estatísticas que não venham a se confirmar na utilização das técnicas empregadas.

Os cálculos estatísticos que conduzem resultados quantitativos e gráficos serão obtidos a partir de cálculos realizados pelo Software Statgraphics Centurion XV. A exemplo de trabalhos anteriores sobre o tema com esta e outras ferramentas estatísticas, o escopo do trabalho não se dirige ao detalhamento matemático de como tais cálculos serão realizados, podendo ser encontrado em boas referências na literatura (49,61), assumindo-se que o leitor tenha algum conhecimento prévio a cerca de sua aplicação. Entretanto, sempre haverá uma correlação entre os resultados observados e aqueles correspondentes ao emprego da técnica estatística empregada, facilitando a compreensão da argumentação.

Os equipamentos utilizados para análise de espectros de Impedância são da marca Solartron™ (Potenciostato e Analisador de Frequência, figura 40-b). A área livre de tratamentos (4.0cm x 1.5-2.0cm) estabelece contato com os terminais do eletrodo de trabalho. O contra-eletrodo é feito de uma lâmina de platina a uma distância de 1,5 a 2,0cm do ponto de medição e o eletrodo de referência fica tão próximo e frontal quanto possível da área do eletrodo de trabalho em contato com a solução, minimizando efeitos de resistência por difusão. Os dados de Impedância e de ângulo de fase utilizados para os cálculos e fundamentam este trabalho, por sua vez, foram obtidos a partir dos softwares CorrWare e ZPlot fornecidos pelo fabricante (Ecorr/Zplot, Solartron™ mod. 1255875). Desconhecendo-se histórico anterior destas medições antes do início da fase experimental, optou-se por estabelecer um período de 1 (uma) hora de estabilização do sistema eletrodos x solução (NaCl, 3.5% em peso), tirando-se proveito deste período para levantamento de gráficos de potencial de corrosão pela técnica de polarização em circuito aberto.

Como ensaio acelerado, será empregado o **Teste de Salt Spray (ASTM B117, 4)** sobre corpos de prova feitos com ligas Al AA 2024-T3 (sem clad) tratadas com Alodine 1200S™ (tratamento de superfície de conversão química rico em cromatos) e seus resultados serão estudados à luz da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Da combinação obtida dos resultados destas duas técnicas (EIS e Potencial de Circuito Aberto), espera-se extrair informações valiosas e de caráter prático ao processo de tratamento de superfície que habilitem a tomada de decisões objetivas a respeito de seu desempenho. Minimizando a subjetividade na rotina de produção, agregam-se elementos objetivos para sustentar decisões técnicas ou gerenciais que irá refletir-se sobre o produto final.

Posteriormente, serão realizados testes provocando-se defeitos artificialmente produzidos em delineamentos que seguem a mesma filosofia adotada para a análise dos tratamentos individuais, a saber: 1) Análise de curvas de impedância para avaliar o resultado que se obtém para o tratamento de superfície quando o aquecimento de uma camada de conversão química antes da aplicação de revestimento orgânico vai além de 60°C e 2) Análises de curvas de impedância para avaliar o resultado que se obtém para defeitos provocados propositalmente e em diferentes profundidades em CDP's com tratamento de superfície completo (conversão química, primer e top coat). Nestes ensaios, o tratamento de superfície aplicado é a conversão química por cromeação.

6 – Resultados Experimentais, Análise e Discussão de Resultados.

Os resultados de Impedância são expressos graficamente em logaritmos decimais para que todas as curvas possam ser visualizadas. Aos cálculos dos valores médios, realizaram-se análises de variância sobre todos os experimentos quando aplicável, ferramenta básica na teoria de delineamento e análise de experimentos. Como desvio quadrático médio de referência (denominador de F na função de densidade de Snedecor), utilizaram-se interações de 3ª ordem e superiores.

As tabelas de 5-b e 5-c apresentaram valores médios de impedâncias obtidas no potencial de corrosão, variando a frequência de 0,1 Hz a 100 KHz para os diversos tratamentos superficiais explicitados no item 5.2., obtidos a partir de valores médios dos dois melhores resultados de cada triplicata, após o descarte de ensaios discrepantes em exame de sanidade sobre os dados experimentais.

Tabela 5-a – Identificação de CDP's de acordo com o Tratamento Superfície Aplicado.

Código	Condição Superficial dos Corpos de Prova (AA 2024T3)
“bare”	Sem tratamento (Padrões de referência ou "brancos" de análise)
CCC	Com conversão química (Alodine* 1200S TM), apenas, aplicada conforme MIL-C-554 (54), sem revestimentos orgânicos.
CCCPR	Com conversão química (aplicada conforme MIL-C-554, 54) e primer epóxi aeroespacial (verde, aplicado conforme MIL-PRF-23377, 58), sem top coat
CCCPRTP	Com conversão química (aplicada conforme MIL-C-554, 54), primer epóxi anti-corrosivo (verde, conforme MIL-PRF-23377, 58) e com top coat (tinta poliuretana branca, aplicada conforme MIL-PRF-85285, 59) aeroespaciais.
CAA	Com anodização crômica, selada (conforme MIL-A-8625, 53), sem revestimentos orgânicos
CAAPR	Com anodização crômica, selada (conforme MIL-A-8625, 53) e primer epóxi anti-corrosivo (verde, conforme MIL-PRF-23377, 58), apenas.
CAAPRT P	Com anodização crômica, selada (conforme MIL-A-8625, 53) e primer epóxi anti-corrosivo (verde, conforme MIL-PRF-23377, 58) e com top coat (tinta poliuretana branca, aplicada conforme MIL-PRF-85285, 59) aeroespaciais.

Nota*: outro produto é válido, desde que conforme MIL-DTL-81706 (55).

Tabela 5-b - Impedância de Célula em $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (varredura de 0,1 A 100 Hz).

NOTA: Médias sobre 2 análises para cada valor individual na tabela; 5 repetições por análise.

f (Hz)	“bare” Ω	CCC Ω	CCCPR Ω	CCCPRTP Ω	CAA Ω	CAAPR Ω	CAAPRTP Ω
0,10	19611,4	214467,0	3270350	606061000	518323,0	129259000	656320000
0,13	19876,1	186380,0	3257160	564046000	441468,0	115145000	416818000
0,16	19690,8	161712,0	3322180	511242000	373410,0	167183000	456790000
0,20	19679,4	129424,0	3153010	682330000	319493,0	89484600	913065000
0,25	19447,8	107408,0	2987670	695364000	271699,0	56742800	271854000
0,32	19256,8	89142,2	2732490	420666000	225833,0	57017800	540929000
0,40	18721,0	73010,8	2581810	1320660000	188671,0	70088600	214859000
0,50	17951,3	60447,0	2424220	406382000	159616,0	47847800	257698000
0,63	16920,0	49856,0	2105700	256574000	128920,0	45124800	229855000
0,79	15817,8	41373,0	1910480	224078000	108852,0	38506800	104670000
1,00	14406,1	34256,8	1713500	388965000	88905,5	29952500	454675000
1,26	13076,8	28395,5	1533480	237119000	73394,9	34014400	131670000
1,58	11547,7	23588,7	1338800	134778000	59136,5	23211400	155554000
2,00	10201,7	19649,7	1180360	196157000	48627,5	23012100	164700000
2,51	8826,2	16238,4	1037130	103444000	40326,1	20304700	66271100
3,16	7592,1	13549,6	923930	161244000	33142,2	16129900	199420000
3,98	6429,2	11182,6	817667	116516000	27426,2	13478400	78377700
5,01	5401,9	9199,4	698160	83943200	22955,1	11177200	142968000
6,31	4493,3	7550,9	609448	102610000	18413,6	9879880	126486000
7,94	3715,4	6173,3	533854	67942500	15687,7	8397760	70244000
10,00	3059,5	5029,4	460198	58360900	13564,4	6732140	109153000
12,59	2508,3	4088,6	397665	55097700	11869,2	5418400	26713000
15,85	2051,4	3314,8	340957	50388900	10550,1	4439140	58175100
19,95	1673,6	2686,0	289076	34551700	9562,5	3966940	99942700
25,12	1363,6	2174,7	253074	31545800	8756,9	3085400	24398300
31,62	1109,9	1758,7	217797	18230200	8136,7	2592670	17722300
39,81	902,8	1423,7	186319	16091300	7639,8	2129900	81564400
50,12	733,9	1153,1	162175	12396100	7220,5	1761870	9462190
63,10	596,4	935,7	139767	17308300	6923,0	1537410	1484760
79,43	484,6	760,0	120598	8497220	6533,9	1181280	34859100
100,00	393,8	618,9	103294	6581230	6215,6	977054	151098000

Tabela 5-c Impedância de Célula em Ω/cm^2 (varredura 125 A 100 KHz)

NOTA: Médias sobre 2 análises para cada valor individual na tabela; 5 repetições por análise.

f (Hz)	“bare” Ω	CCC Ω	CCCPR Ω	CCCPRTP Ω	CAA Ω	CAAPR Ω	CAAPRTP Ω
125,89	320,23	505,759	89188,2	5446760,00	5910,21	800449	24464100
158,49	260,35	414,372	75287,9	4332430,00	5599,42	650662	72339900
199,53	211,79	341,17	64253,3	3414030,00	5277,42	534834	114530000
251,19	172,47	282,375	54888,5	2846250,00	4941,25	437001	83966900
316,23	140,70	235,205	46565,7	2384800,00	4597,58	350486	7392840
398,11	114,98	197,099	39170,8	1790750,00	4254,46	294733	7757820
501,19	94,24	166,536	33219,6	1381490,00	3901,81	237816	11059800
630,96	77,52	141,972	28152,2	1162530,00	3556,96	187766	6397600
794,33	64,09	122,227	23591	920883,00	3219,98	155633	14283600
1000,00	53,36	106,265	20011,2	756670,00	2893,13	126570	5087130
1258,93	44,81	93,39	17196,8	595592,00	2582,46	103194	5454380
1584,89	38,06	82,905	14682	486697,00	2295,39	83836,1	4041520
1995,26	32,78	74,348	12724	394088,00	2026,36	68176,1	5582610
2511,89	28,69	67,308	11212,4	310322,00	1780,01	55557,4	5477510
3162,28	25,55	61,421	9998,32	252365,00	1557,23	44303,1	3764880
3981,07	23,17	56,47	9038,12	198642,00	1355,39	36143,5	2442290
5011,87	21,39	52,197	8251,53	159416,00	1174,81	29457,9	2237570
6309,57	20,07	48,451	7612,76	127550,00	1013,88	24151,3	2510340
7943,28	19,09	45,111	7048,82	102591,00	871,607	19652,4	1953820
10000,00	18,38	42,084	6537,54	82112,30	745,961	16167,6	2307500
12589,30	17,87	39,315	6038,73	66269,20	635,96	13262,8	1715810
15848,90	17,51	36,777	5537,26	53212,70	539,922	10945,1	1100140
19952,60	17,26	34,454	5006,14	43125,70	456,529	9067,45	1010830
25118,90	17,12	32,346	4455,48	34830,00	384,069	7562,48	727232
31622,80	17,06	30,479	3902,34	28144,20	321,963	6315,29	602345
39810,70	17,12	28,867	3379,11	23074,10	269,284	5342,35	479743
50118,70	17,32	27,564	2898,78	19096,70	224,866	4534,04	507974
63095,70	17,71	26,616	2470,31	15859,30	187,982	3873,73	384231
79432,80	18,42	26,134	2100,78	13296,00	157,562	3331,2	405928
100000,00	19,52	26,17	1789,9	11243,20	133,045	2866,71	356477

Tabela 6-a – Análise de Variância (6405 resultados) – Impedância ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

<i>Fontes de Variabilidade</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>GL</i>	<i>Quadrados Médios</i>	<i>F_{Snedecor}</i>	<i>PValue</i>
FATORES					
A: Log ₁₀ (Frequência, Hz)	8462,41	60	141,04	4374,82	0,0000
B: Tratamento de Superfície	18943,8	6	3157,31	97934,27	0,0000
C: Amostra	81,5924	2	40,7962	1265,43	0,0000
D: Repetição	0,233587	4	0,0583968	1,81	0,1236
INTERAÇÕES					
AB	363,399	360	1,00944	31,31	0,0000
AC	7,73353	120	0,0644461	2,00	0,0000
AD	3,66394	240	0,0152664	0,47	1,0000
BC	987,715	12	82,3096	2553,10	0,0000
BD	1,37034	24	0,0570975	1,77	0,0116
CD	0,301673	8	0,0377092	1,17	0,3133
RESIDUAL	179,507	5568	0,032239		
TOTAL	29031,8	6404			

Tabela 6-b Análise de Variância (4270* resultados) – Impedância ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

<i>Fontes de Variabilidade</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>GL</i>	<i>Quadrados Médios</i>	<i>F_{Snedecor}</i>	<i>PValue</i>
FATORES					
A: Log ₁₀ (Frequência, Hz)	5570,46	60	92,841	4656,74	0,0000
B: Tratamento de Superfície	11087,6	6	1847,94	92689,14	0,0000
C: Amostra	29,1289	1	29,1289	1461,05	0,0000
D: Repetição	0,343266	4	0,0858166	4,30	0,0018
INTERAÇÕES					
AB	265,174	360	0,736594	36,95	0,0000
AC	5,74741	60	0,0957902	4,80	0,0000
AD	3,26552	240	0,0136063	0,68	0,9999
BC	124,66	6	20,7766	1042,12	0,0000
BD	1,36432	24	0,0568466	2,85	0,0000
CD	0,175695	4	0,0439237	2,20	0,0662
RESÍDUO	69,8589	3504	0,0199369		
TOTAL	17157,8	4269			

Nota*: Resultados obtidos após descarte de resultados improváveis provenientes de amostras com resultados discrepantes. Níveis de significância mais expressivos destacados em vermelho e negrito.

Tabela 6-c ASTM B 457 – Impedâncias de Célula a 1000 Hz.

Tratamento	Amostra	Repetição	Z(real)	Z(img)	Z ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Fase ($^\circ$)
CCCP RTP	11,00	a	15950,00	737150,00	737320,00	88,76
CCCP RTP	11,00	b	17972,00	659700,00	659940,00	91,56
CCCP RTP	11,00	c	9902,00	780200,00	780260,00	89,27
CCCP RTP	11,00	d	9976,00	696150,00	696220,00	89,18
CCCP RTP	11,00	e	91890,00	787450,00	792790,00	83,34
CCCP RTP	12,00	a	85630,00	847550,00	851860,00	84,23
CCCP RTP	12,00	b	41632,00	758300,00	759440,00	93,14
CCCP RTP	12,00	c	113620,00	837000,00	844680,00	82,27
CCCP RTP	12,00	d	27819,00	732050,00	732580,00	87,82
CCCP RTP	12,00	e	8977,00	711550,00	711610,00	90,72
CAAP RTP	11,00	a	772500,00	443840,00	7785200,00	3,27
CAAP RTP	11,00	b	214360,00	3977400,00	3983200,00	86,92
CAAP RTP	11,00	c	6134000,00	3800900,00	7216100,00	148,22
CAAP RTP	11,00	d	1488100,00	2154600,00	2618500,00	55,37
CAAP RTP	11,00	e	1387300,00	3501800,00	3766600,00	111,61
CAAP RTP	12,00	a	4457900,00	136610,00	4460000,00	178,24
CAAP RTP	12,00	b	4012900,00	248020,00	4020600,00	176,46
CAAP RTP	12,00	c	2608000,00	10379000,00	10702000,00	75,90
CAAP RTP	12,00	d	1575400,00	3212000,00	3577500,00	116,13
CAAP RTP	12,00	e	2114200,00	1745400,00	2741600,00	39,54

NOTA: Médias sobre 2 análises para cada valor individual na tabela; 5 repetições por análise.

Tabela 6-d Estatísticas Básicas para $\text{Log}_{10}Z$

ESTATÍSTICAS	DADOS COLETADOS	RESÍDUOS
N ^o DE DADOS	4270	4270
MÉDIA	4,88045	0,00000047015
MEDIANA	4,71333	0,130227
DESVIO PADRÃO	2,00478	36,9474
MÍNIMO	1,2383	202,809
MÁXIMO	9,78392	206,791
AMPLITUDE	8,54562	409,6
QUARTIL INFERIOR	3,53184	9,14108
QUARTIL SUPERIOR	6,40543	8,70547
ASSIMETRIA- PADRÃO*	2,00253	1,46737
CURTOSE-PADRÃO*	10,9022	112,245

Obs.: Valores de referência desejáveis dentro do intervalo de 2 a +2 para caracterizar normalidade (cálculos obtidos do software Statgraphics Statgraphics Centurion XV).

Tabela 6-e - Distribuição de Freqüências para Análise de Resíduos

<i>Classe</i>	<i>Limite Inferior</i>	<i>Limite Superior</i>	<i>Ponto Médio</i>	<i>Freqüência</i>	<i>Freqüência Relativa</i>	<i>Freqüência Cumulativa</i>	<i>Freqüência Cumulativa Relativa</i>
	Abaixo ou a	230,0		0	0,0000	0	0,0000
1	230,0	194,286	212,143	3	0,0007	3	0,0007
2	194,286	158,571	176,429	16	0,0037	19	0,0044
3	158,571	122,857	140,714	43	0,0101	62	0,0145
4	122,857	87,1429	105,0	63	0,0148	125	0,0293
5	87,1429	51,4286	69,2857	77	0,0180	202	0,0473
6	51,4286	15,7143	33,5714	436	0,1021	638	0,1494
7	15,7143	20,0	2,14286	3127	0,7323	3765	0,8817
8	20,0	55,7143	37,8571	307	0,0719	4072	0,9536
9	55,7143	91,4286	73,5714	71	0,0166	4143	0,9703
10	91,4286	127,143	109,286	74	0,0173	4217	0,9876
11	127,143	162,857	145,0	43	0,0101	4260	0,9977
12	162,857	198,571	180,714	9	0,0021	4269	0,9998
13	198,571	234,286	216,429	1	0,0002	4270	1,0000
14	234,286	270,0	252,143	0	0,0000	4270	1,0000
	Acima de	270,0		0	0,0000	4270	1,0000

Média = 4,7015E7 Desvio Padrão = 36,9474

6.1 – Sobre Circuitos Equivalentes.

A abordagem utilizada neste trabalho concerne ao monitoramento de processos a partir dos resultados totais de impedância e não de parâmetros deduzidos de circuitos equivalentes aplicáveis aos sistemas aqui analisados. A bem da facilitação da penetração da técnica de impedância eletroquímica nos meios industriais, este cuidado concerne até que os sistemas de normalização mais influentes estabeleçam diretrizes mais objetivas quanto a este assunto.

Apesar dos esforços de importantes sistemas de normalização atuais (e.g., ASTM, ISO etc.) em estabelecerem linhas de referência comuns quanto ao assunto, até a data em que este texto foi redigido, não há evidências da existência de circuitos de consenso para os sistemas aqui estudados. Até lá, é prudente abordar o assunto a partir dos resultados totais sobre as análises de impedância nos sistemas em estudo e aguardar os próximos consensos a serem

estabelecidos. Independente de qual seja a abordagem de consenso, o mesmo sistema analisado necessariamente deverá fornecer o mesmo espectro de impedância com pequena margem de erro a partir de uma mesma configuração de célula, algo significativamente mais fácil de ser acordado ou mesmo exigido em normas ou contratos entre partes.

Recente memorando de intenção de harmonização global entre normas ISO e ASTM, voltadas à aplicação de metodologia de medição de impedância para superfícies pintadas está disponível ao público (65). Nelas ficam claras as intenções de se estabelecerem referências técnicas comuns e não conflitantes a respeito das medidas de impedância para superfícies com tratamento em multicamadas onde ao menos uma das camadas é pintada (necessariamente, a mais externa). De fato, como parte dos resultados do grupo TC 35/SC 9 (45), já foram publicadas as primeiras versões da família de normas ISO 16773 (42 e 43 - não foi possível aproveitá-las neste trabalho: foram publicadas em 1º de Abril de 2007). A primeira (ISO 16773-1, 42) versa sobre a terminologia padronizada e a segunda (ISO 16773-2, 43), sobre a aplicação da técnica em si. Outras duas normas complementares encontram-se em elaboração (ISO 16773-3, Part 3: *Processing and analysis of data from dummy cells* e ISO 16773-4, Part 4: *Examples of spectra of polymercoated specimens*). Até aqui, não houve imposição de circuitos-padrão para representação de sistemas eletroquímicos e a célula-padrão utilizada em nosso trabalho difere da padronizada apenas e basicamente pela sua concepção horizontal (e não vertical como referenciada na ISO 16773-2, requisito 5.1).

O único circuito equivalente que é técnica e formalmente aceito como representativo de um sistema eletroquímico é aquele proposto por Randles (Figura 43, 8) e encontra-se formalmente estabelecido como parte da terminologia aplicável a sistemas eletroquímicos através de normas como a ASTM G3-89 (8), ainda assim, não homologada pelo

Departamento de Defesa Norte-Americano (um claro sinal de que uma norma assim também é aceita pelo órgão homologador daquele país). Para o nosso caso em questão, não seria difícil estimar mesmo graficamente ou a partir do circuito de Randles qual é a resistência média da camada de passivação dos CDP's (Código: “Bare”) que foram utilizados nestes experimentos (aprox. $12 \Omega \cdot \text{cm}^2$, Figura 46).

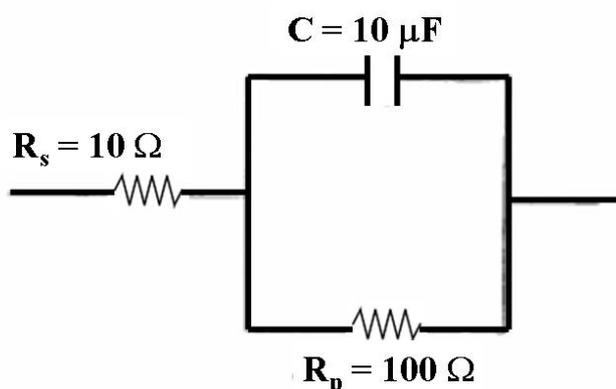


Figura 43 – Circuito de Randles para superfícies metálicas com filme de passivação natural (ASTM G3-89).

Já no caso de sistemas com proteção superficial ou sob corrosão, não há circuitos equivalentes de consenso, tampouco de outros tratamentos de superfície mais complexos. Somente sobre anodização, há várias soluções ácidas que geram substratos tão distintos quanto os ácidos utilizados (já demonstrado anteriormente neste trabalho). A questão poderia ser resolvida acertando-se “circuitos de consenso” entre fabricantes e prestadores de serviço no setor, como sugere a ASTM B457 para o velho “sealing tester” em superfícies anodizadas e que, embora homologado pelo FAA, nunca entrou como requisito de norma ou contrato mesmo no conhecidíssimo MIL-A-8625 (em sua Revisão F, até a data deste texto – 53). A razão mais profunda muito provavelmente se encontra na dificuldade em se assumir a

responsabilidade por desvios de processo em casos de sinistro com o produto (aeronave) quando as causas raízes envolvem falhas nos controles de processo.

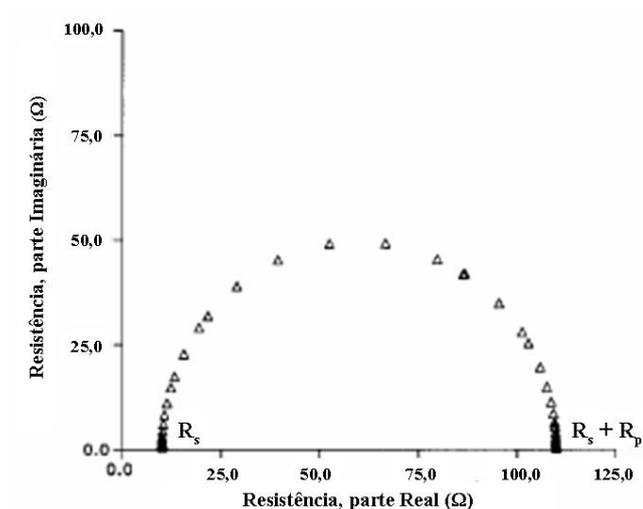


Fig. 44 – Gráfico de Nyquist para Circuito Elétrico Equivalente (Randles) de Eletrodo Simples sob Corrosão (ASTM G3-89).

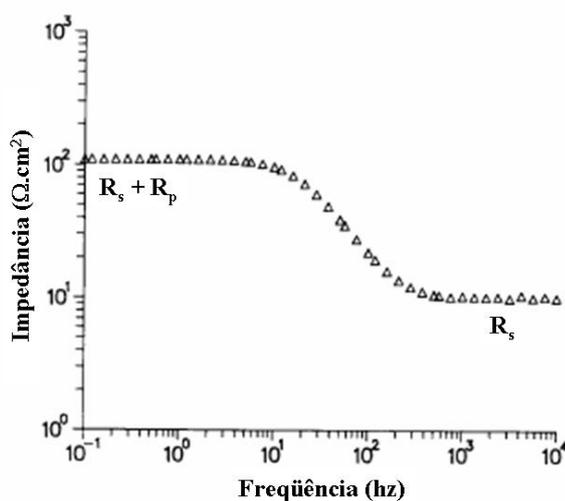


Fig. 45 – Gráfico de Bode para Circuito Elétrico Equivalente (Randles) de Eletrodo Simples sob Corrosão (ASTM G3-89).

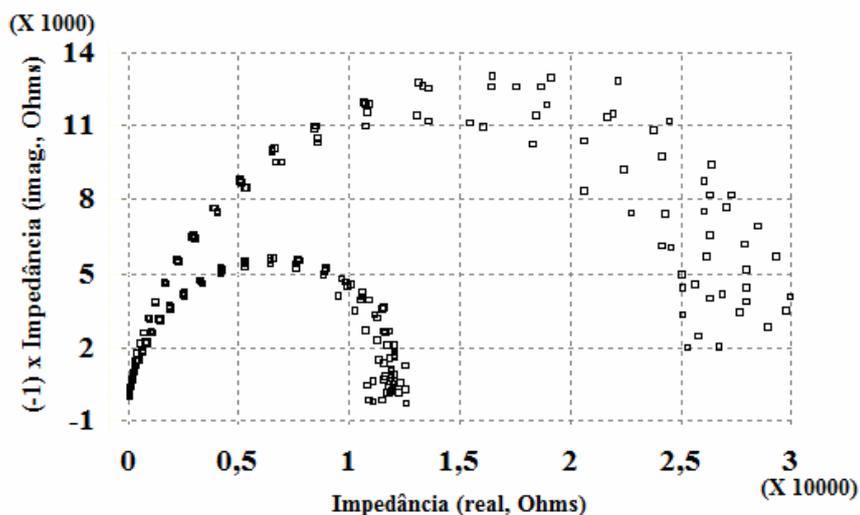


Figura 46 – Gráfico de Nyquist para 3 CDP's (AA2024-T3, “bare”) sem Tratamento de Superfície. A semi-circunferência menor refere-se à amostra discrepante de uma triplicata e, portanto, descartada das análises (valores em $\Omega.cm^2$).

Um circuito equivalente é válido quando, além de fisicamente consistente, conseguimos aproximá-lo matematicamente e estatisticamente aos dados experimentais com um nível de significância baixo a partir de uma análise de regressão por algum teste conhecido (e.g.: ASTM G 16, 7). Atualmente, as técnicas não destrutivas que vêm sendo estudadas para programas de análise de saúde estrutural trabalham com modelos que, ao final, terão de ser aproximados por cálculos probabilístico-estatísticos que assegurem elevado grau de confiança sobre os resultados.

Mas isso, não vem livre de responsabilidades daquele quem os desenvolve. A norma de práticas recomendadas SAE AIR 5113 (73) estabelece regras quanto à adoção de diretrizes que padronizam o uso de técnicas estatísticas para todos os propósitos relacionados ao assunto o que, *per se*, já traz um caráter intimidador entre membros da cadeia de suprimentos, que acomoda uma miríade muito diversificada de portes de empresas. Isso acaba inviabilizando o uso de técnicas por demais “sofisticadas” de monitoramentos baseados em uso de técnicas

que requerem do analista mais que o nível secundário para processos aonde o histórico de análises químicas não vai além da comparação visual de espectros de infravermelho para controle de qualidade entre solventes ou mesmo de uma curva de regressão linear simples para calibração de um espectrômetro.

6.2 – Análises dos Resultados Experimentais

6.2.1 – Validação estatística dos resultados

Os resultados obtidos finais encontram-se representados através de seus valores médios a partir das tabelas 5-b e 5-c e são mais bem visualizados através da figura 47-a, um gráfico de interações entre curvas de impedância por tipos de tratamento de superfície aplicado. O gráfico 47-f é um gráfico de médias da variável de resposta (impedância, $\Omega \cdot \text{cm}^2$) resultante de uma análise de variância sobre uma variável de controle (frequência, Hz). As tabelas 6-a a 6-e resultam de análises descritivas estatísticas básicas feitas juntamente com as análises gráficas para melhor fundamentar as análises sobre os resultados e sua validade e robustez da análise de variância ante as violações citadas anteriormente. Recentes trabalhos de Piater e Cohen (67) sobre a comparação de curvas de aprendizado com o uso de uma estratégia baseada na análise de variância demonstram que é possível compararem-se curvas de desempenho através desta técnica e são os exemplos mais recentes do uso da análise de variância para fins de comparação entre curvas de desempenho entre dois tratamentos distintos, desde que tomados os cuidados descritos em 5.2 em sua aplicação.

Inicialmente, tentou-se minimizar os “ruídos” que impedem o uso da análise de variância como ferramenta para sustentar as considerações que se seguem ao longo deste trabalho. A análise sobre os resultados da tabela 6-a para a utilização dos 6405 dados coletados demonstra que a diferença detectada entre amostras pode ser responsável por dispersões nos resultados que põe questionamentos sobre a viabilidade do uso da análise de variância como ferramenta estatística. Após análise minuciosa sobre todas as amostras, percebeu-se que sempre um de cada três CDP’s representativos de cada tratamento divergia significativamente dos outros dois, indicando que um dos CDP’s de cada tratamento poderia provir de um lote de matéria-prima distinta dos outros dois. Para não se perder o balanceamento do experimento, optou-se por trabalhar com dois CDP’s por tratamento e cinco repetições por CDP, mantendo-se também o caráter “saturado” do experimento.

O resultado aparece na tabela 6-b (já com 4270 dados coletados). Embora a diferença entre as duas amostras remanescentes seja estatisticamente significativa, ela não é expressiva frente aos efeitos das variáveis-fatores do experimento além de ter-se reduzido em mais de cinquenta por cento com relação à tabela anterior (soma de quadrados para amostras na primeira igual a **81,5924** e, na segunda, igual a **29,1289**). Note que, através da diminuição do nível de significância para a repetitividade das medições, a sensibilidade da técnica aumentou também.

As tabelas 6-d e 6-e indicam violações aos princípios da normalidade dos dados, principalmente em decorrência dos valores de curtose. Estes últimos ocorrem em função da quantidade expressiva de “outliers” facilmente observadas nos gráficos de probabilidade normal (figura 47-c), dispersão dos resíduos com os valores médios de frequência logarítmica ou do tipo “Box & Whisker” (figuras 47-c e 47-d). Como era de se esperar, as maiores faixas

de variação nos resíduos ocorrem nas regiões de baixa frequência de corrente alternada, indicando que a hipótese de homogeneidade foi violada.

Do ponto de vista dos Tratamentos de Superfície, os resultados provenientes dos casos em que o tratamento está completo (acabamento final com tinta poliuretana), além dos elevados valores de impedância há também as maiores dispersões nos resultados. Ainda assim, a amostragem foi grande o suficiente para que os cálculos dos intervalos de confiança compensassem a dispersão estabelecendo uma concentração mais provável de 95% dos resultados em uma faixa de $\pm 0,4$ unidades logarítmicas decimais em torno da sua média ou medianas (figuras 47-c e 47-d). A exceção desses casos, seja pela análise de médias, seja pela de medianas (mais robusta frente a presença de “outliers”), a violação da hipótese de homogeneidade das variâncias por grupo de dados (homocedasticidade) parece ter sido efetivamente controlada com o delineamento proposto e a acurácia da técnica de EIS.

Conforme Neter et al (64) e Lindman (49), o teste “F” que caracteriza a análise de variância (calculado a partir da razão entre χ^2 – “qui” quadrados” ou de estatísticas robustas que a representam, e.g., razão entre quadrados médios) é robusto frente estas violações desde que alguns cuidados dentro do delineamento proposto sejam tomados. Basicamente, neste trabalho há três fatores recomendados pela literatura que foram relevantes para a robustez as análises aplicadas: experimentos completos (saturados) e balanceados, amostragem grande e homogeneidade de tamanho de amostras por célula no delineamento.

Relativamente ao tamanho da amostragem, basta selecionarmos o intervalo de variação de frequência de varredura para termos todo o espectro de variação de impedância de célula em função da frequência de corrente alternada para uma dada circunstância de forma simples e rápida (uma vez estabilizada a célula de impedância, não leva mais que

alguns minutos para levantar-se uma curva de frequência versus impedância). Como foram levantadas cinco (5) curvas para cada CDP para analisar a repetitividade da medição, cada célula contém cinco leituras de variáveis-resposta derivadas de cinco curvas de impedância por condição experimental. Além da notória acurácia da técnica, a representação da curva média de cada CDP foi bastante precisa (os quadrados médios nas tabelas 5a e 5c são negligíveis frente aos demais). Para a correção de problemas com a normalidade dos dados, o recurso de utilizar transformações matemáticas também é uma recomendação comum. Contudo, além de a análise de variância ser robusta para estas violações, as transformações logarítmicas sempre foram aplicadas nos estudos em EIS por razões práticas e até históricas. Neste trabalho nenhum outro tipo de transformação fosse dos dados de frequência, fossem dos de impedância, geraram distribuições com estatísticas descritivas mais robustas que as geradas pelas transformações logarítmicas.

Tendo em vista para melhor aproveitamento de todo o seu potencial e a facilidade no uso da EIS por um técnico de linha que realizará controles diários de processo sobre dados de produção, a escolha pelo Diagrama de Bode (figura 47-a) como ferramenta de uso mais freqüente queda quase por imediato, visto que os outros tipos de gráficos (ângulo de fase vs frequência e Nyquist) requerem um profissional com maior qualificação (usualmente um Químico, Engenheiro Químico ou de Materiais). O uso dos gráficos com resposta em ângulos de fase (figura 47-b) envolve interpretação de aspectos mais complexos como os tipos distintos de impedância (resistiva e capacitiva, por exemplo) e cuja interpretação vai além da formação normal de um técnico de linha, requerendo um profissional com maior qualificação (usualmente um Químico, Engenheiro Químico ou de Materiais).

Na definição de quais efeitos seriam realmente expressivos, comparando-se as somas de quadrados médios entre si na tabela 5-c (cujos resultados de impedância de célula e ângulos de fase correspondentes encontram-se resumidos a seus valores médios nas tabelas 5-b e 5-c), percebe-se que é possível desprezar os efeitos das amostras, das repetições e da maioria das interações, compondo-as facilmente e sem perda de confiabilidade na análise.

A rigor, pode-se até desprezar os efeitos da interação mais expressiva (tratamento de superfície versus frequência) para influenciar na impedância de célula. Além da soma de quadrados médios para a interação mais expressiva ser cerca de cinco por cento da soma de quadrados da segunda variável mais expressiva (frequência) e cerca de apenas dois por cento da mais expressiva (tratamento de superfície), em uma análise convencional sobre interações, verifica-se que todas as curvas têm aproximadamente a mesma tendência ante as variações de frequência. Mas a bem da interpretação dos resultados a partir de ambas as análises (gráficas e numérico-quantitativas) e da disponibilidade de uso de um software estatístico poderoso e versátil, manteve-se o estudo dos resultados fundamentados nos resultados das tabelas 5-b e 5-c e sobre os gráficos e tabelas delas derivados.

Por fim, tendo em vista o setor aeroespacial e tirando proveito do resultado das otimizações conquistadas, nada melhor que demonstrar quantitativamente o conhecimento prático sobre a “hierarquia” e eficácia do poder de proteção de diferentes tratamentos de superfície convencionais a partir de um substrato não tratado (“bare”) até o nível de proteção mais elevado em uma comparação entre várias alternativas (figura 47-f).

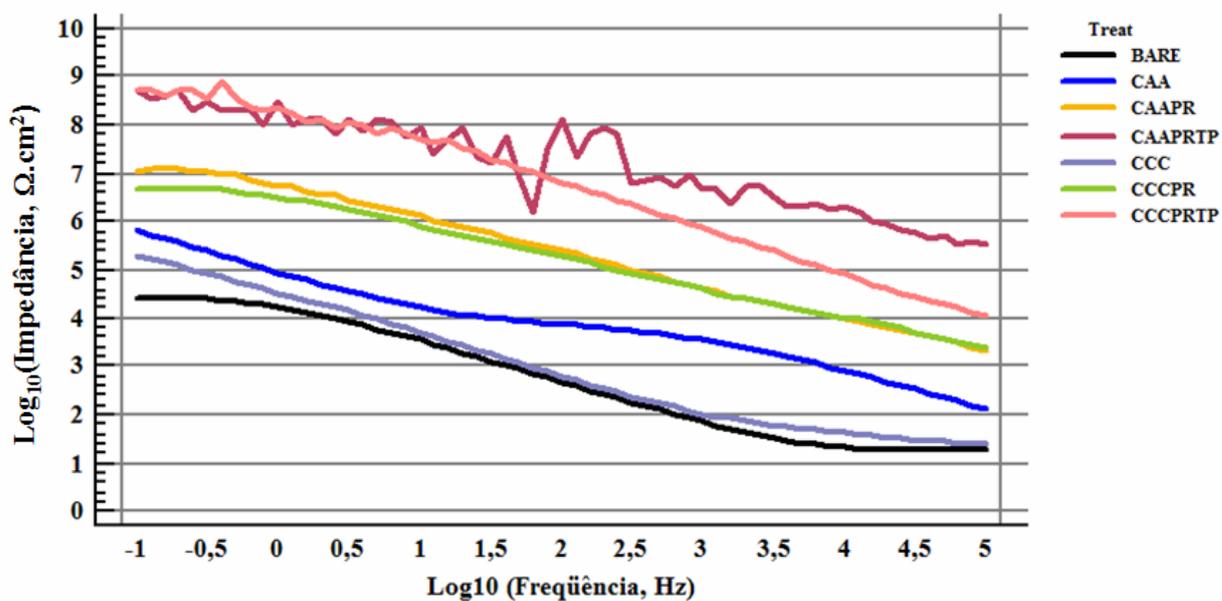


Figura 47-a – Gráficos de Bode para Tratamentos vs Freqüência (Hz).

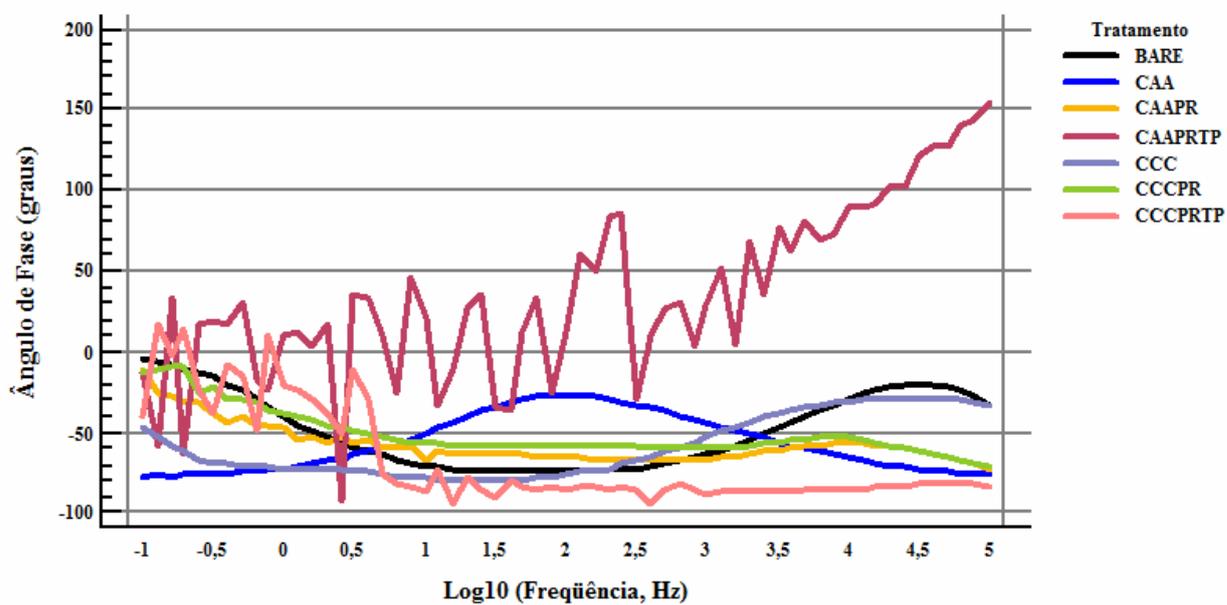


Figura 47-b - Gráficos de Ângulo de Fase (graus decimais) vs Freqüência (Hz).

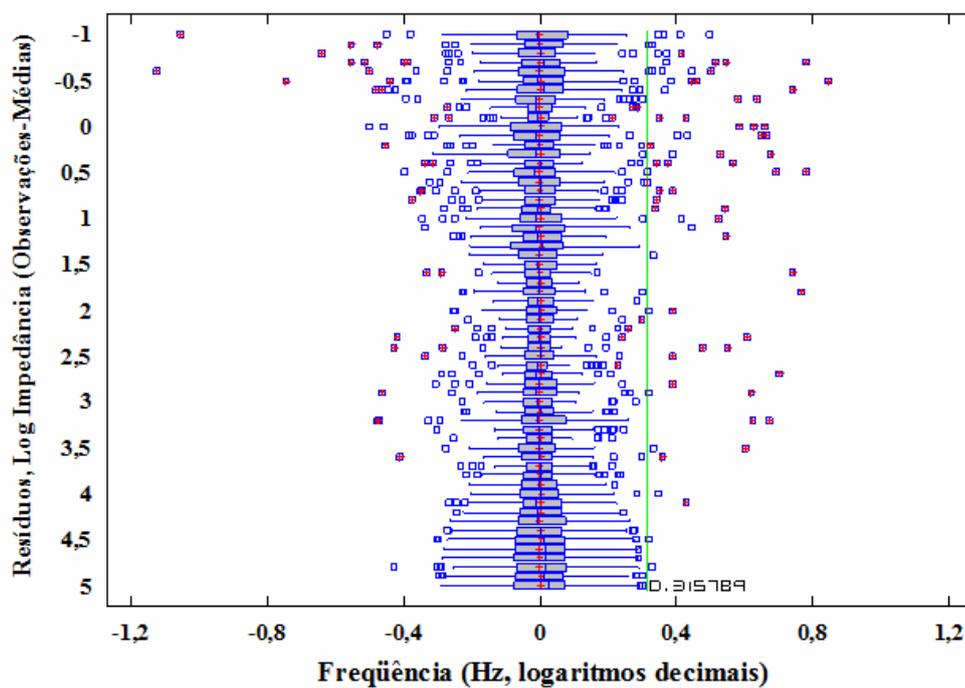


Figura 47-c – Gráfico de Box e Whisker: Resíduos de $\text{Log}_{10}(\text{Impedância}, \Omega.\text{cm}^2)$ vs Frequência.

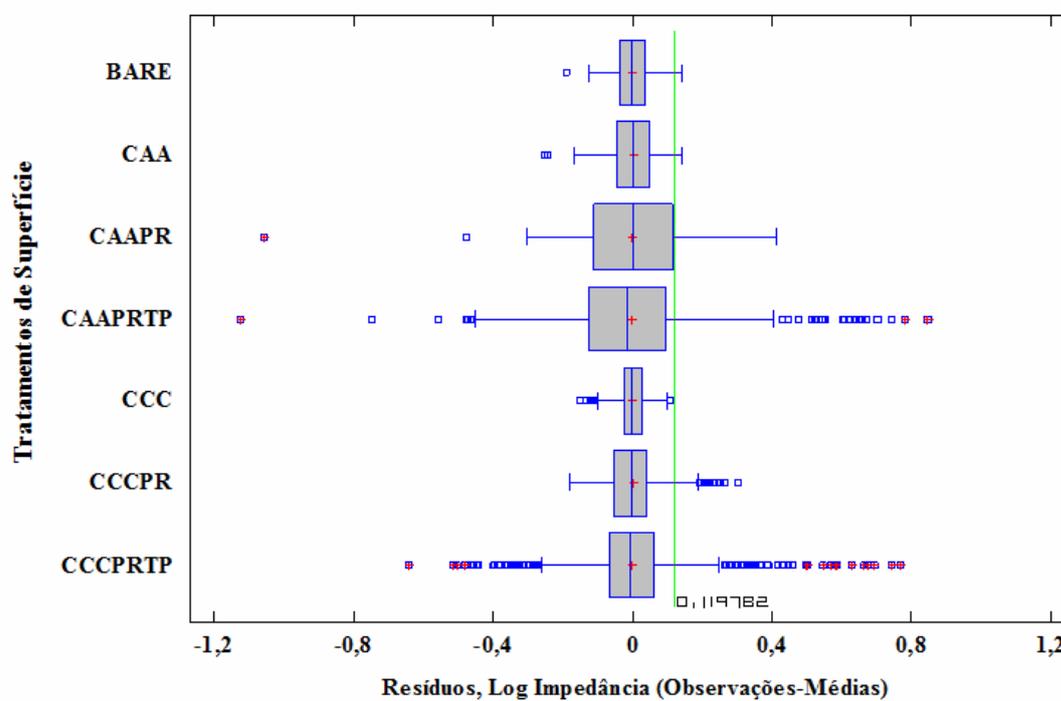


Figura 47-d - Gráfico de Box e Whisker: Resíduos de $\text{Log}_{10}(\text{Impedância}, \Omega.\text{cm}^2)$ vs Tratamentos de Superfície.

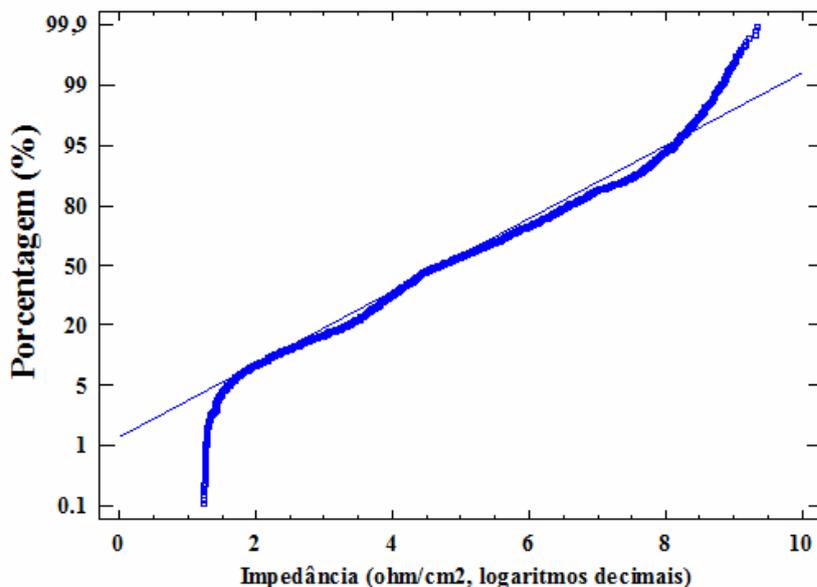


Figura 47-e – Gráfico de Probabilidade Normal (Quantis) – Teste de Normalidade.

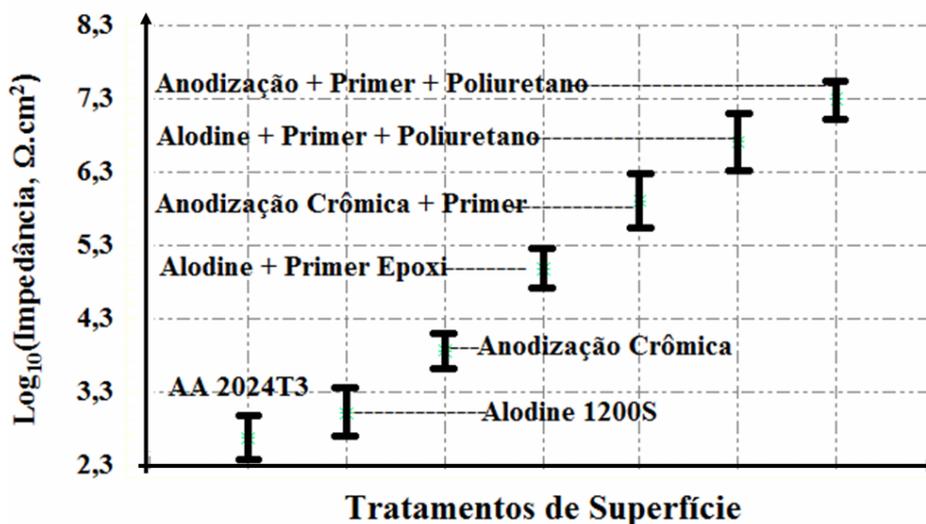


Figura 47-f – Gráfico de Intervalos de Confiança (médias) de 95% - Impedância, Ω.cm².

Figuras 47: a) Curvas logarítmicas de Impedância versus Frequência para diferentes tratamentos superficiais (dados das tabelas 4a e 4b); b). Impedâncias Totais sobre Tratamentos de Superfície – Intervalos de Confiança de 95%, descontados erros entre amostras e repetibilidade para medições sobre um mesmo CDP; c) Gráfico Box-Plot para Resíduos (Impedância) VS frequência (Hz); d) Gráfico Box-Plot para Resíduos (Tratamentos de Superfície) vs frequência (Hz); e) Gráfico de Probabilidade Normal: a distribuição de quantis dos dados coletados são comparados aos de uma distribuição normal; em caso de coincidência, admite-se a hipótese de normalidade para os primeiros; f) Gráficos de Impedâncias médias por tratamento (Intervalos de Confiança de 95%) mostram resultados compatíveis com os esperados na prática e já evidenciados em 47-a.

A interpretação científica para os resultados obtidos nas próximas seções demonstrará que o delineamento de experimento proposto e os resultados dele auferidos corroboraram para concluir que a abordagem utilizada, além de estatisticamente robusta, convergiu para resultados suportados pelos inúmeros trabalhos na literatura sobre os temas aqui versados.

6.2.2 – Comparação entre Tratamentos de Superfície.

A primeira decisão de caráter prático advém da percepção quanto a qual dos recursos gráficos usualmente empregados para análise de Impedância poderiam ser aplicados. Salvo indicação em contrário, a maior parte deste trabalho concentrar-se-á no uso pleno dos Diagramas de Bode como instrumento de trabalho do analista ou técnico de laboratório responsável pelo Controle de Qualidade nas linhas de tratamento de superfície.

Felizmente, os cuidados tomados no delineamento proposto corroboraram para que os resultados aqui discutidos sejam verossímeis com a teoria já estabelecida na literatura técnica aplicável para os fenômenos aqui analisados. Embora aparentemente simples, os gráficos das figuras 47-a e 47-f revelam uma grande quantidade de considerações de caráter prático e que explicam em muito a razão de alguns tratamentos levarem à práticas de manufatura cujas origens ou fundamentos que as mantêm são desconhecidas em geral dentro do sistema produtivo dada a dinâmica de trabalhos internos. Por exemplo, os resultados em 47-a e 47-f mostram que os revestimentos com alta impedância (CCCP RTP e CAAP RTP) destacam-se significativamente dos demais tratamentos. As argumentações anteriores

também deixam claro que estes merecem tratamento de dados também à parte dos demais, visto que a dispersão em seus resultados é maior.

A primeira das vantagens manifestas e auferidas do emprego de análises que resultam em resultados espectrais é a sua capacidade de diferenciar processos que têm em sua origem fatores influentes que os distinguem um do outro (neste trabalho, os de tratamento de superfície são os mais importantes). Se considerarmos os casos extremos de disputas comerciais ou mesmo processos de investigação quando do caso de sinistros que resultem em processos de responsabilidade civil, eis aí uma técnica objetiva impassível de manipulação. Como em toda técnica espectral (a exemplo das análises modernas de DNA, cromatografia e espectros de infravermelho), cada tratamento deixa sua marca indelével em um gráfico de impedância.

A partir de uma abordagem puramente gráfica sobre os resultados expressos através dos gráficos nas figuras 47-a e 47-f, os profissionais familiarizados com os tratamentos de proteção anticorrosiva no setor aeroespacial percebem a verossimilhança notável dos resultados experimentais com aqueles esperados na prática. Mesmo no caso de dúvidas para aqueles em que a proximidade dos resultados parece ser maior (e.g., CDP em estado “bare” e outro protegido somente com Alodine), é possível resolver o problema escolhendo uma frequência de referência para estabelecermos a comparação e extrairmos a dúvida. No caso, a tabela 6-c oferece resultados compatíveis com aqueles que seriam obtidos se houvessemos apenas operado à frequência absoluta de 1 kHz (conforme ASTM B 457, 6) e aí, desde que sob condições de consenso, as dúvidas quanto às comparações poderiam ser resolvidas mesmo para os casos mais críticos.

Outro interesse prático para o dia a dia do fabricante reside na capacidade de diagnosticar objetivamente a identificação de um lote proveniente de um processo “bom” ou conforme de outro “ruim” ou não conforme, desaparecendo a figura predominante do “bom senso” que por vezes norteiam tomadas de decisões críticas sobre tais processos. Estabelecer tal tipo de distinção pode ser a diferença entre uma simples confusão ou de um prejuízo de milhares de dólares por aprovarem-se lotes julgados erroneamente.

Como um exemplo disso, no presente trabalho foi possível identificar em tempo duas amostras com tratamentos de superfície diferentes não passíveis de serem diferenciadas visualmente por estarem pintadas com primer epóxi, impedindo-nos de examinar o substrato inferior quanto aos tratamentos de superfície que teriam sido aplicados. A percepção adveio durante a análise de sanidade dos dados, onde a comparação das análises individuais dentro de cada triplicata e para cada tratamento revelou que o potencial de corrosão atingido pelo CDP tratado com Alodine necessariamente teria de ser próximo ao do metal base (figura 48-b) e não positivo como o que aparece na figura 48-a.

Neste exemplo, em condições normais, somente através de ensaios destrutivos (como o de seccionamento do material a ser examinado). Com a aplicação da técnica de impedância aplicada tal como aqui descrita, a destruição de CDP's faz-se desnecessária e é possível guardá-lo e refazer-se o teste em caso de questionamentos da parte de clientes *a posteriori*, trazendo à tona outra importante característica da técnica e que vem atraindo a atenção do meio industrial: além de precisa é **não destrutiva**. Na ausência deste recurso, a única forma de identificação seria seccionando e realizando posterior análise com microscópio óptico de alto poder de resolução e, neste caso, nem sempre é possível recuperar o CDP.

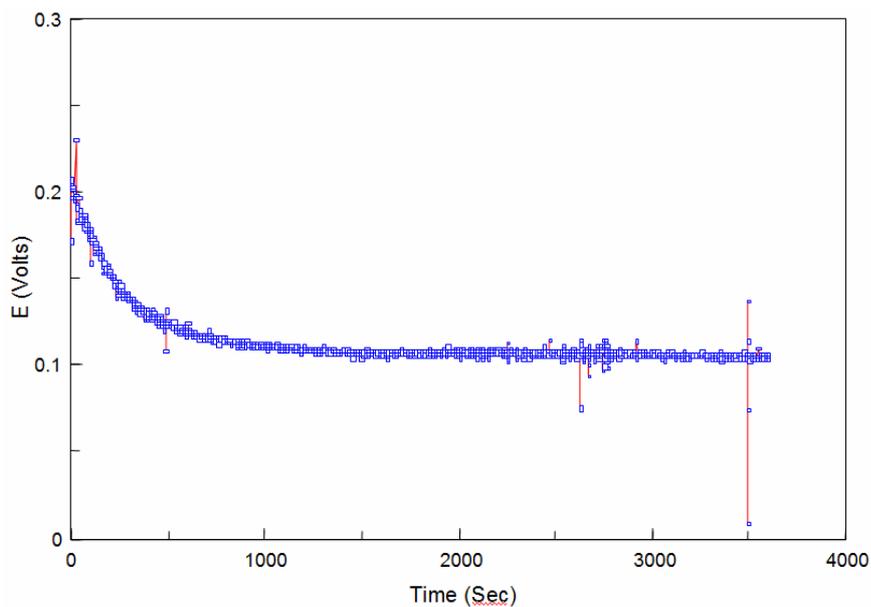


Figura 48-a

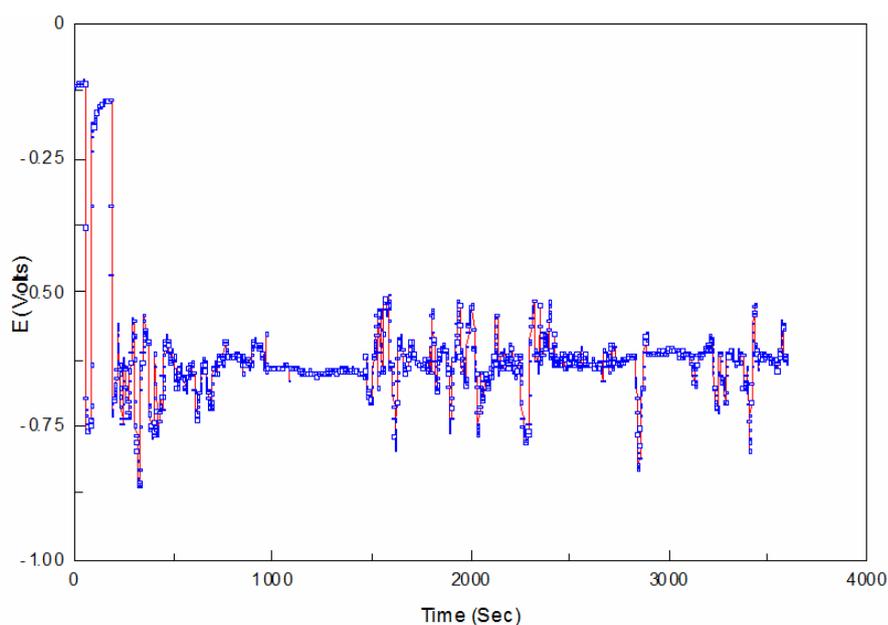


Figura 48-b

Figura 48: a) Curva de Potencial de Corrosão (Circuito Aberto) para CDP identificado como TR001CCCPR13, presumivelmente tratado superficialmente com Alodine 1200S revestido com primer epóxi aeroespacial. Seu comportamento divergia de todos os outros similares (o comportamento real era o esperado na figura 43-b), demonstrando-se ser na verdade tratado com anodização crômica e primer aeroespacial; b) Curva de Potencial de Corrosão (Circuito Aberto) para CDP identificado como TR001CAAPR33, presumivelmente tratado com anodização crômica e primer aeroespacial. Seu comportamento divergia de todos os outros similares (o comportamento real esperado era algo próximo do da figura 43-a ou 52). Viu-se tratar-se, na verdade, de tratamento superficial com Alodine 1200S revestido com primer epóxi aeroespacial.

Em linhas gerais, quando comparados entre si, os resultados destes ensaios convergem para o que é esperado pelo senso comum, isto é, os resultados obtidos com peças anodizadas conduzirão sempre às maiores impedâncias, mantidos constantes os demais tratamentos. Também é notório que as ordens de grandeza dos valores para peças pintadas são expressivamente maior que os obtidos para peças com somente os tratamentos de superfície aqui utilizados.

Enfim, as peças pintadas com primer epóxi são inferiores em resistência às peças correspondentes pintadas com primer e top coat (também chamada de pintura de acabamento) de poliuretano. Para extrairmos informações relevantes à tomada de decisões, os gráficos de potenciais de corrosão com o tempo (curvas de potencial em circuito aberto) tornam-se um valioso instrumento quando combinados com os gráficos de impedância. Os exemplos a seguir são elucidativos disso.

Nos próximos parágrafos, serão apresentadas correlações de outros fatos reais com os resultados destes ensaios e como eles podem vir a ser de grande valia para a sustentação de decisões objetivas a cerca de aspectos conflitantes que estejam presentes nas etapas decisórias de qualquer tipo de ação a ser tomada, seja corretiva, seja preventiva ou, simplesmente, de melhorias ou redução de custos.

6.2.3 – Aplicações da EIS: Estudo de Casos.

Não é possível cobrir todos os casos de aplicação possíveis neste trabalho sem pagar-se o preço pelo imenso número de informações e ensaios que seriam necessários para cobrir todos os casos já estudados na literatura sobre proteção anticorrosiva por métodos inorgânicos.

Serão estudados apenas alguns casos que se concentrarão nos tratamentos de superfície baseados na aplicação de Alodine 1200S™ e anodização crômica como base para proteção anticorrosiva e para ancoragem de revestimentos orgânicos. Esta escolha também leva em consideração a apreciação da análise estatística feita na seção 6.2.2, além da grande quantidade de estudos realizados nos últimos 10 anos a cerca de conversões químicas que são de grande valia para auxiliar na explicação dos fenômenos estudados adiante.

6.2.3.1 – Metalização e Prevenção de Desastres por Descargas Eletrostáticas.

Comparando-se as curvas de impedância vs frequência do CDP sem tratamento e do CDP tratado apenas com Conversão Química (47-a e 47-s), a transformação logarítmica as torna significativamente próximas. No entanto, as tabelas 5-b e 5-c demonstra que, em média, a razão entre as impedâncias do CDP tratado com Alodine 1200S e o sem tratamento (Z_{CCC}/Z_{Bare}) é da ordem de $1,90 \pm 0,1$ a partir de frequências de fase de 1Hz em diante, sendo maior para inferiores. Esta pequena diferença é esperada tanto do ponto de vista físico quanto

de outras observações já referenciadas na literatura técnica. É esta característica que o faz o tratamento de conversão ser aplicado também para processos de metalização elétrica (“electrical bonding”) em aeronaves, para assegurar a integridade destas simultaneamente por preservar a condutividade elétrica em uniões ou junções necessárias para permitir o fluxo de descargas elétricas ao longo de sua extensão e por fornecer a devida e necessária proteção anticorrosiva provida às superfícies em contato. Nas terminologias relativas à proteção dos Sistemas Aviônicos de Aeronaves (responsáveis pela parte eletrônica da aeronave, tais como sinais de comunicação em geral, sistemas de direcionamento e processamento de digitais e computadorizados etc.), “metalizar” uma superfície significa prover-lhe condições para manter a continuidade de um fluxo de corrente elétrica com a menor resistência possível (tão baixas quanto 10 mΩ) ou com a maior condutividade elétrica possível.

Assim, os processos de Metalização constituem um dos requisitos mais rigorosos de homologação de empresas e aeronaves em todo o mundo (36 37 e 38). A prática de protegerem-se os pontos de Metalização com Conversão Química por Cromação é assegurada pela MIL-C-5541 (54) em seu requisito 3.8, identificando seu uso para este propósito como Conversão Química Classe 3. As discutidas até aqui são caracterizadas como Classe 1. As principais diferenças entre ambas são a cor e a espessura da camada (Classe 3 é incolor e menos espessa) e, conseqüentemente, a resistência que elas conferem. Classe 1 é desejável quando se deseja maior enfoque sobre a resistência à corrosão e a Classe 3, apenas o suficiente para a proteção de contatos elétricos. Tal como a MIL-A-8625 (53), a MIL-C-5541 é uma norma de referência internacional e é exigida até mesmo na construção estação espacial e veículos aeroespaciais (44, 60, 62 e 74).

Estima-se que aproximadamente 90 por cento das descargas do relâmpago em aviões são iniciadas pelos próprios aviões (83). A iniciação envolve aparentemente um raio líder bidirecional cujas polaridades positivas e negativas desenvolvem nos extremos longitudinais (direção de vôo) do avião. As correntes e os campos típicos associados com os flashes são razoavelmente bem estabelecidos, iniciados pelo avião a cerca de 60 quilômetros de altura no verão, abaixo ou na parte mais inferior do centro principal de carga negativa da nuvem, ao menos para o estágio da iniciação do relâmpago observado em alguns casos registrados para aeronaves da figura 48-a. Estudos de relâmpagos em posições relativamente elevadas nas nuvens, perto de 10 quilômetros de altitude e a uma temperatura de 40°C (aparentemente acima do centro principal da carga negativa), são disponíveis para estudos com caças F-100F e F-106B, embora muito menos documentados que nos casos de alturas mais baixas.

Aproximadamente 10 por cento dos relâmpagos em aeronaves envolvem sua intervenção com um flash iniciado independentemente em qualquer lugar da nuvem (inferências provindas de estudos sobre os efeitos sobre aeronaves CV-580, figura 48b e o C-160, figura 48c). O avião pode vir a tornar-se parte do trajeto do relâmpago das descargas da nuvem ou da terra (Figura 48-a), sendo a probabilidade do último maior a altitudes de vôo mais baixas, embora não haja estatísticas confiáveis, apenas algumas observações. Os danos causados por raios em aeronaves são geralmente mínimos, mas podem vir a serem catastróficos dependendo de circunstâncias particulares. Para que esse fluxo intenso de corrente atravesse a aeronave com a menor resistência possível, o avião é projetado de forma a posicionar vários pontos estratégicos de metalização ao longo de sua extensão (figura 49), de modo a criar um caminho preferencial para este fluxo intenso em caso de condições atmosféricas favoráveis à manifestação de relâmpagos (figuras 50-a e 50-b).

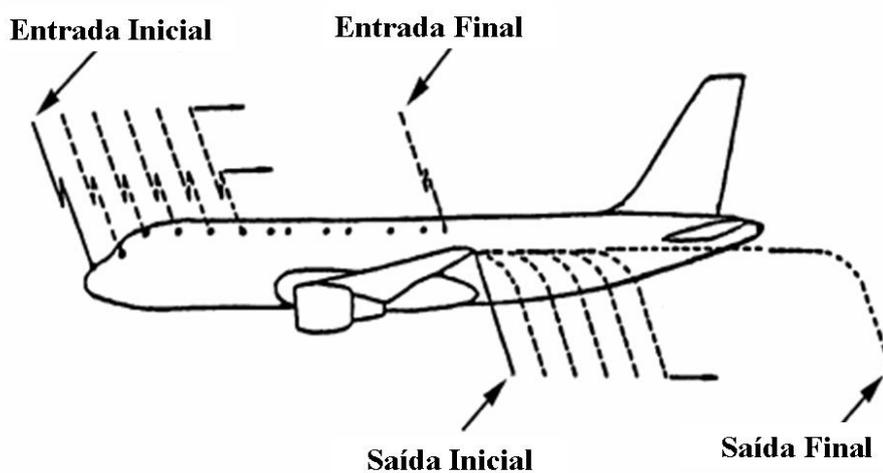


Figura 48-a



48-b



48-c



48-d



48-e

Figura 48: a) Caminho natural das correntes que desenvolvem-se a partir de um relâmpago ao longo da estrutura de uma aeronave (SAE ARP 5414-A, 74); b) Convair CV-580; c) C-160 Transall Cargo Aircraft; d) North American F-100 Super Sabre; e) Convair F-106B (83).

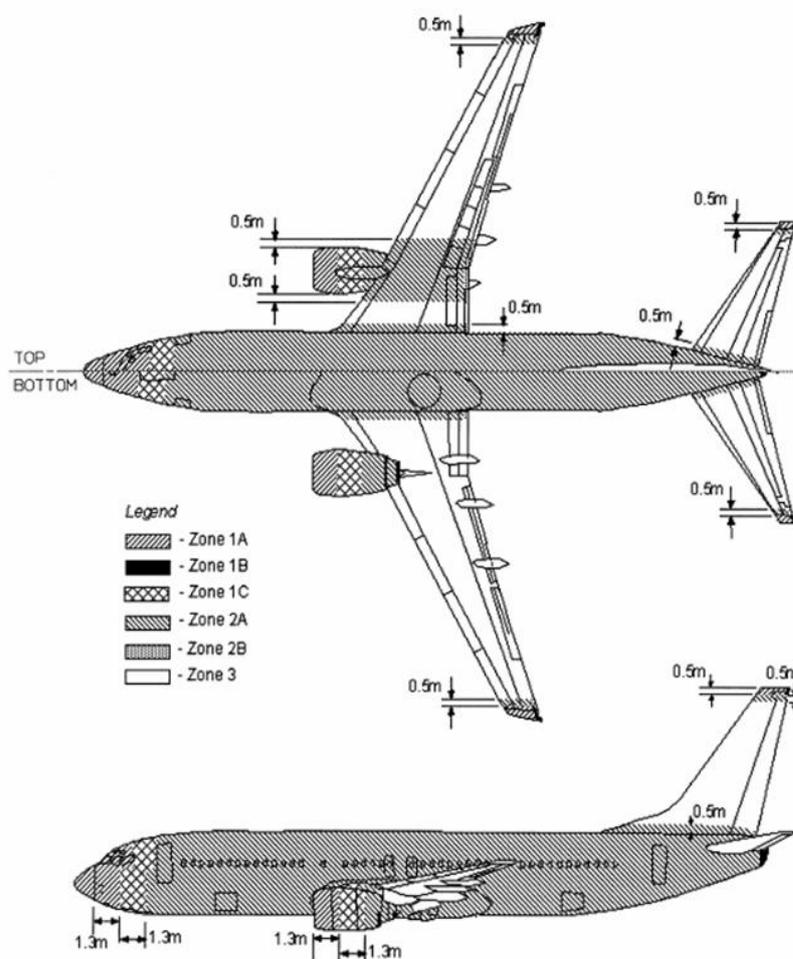
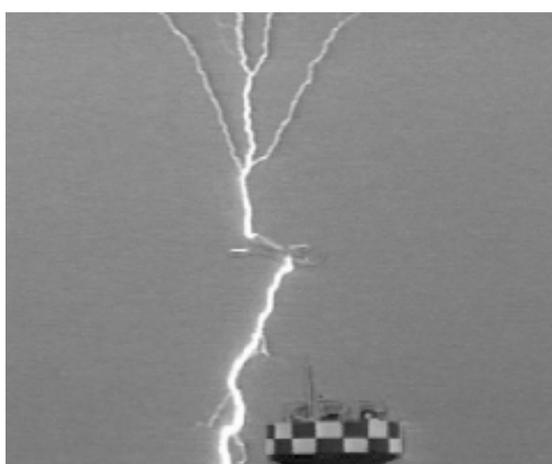


Figura 49 – Zonas de Descarga de Raios para fundamentar zonas de Metalização recomendáveis em Projeto (SAE ARP 5414-A).



50-a



50-b

Figura 50: a) Foto de relâmpago em um avião na decolagem da base de força aérea de Kamatzu, costa do mar de Japão, durante o inverno; b) Foto de relâmpago em um avião após a decolagem do aeroporto internacional do San Francisco (83).

Como mostrado a partir da comparação dos gráficos de Bode dos CDP's "Bare" e os tratados com Alodine 1200S™ na figura 43 e da comparação das resistências médias na figura 47, a camada de conversão química resultante não oferece resistência significativa à passagem de corrente. Mas sua outra vantagem pode ser detectada quando se comparam as suas curva de potencial aberto vs tempo (figuras 51 e 52) para os CDP's sem tratamento ("Bare") e com Alodine 1200S™ (cód. "CCC"). No gráfico da figura 51, o CDP não tratado com Alodine 1200S™ tem o seu potencial de corrosão decrescendo com o tempo, sugerindo que o filme de passivação natural não consegue resistir à ação dos íons cloreto da solução e indicando que o CDP sem tratamento sofrerá um processo de degradação contínuo. Já o CDP tratado com Alodine 1200S™ (figura 52) apresenta tendência a se estabilizar em uma faixa constante de valores após 2000 segundos.

Assim, a capacidade do substrato protegido com Alodine 1200S™ preservar a estabilidade da superfície frente ao meio garante que, em caso de manifestação de relâmpagos, os pontos assim protegidos não deverão alterar características de projeto durante boa parte da vida útil da aeronave, protegendo os sistemas aviônicos contra riscos de falha em plena operação. A razão desta estabilidade está intimamente ligada à capacidade de auto-cicatrização relatada no item 2.4. Atualmente, a aplicação de Alodine 1200S™ Classe 3 também pode ser realizada através de dispositivos práticos como o da figura 53 (utilizado predominantemente para pequenos reparos superficiais), minimizando riscos ocupacionais ao usuário por exposição ao contato com cromatos.

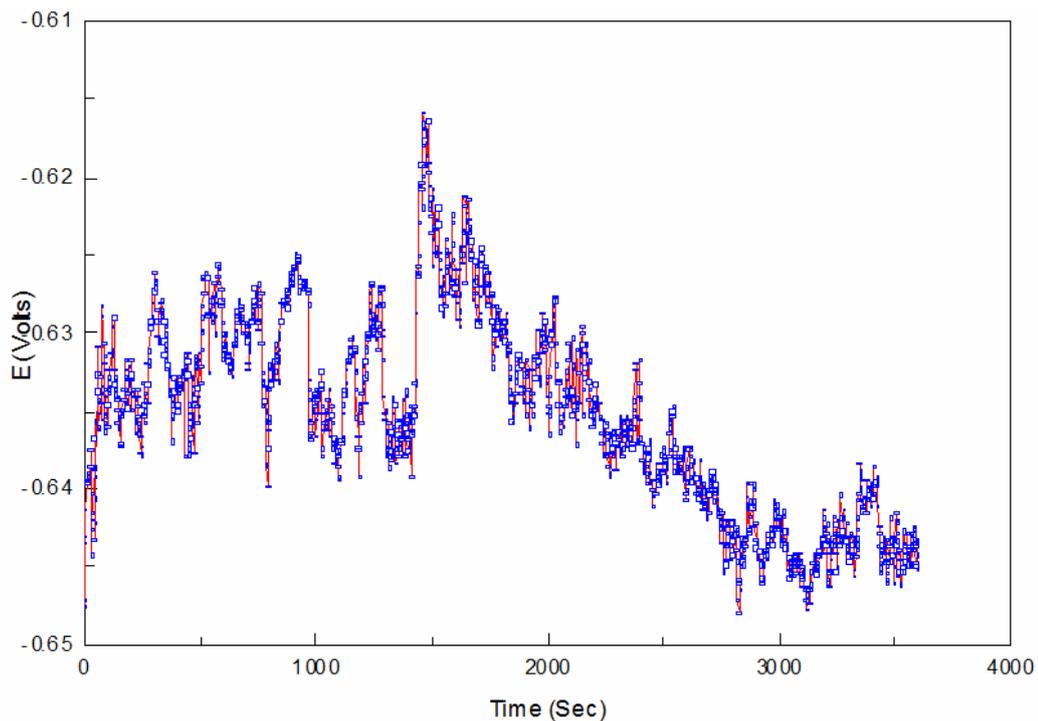


Figura 51 – Curva de potencial de corrosão (circuito aberto) vs tempo para CDP “Bare”.

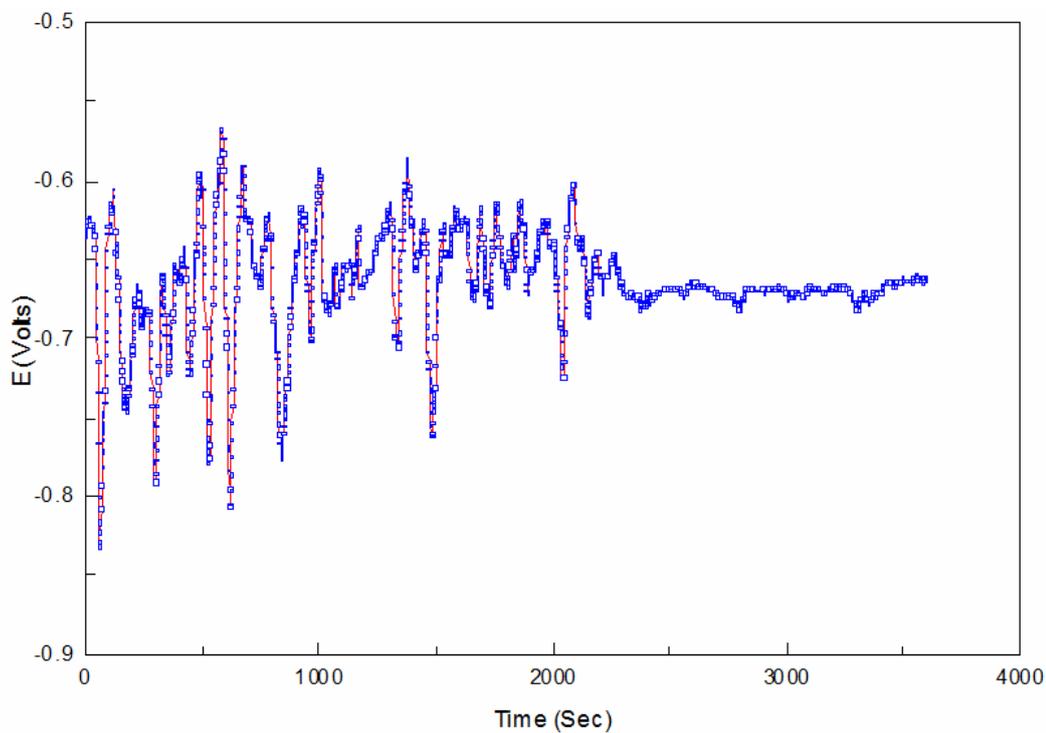


Figura 52 - Curva de potencial de corrosão (circuito aberto) vs tempo para CDP tratado com Alodine 1200S™.



Figura 53 – “Touch-N-Prep Alodine 1132™”, Henkel Surface Technologies: (a) Aplicador em forma de caneta; (b) Operador executando retrabalho de superfície danificada de pequena extensão (79).

6.2.3.2 – Aeronaves pintadas somente com primer e riscos implicados.

Uma prática comum observada em várias operadoras quando da re-pintura de manutenção de aeronaves consiste em deixá-las expostas ao meio ambiente e suas intempéries somente com pintura em primer (em geral, tinta epóxi anticorrosiva, bi-componente e para aplicação externa específica em aeronaves) até que a pintura de acabamento (em geral, tinta poliuretana, anticorrosiva, bi-componente, resistente às radiações ultravioletas e reagentes químicos agressivos – e.g.: ésteres fosfóricos de fluidos dos sistemas hidráulicos) seja realizada. Isso ocorre usualmente por questões logísticas, visto que este serviço é realizado normalmente em situações onde mais de uma aeronave podem fazer parte da programação de operação de uma cabine de pintura, por sinal, cujas dimensões e custos de operação justificam tal estratégia. Dos resultados auferidos nos testes deste trabalho, esta prática não é recomendável. Como dito anteriormente, o primer é pouco resistente à penetração da água ou umidade, sendo tal característica necessária para que a difusão da camada superior de outro revestimento orgânico se dê com maior facilidade. Esta “deficiência” torna o trabalho de pintura susceptível a posteriores problemas de delaminação ou “descascamento”. O risco

maior, no entanto, encontra-se na possibilidade de haver resíduos do processo de preparação (limpeza) do substrato que não foram adequadamente removidos.

No passado, o uso de wash primers (tintas base de caráter ácido que promoviam simultaneamente ataque químico do substrato e adesão química da tinta) era responsável pelo aparecimento de pontos de corrosão filiforme, problema este só superado a partir de meados da metade do século passado com o uso dos primers baseados em resinas epóxi que assim se mantêm até hoje. Este último, porém, adere-se ao substrato de forma descrita no item 2.2. Na maioria dos casos, as superfícies externas das aeronaves são pintadas diretamente sobre o substrato, contando apenas com um processo de limpeza química que antecede a aplicação conforme as etapas básicas estudadas no item 2.4. Mas não há nenhum tratamento de superfície adicional, de sorte que a curva do potencial de circuito aberto de um substrato livre de tratamento é semelhante à observada na figura 54.

Nas figuras 54 e 55, as curvas de potencial em circuito aberto vs tempo para CDP com Alodine e Primer foram levantadas em solução de 3,5% de NaCl e representam resultados obtidos a partir de CDP's sem e com acabamento de tinta poliuretana (esta última complementa a estratégia de proteção em multicamadas híbridas descrita anteriormente). Da figura 54, percebe-se que o potencial de corrosão da peça pintada somente com o primer mantém seu potencial de corrosão em valores positivos (caráter catódico) por menos de 30 minutos quando, repentinamente, cai abruptamente a valores característicos da camada de conversão química (ver figura 54). Esta queda de potencial está relacionada com a penetração da água através do primer atingindo a interface primer/alodine. Por outro lado, a figura 55 indica que após pouco mais de 30 minutos, o potencial do CDP com ambas as camadas de

primer e acabamento (top coat) estabilizou-se, indicando que o processo de pintura atingiu seu intento ao conferir à superfície um caráter catódico (ao contrário do caso anterior).

À semelhança de casos já estudados na literatura com semelhante resultado (84), é altamente recomendável que, caso seja necessário por um avião em “fila de espera” para concluir o trabalho de pintura, recomenda-se que ao menos o mesmo não fique exposto ao ar livre em dias chuvosos, sendo ideal que se evite tal prática, prevenindo-se de futuros problemas de perda de adesão ou de corrosão.

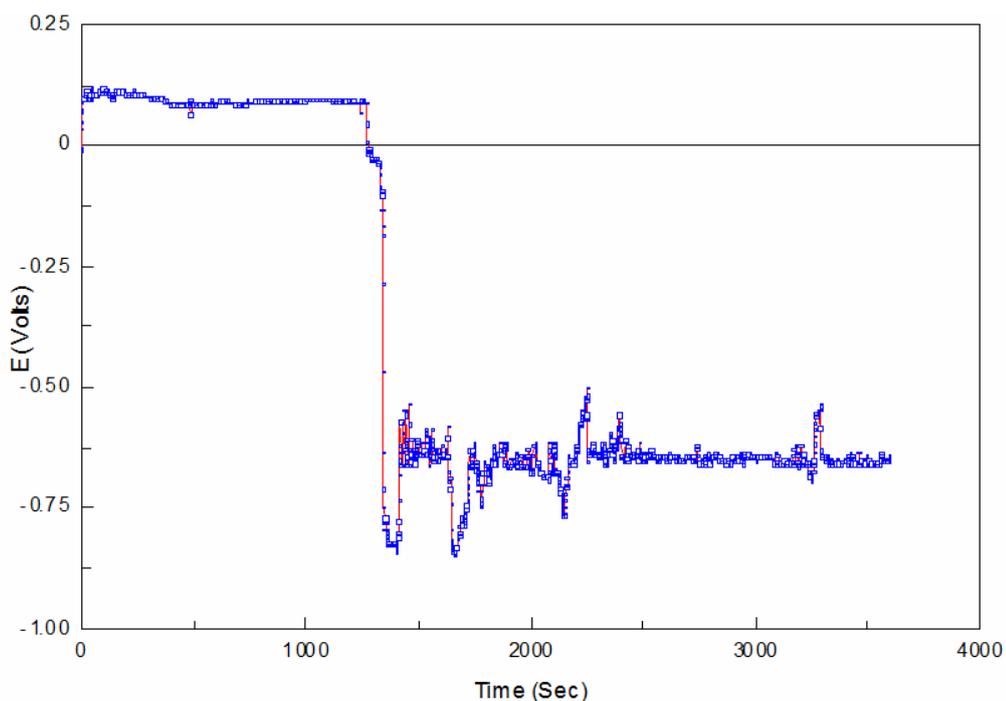


Figura 54 – Curva de Potencial de Corrosão vs tempo (CDP de AA2024-T3, “bare”, tratado com Alodine 1200S™ e revestido com primer epóxi).

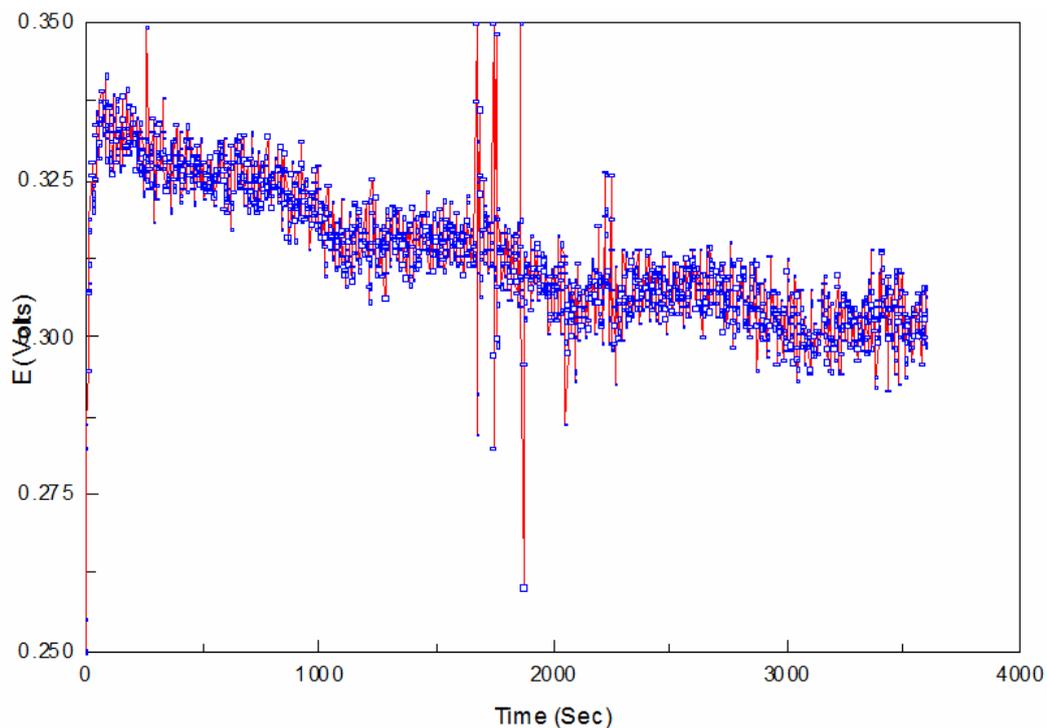


Figura 55 – Curva de Potencial de Corrosão vs tempo (CDP de AA2024-T3 “bare”, anodizado em H_2CrO_4 e revestido com primer epóxi).

6.2.3.3 – Degradações das Camadas de Conversão Química

Para um melhor entendimento dos fenômenos a serem estudados nesta etapa, é necessário um pequeno aprofundamento do mecanismo de proteção ativa dos quais os óxidos de cromo dispõem quando da aplicação de Tratamentos de Superfície baseados em Conversão Química por Cromeação, o mais convencional dos tratamentos ainda aplicado no setor aeroespacial.

6.2.3.3.1 – Análise da resistência à corrosão pelo teste de névoa salina (ASTM B117)

Para compreender a relação entre a medida da resistência de corrosão provida por um tratamento de superfície determinada via EIS e a aquela determinada pelo resultado em exposição à névoa salina, seis triplicatas de CDP's de liga de alumínio 2024-T3 (“bare”) tratados com Alodine 1200S foram submetidos ao teste de névoa salina conforme ASTM B117. Cada triplicata era retirada da câmara gradativamente para a evidência de corrosão após 48, 72, 96 e 120 horas. As amostras foram lavadas com água destilada, secas e guardadas em papel neutro ao abrigo da luz por mais de 30 dias de modo que se assegurasse que todos os CDP's encontrassem-se em um mesmo estágio de maturação ou envelhecimento. Os resultados em gráficos de impedância e ângulo de fase aparecem nas figuras 56-a e 56-b.

Os resultados encontram-se dentro do esperado frente a trabalhos na literatura (15, 18, 19 e 80). À medida a exposição do material à névoa salina procede, há uma perda gradativa do poder de resistência à corrosão conferida pelo tratamento com Alodine 1200STM (observado pela progressiva queda de Impedância na região de baixa frequência) ao mesmo tempo em que perde seu caráter dielétrico (elevação do valor relativo do ângulo de fase). Isto demonstra que, mesmo que um CDP não apresente nenhum resultado que o reprove no teste ao final das 168 horas, isto não significa que mais de cinco (5) pites de corrosão (limite de aprovação por CDP ou quinze em três CDP's, conforme MIL-C-5541, 54) não venham a aparecer 24 horas depois. No entanto, o resultado quantitativo permite que se estabeleçam algumas metodologias que estabeleçam alguma correlação entre os resultados do teste de névoa salina com aqueles correspondentes obtidos com técnicas eletroquímicas.

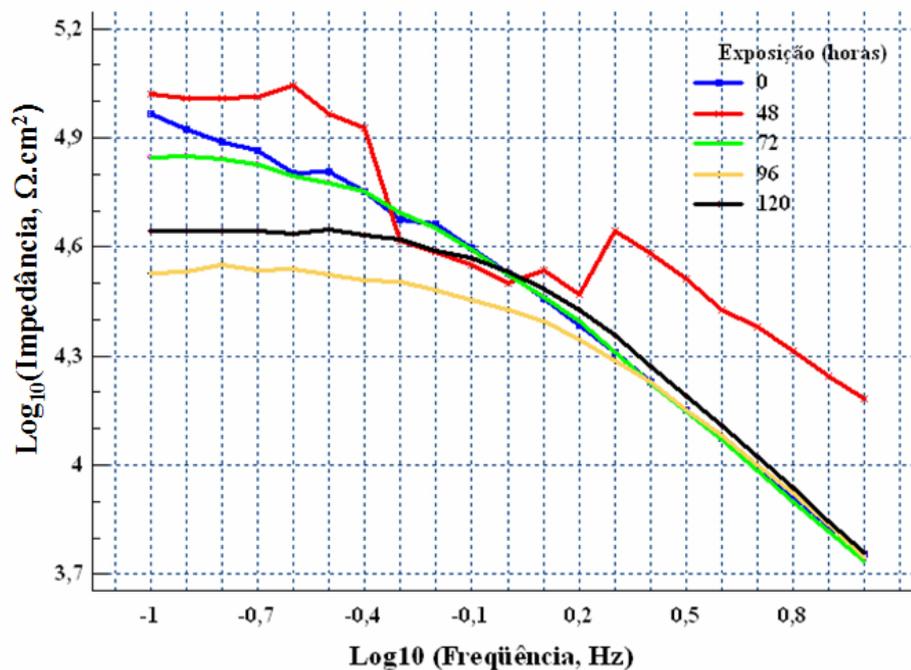


Figura 56-a – Gráfico de Bode para ensaio de névoa salina (ASTM B117) com CDP AA 2024-T3 revestido com Alodine 1200STM. Degradação do poder protetivo do revestimento devido a queda do módulo de impedância ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) com o decorrer do tempo de exposição.

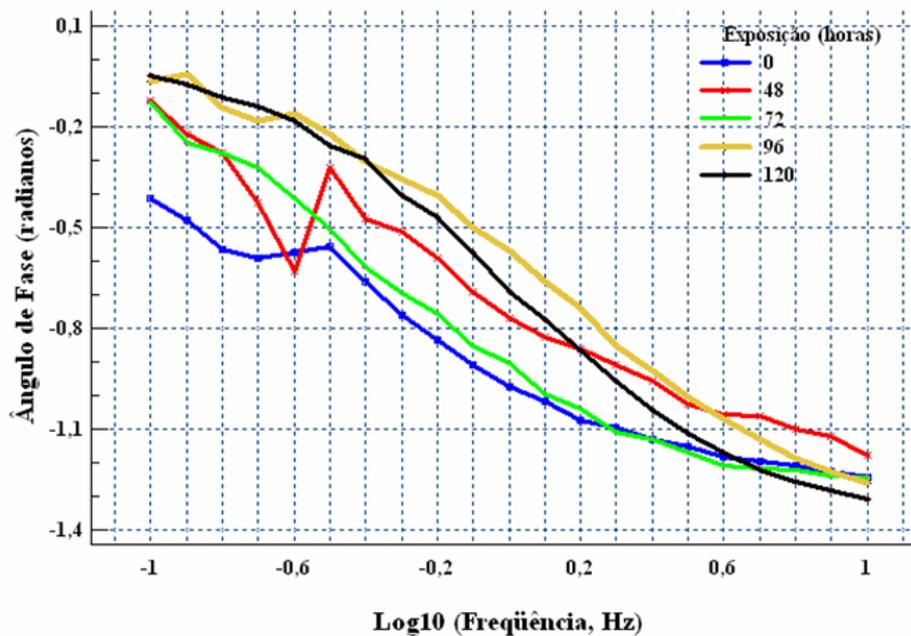


Figura 56-b – Gráfico ângulo de fase vs freqüência para ensaio de névoa salina (ASTM B117) com CDP AA 2024-T3 revestido com Alodine 1200STM. Degradação do poder protetivo do revestimento devido a perda de seu poder dielétrico (capacitivo) com o decorrer do tempo de exposição (aumento progressivo do ângulo de fase).

Buchheit et al (18 e 19) desenvolveram uma metodologia baseada em um modelo probabilístico que correlaciona os resultados obtidos por EIS à probabilidade de um determinado resultado passar como aprovado por um teste em névoa salina. Para tanto, 33 revestimentos de conversão diferentes aplicados a cinco diferentes das ligas de alumínio foram avaliados por ambos os métodos. Os dados foram avaliados então para determinar se uma correlação existisse. Uma variedade de cromatos e os revestimentos livres de cromato foram incluídos na avaliação que representa uma escala larga na resistência de corrosão.

Os revestimentos foram aplicados para tratar superficialmente as seguintes: 356 (Al, 7.0% Si), 2024-T3 (Al, 4.4% Cu, 1.5% Mg, 0.6% Mn), 3003 (Al1.2Mn), 6061T6 (Al, 1.0% Si, 0.6% Mg), e 7075-T6 (Al, 5.6% Zn, 2.5% Mg, 1.6% Cu). Todas foram testadas de acordo com ASTM B117, que dirige que as amostras revestidas estejam expostas em uma câmara a uma névoa de sal de 5% a 35°C. Cinco repetições por amostra de cada liga tratada foram avaliadas. As amostras foram inspecionadas visualmente para a evidência da corrosão após 24, 48, 96, e 168 horas. Baseado na inspeção, amostras foram atribuídas um ranking da falha ou reprovação se cinco ou os mais pites isolados fossem identificados. Se não, as amostras eram dadas um ranking de aprovação.

Para a avaliação de EIS, as amostras foram expostas a uma solução aerada de cloreto de sódio (NaCl) a 0,5 M por 24 h sob circunstâncias livres da corrosão. Durante este tempo, os tratamentos manifestavam pites em maior ou menor extensão, dependendo da resistência conferida pelo tratamento. Espectros de impedância entre 10 kHz e 10 MHz foram coletados de cada amostra usando uma perturbação senoidal da tensão de 10 mV. Os espectros de impedância foram correlacionados a um modelo de circuito equivalente que descreve a resposta de EIS de um número pequeno de pites sobre uma superfície passivada.

À exceção de revestimentos com uma resposta fortemente capacitiva e de revestimentos com pouca resistência à corrosão onde a resposta de impedância é dominada pela impedância difusional, o modelo é capaz de correlacionar bem os dados de EIS para os sistemas em questão. Os parâmetros numéricos que descrevem os espectros eram a resistência da solução, a resistência revestimento, R_c , e o valor do termo do Elemento de Fase Constante “C” (ou CPE, acrônimo do inglês “Constant Phase Element”).

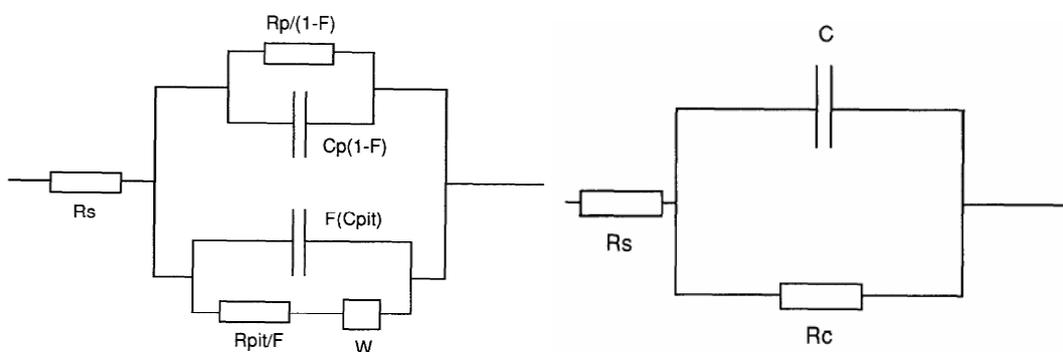


Figura 57-a

Figura 57-b

Figura 57: (a) Circuito-equivalente para ligas de alumínio passivado quimicamente; (b) Circuito simplificado mediante determinadas suposições (19).

A aproximação pelo circuito em 57-b indicou que indicou que R_c foi o valor que melhor correlacionou com os dados de aprovação/reprovação na sistemática adotada. Para cada combinação amostra-revestimento, o valor de R_c da média foi tratado como uma variável aleatória independente, e a fração das cinco quintuplicatas das amostras que ganharam uma avaliação “aprovada” no teste de névoa salina foram tratadas como a variável dependente relativa. O método ranking médio foi usado para desenvolver um modelo probabilístico da tendência para que uma dada combinação superfície-revestimento exiba um resultado “aprovado” no teste de névoa salina. Os dados emparelhados do teste de névoa

salina e os resultados de EIS estabeleceram gráficos de correlação entre R_c e a probabilidade de conseguir um resultado “aprovado” no teste.

A figura 58 mostra um gráfico de frequência cumulativa de aprovação (CPF, do inglês “Cumulative Passing Frequency”), que é a medida da tendência passar no teste, contra R_c medido por EIS para revestimentos se aplicou às carcaças 2024-T3. No geral, com o aumento de R_c , as possibilidades de conseguir um resultado “aprovado” aumentam como era de se esperar. Os painéis individuais devem passar ou falhar e, assim, um valor de CPF de 80% ou maior aplicado a cinco painéis sugerem que mais de quatro dos cinco painéis passariam no teste (ou mesmo os cinco passariam).

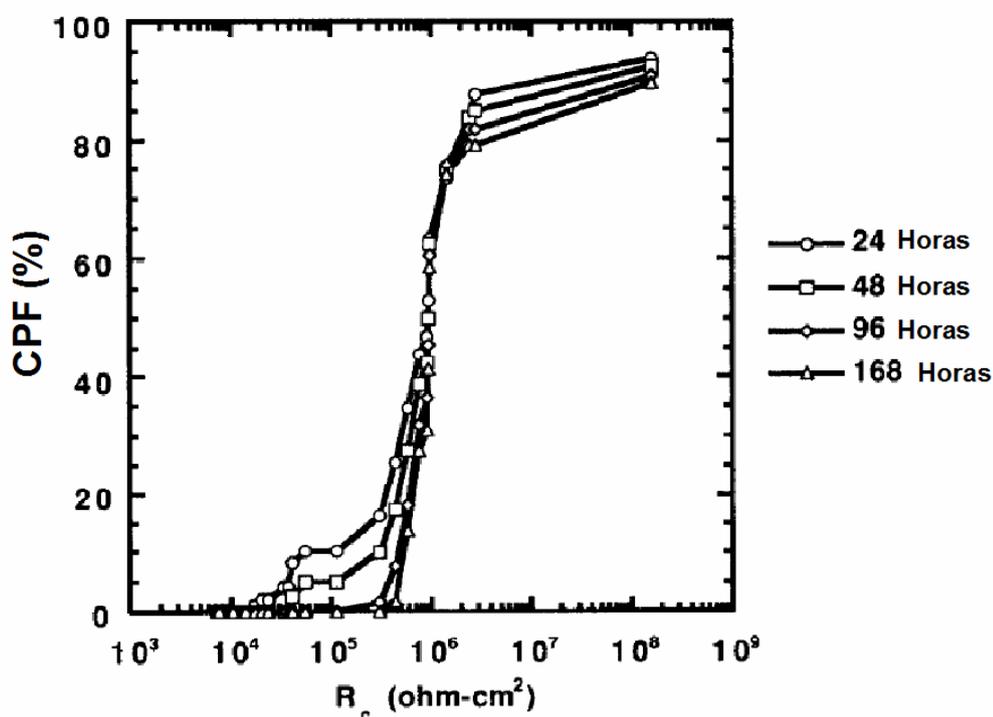


Figure 58 - Gráfico de CPF vs R_c para o Conversão Química (com e sem Cromeação) em substratos de liga de alumínio AA 2024-T3. (19)

A tabela 7 (18 e 19) mostra valores de R_c correspondentes a CPF de 80% para as cinco ligas diferentes examinadas neste estudo, mostrando que esses valores variam de 2 a 20 $M\Omega.cm^2$. O valor limite de R_c para a liga 2024-T3 é de aproximadamente 2,4 $M\Omega.cm^2$, que concorda bem com um valor limite de 2 $M\Omega.cm^2$, que seja sugerido porque um valor crítico para conseguir um resultado do pulverizador de sal em um outro estudo.

Tabela 7 - Faixa de tolerância de Resistência para vários tratamentos de superfície e substratos.

Substratos e Tratamentos de Superfície e Substratos	Resistência
	$M\Omega.cm^2$
Ligas de Alumínio sem tratamento (“bare”)	0,005
Deposição de alumínio de alta pureza via bombardeamento catódico (Sputtering)	0,5–1,0
Camadas de Conversão de baixa resistência	0,1–1,0
Camadas de Conversão de boa/alta resistência	1–5
Camadas anodizadas seladas	10
Superfícies pintadas	>> 10

A Figura 58 mostra também que há um conjunto de dados que exibem os valores de R_c que variam de 0,01 a 0,5 $M\Omega.cm^2$, mas têm um valor de CPF igual a 0% em 168 h. Isto sugere que EIS tem a habilidade de discriminar quantitativamente entre desempenhos de tratamentos de superfície com mais sensibilidade que o teste de névoa salina. Quando tais tratamentos não se desempenharem bem no teste, estas diferenças podem ser importantes para análise de desempenho de aplicações em diferentes ambientes.

Este trabalho tem pouco mais de 10 anos antes de sua publicação. Até hoje, não se sabe se o mesmo foi aplicado em algum lugar dentro de um ponto de vista prático, provavelmente por razões semelhantes às discutidas em 6.1. O importante é perceber que a abordagem utilizada por Buchheit e colaboradores demonstra que é possível desenvolvermos estratégias de validação de ensaios por critérios mais objetivos que aqueles oferecidos pelo

teste de névoa salina em sua concepção convencional. Tão importante quanto isso é a necessidade de uma abordagem estatística robusta para assegurar que os valores de impedância obtidos das medições sejam correlacionáveis com julgamentos decisivos que hoje competem aos já não tão acelerados ensaios destrutivos.

Em linhas gerais, seu maior mérito está no fato de que os resultados de EIS dão indicações da resistência de corrosão de tratamentos de superfície e correlacionam-se com aqueles obtidos via ASTM B117 em muitos casos. Além de seu poder maior discriminador, a EIS fornece também uma descrição mais quantitativa da proteção de corrosão e, mais importante para o setor produtivo, mais rapidamente.

6.2.3.3.2 – Degradação Térmica e perda da capacidade da proteção ativa.

O Alodine 1200STM e a maioria dos produtos similares previnem a corrosão das ligas de alumínio através da inibição das reações catódicas (primariamente, a redução do oxigênio), graças à deposição de camada de passivação proveniente da redução de cromatos no banho. A figura 59 reflete resultados há muito evidenciado e cujo entendimento ganhou melhor sustentação através do trabalho de vários pesquisadores. Particularmente, os trabalhos de Campestrini (23), McCreery e al (51 e 88) e Laget e al. (47 e 48) convergem para um mesmo mecanismo baseado na perda do poder de auto-cicatrização da camada de conversão química concomitantemente à queda do seu nível de hidratação que ocorre por conta do envelhecimento da mesma e pode ser acelerado com a elevação de temperatura.

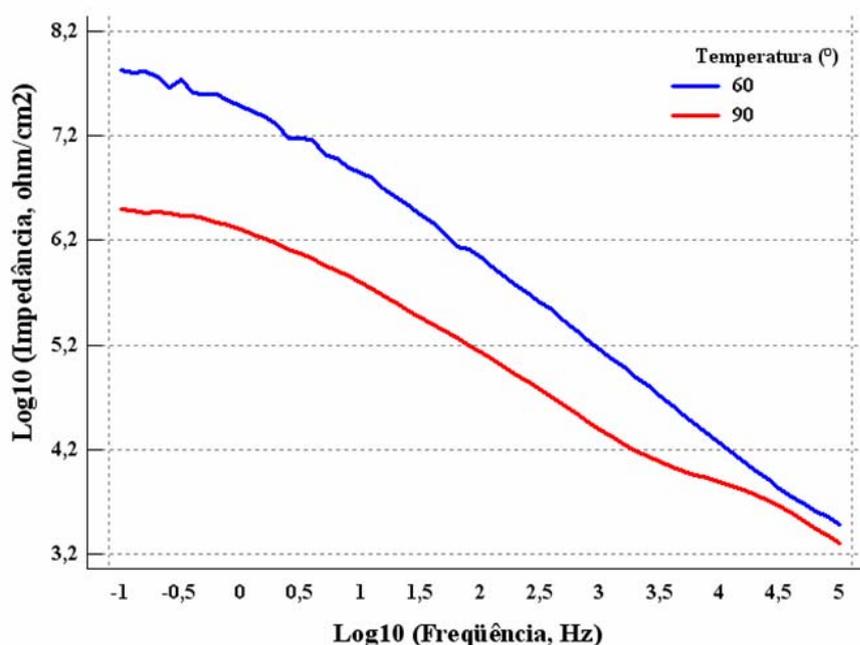


Figura 59 – Queda da resistência da camada de Conversão Química diante de diferentes temperaturas de secagem (60°C E 90°C) antes da aplicação de primer epóxi aeroespacial.

Uma camada de CCC recém-formada é livre de rachaduras. À medida que esta envelhece, desidrata-se e, com isso, há um encolhimento diferencial na rede de gel da CCC, conduzindo à formação de rachaduras. Durante a condensação e a polimerização, Cr^{+3} octaédricos enlaçam-se através das hidroxilas localizadas nos corners dos octaedros, tal como sugeridos em 2.4.1. Com a desidratação, estruturas gelificadas de Cr^{+3} hidratadas transformam-se de modo a dar forma a dois enlaces “O” entre centros de Cr^{+3} que substituem um único enlace do “OH”. À medida que progride, um número crescente de Cr^{+3} vicinais começa a dividir arestas mais que corners nos octaedros. A consolidação da nova estrutura no gel devido a uma reconfiguração dos enlaces, evoluindo de enlaces entre corners para enlaces entre arestas, é suportada pelos dados de EXAFS para as camadas de CCC e $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mostrando uma diminuição nas distâncias entre Cr^{+3} vicinais devido a processos isotérmicos.

Tal rearranjo ajuda a esclarecer o endurecimento das camadas de CCC à medida que envelhecem. A compactação da estrutura de gel (associada com a reconfiguração estrutural como descrita) pode conduzir ao desenvolvimento de estresses na camada e à ocorrência de rachaduras. Da seção 2.4.2, vimos que regiões contínuas e com rachaduras em camadas de CCC podem ser identificadas em micrografias de microscopia eletrônica de varredura ou de microscopia ótica com alto poder de resolução, ilustrando a mudança na condição da camada de CCC com o processo de desidratação (figura 61).

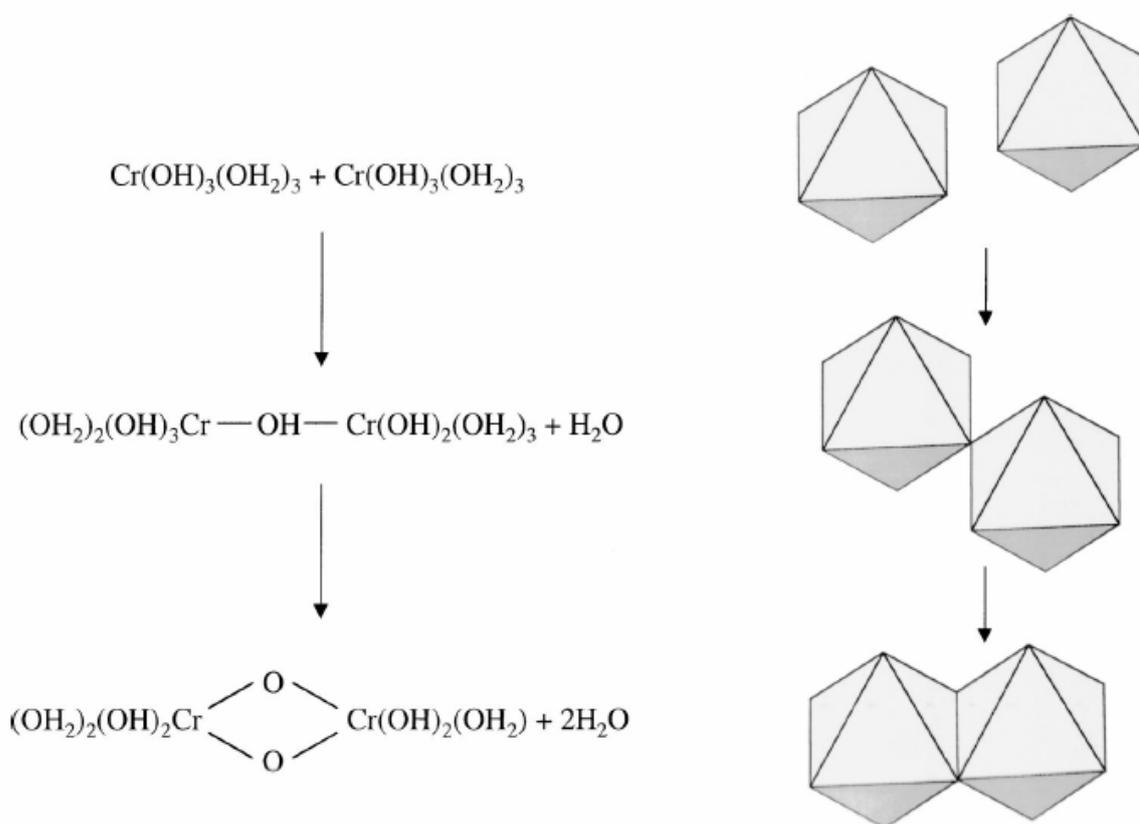


Figura 60 - Cr^{+3} octaédricos enlaçam-se através das hidroxilas localizadas nos corners de seus octaedros. Estruturas gelificadas de Cr^{+3} hidratadas formam-se de modo a dar forma a enlaces “O” entre centros de Cr^{+3} que substituem um enlace do tipo “OH” através de seus corners. A medida que a desidratação progride, um número crescente de Cr^{+3} vicinais começam a dividir arestas mais que corners nos octaedros (47).

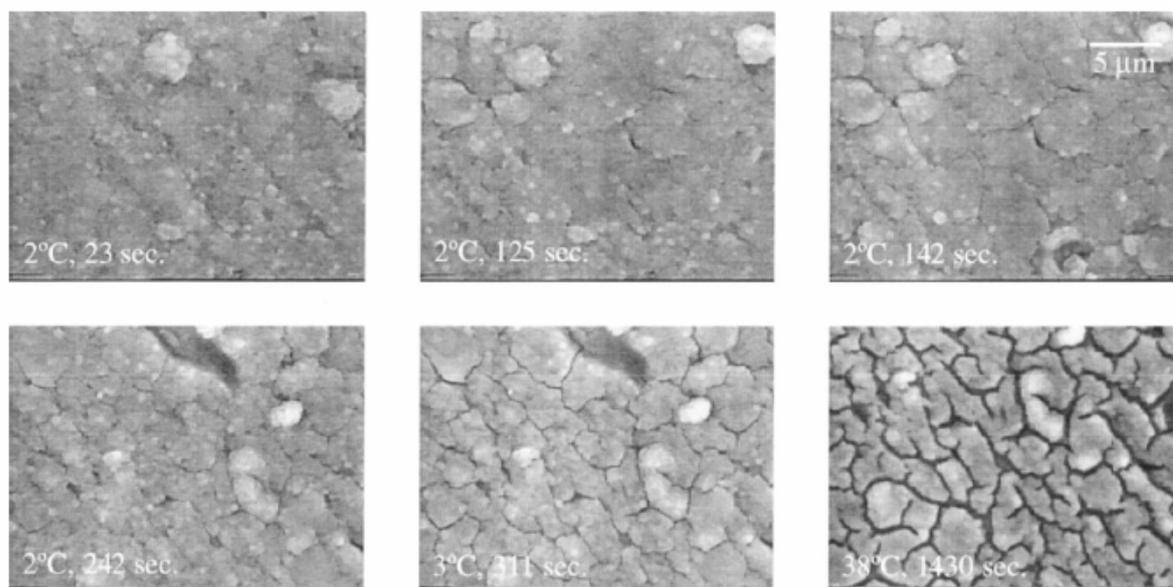


Figura 61 – Evolução do aumento do número de rachaduras de uma camada de CCC quando observada em um microscópio de varredura eletrônica (ou “Scanning Electron Microscope”, SEM, na literatura técnica). Como a imagem é formada a partir da reflexão de um feixe de elétrons que bombardeia a superfície do material a ser examinado em alto vácuo, é possível observar o efeito da desidratação sobre a superfície com grande rapidez e sem que tenha que se incorrer em grandes temperaturas para observar-se o fenômeno (47).

A imobilização aparente dos íons cromato (Cr^{+6}) com a desidratação no intervalo de temperatura de 60 a 250°C pode ser relacionado a uma diminuição de espaços abertos na estrutura de gel consolidada em concomitância com a diminuição de transporte químico. As medidas de EXAFS (acrônimo para “Extended X-Ray Absorption Fine Structure” ou “Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Raios X”, uma variante de técnicas de absorção de raios X que permite caracterizar estruturas atômicas de materiais desordenados, em geral, difíceis de serem estudadas por difração de raios X - 66) mostraram as mudanças estruturais que ocorrem nas camadas de CCC com a desidratação levam a uma estrutura mais compacta nos enlaces do tipo $\text{Cr}^{+3}\text{-O-Cr}^{+3}$. Adicionalmente, uma faixa que corresponde a enlaces do tipo $\text{Cr}^{+6}\text{-O-Cr}^{+3}$ foi observada com espectroscopia Raman e permanecem predominantemente imutáveis sob tratamento térmico.

Os trabalhos de Laget et al (47) apontam uma notável correlação entre a resistência de polarização da camada de CCC (R_c) obtidos através de EIS e os dados de Cr^{+6} percolado. Embora sejamos induzidos a pensar que a perda da resistência à corrosão deva-se à perda de mobilidade iônica dos íons de Cr^{+6} em solução (conduzindo a uma perda na habilidade de auto-cicatrização em caso de lesões à camada protetora), os autores acreditam que a diminuição em R_c é devido ao desenvolvimento das rachaduras de encolhimento do revestimento, expondo o substrato. Acredita-se também que estar associada à desidratação.

Entretanto, entre 60°C e 250°C, as tendências de correlação entre R_c e a concentração de Cr^{+6} percolado/lixiviado pode ser apenas coincidência. Nas temperaturas acima de 250°C, a correlação pode ser, de fato, casual devido a um comportamento anômalo ao anteriormente descrito. Neste caso, um padrão mais evoluído de rachaduras de encolhimento se desenvolve. A oxidação térmica produz íons Cr^{+6} na superfície das camadas de CCC. Os íons podem ser percoláveis/lixiviáveis e fechar (“cicatrizam”) as rachaduras de encolhimento tendo por resultado um revestimento protetor reparado. Entretanto, acima de 250°C, enquanto as rachaduras permanecem na CCC, a resistência à corrosão readquirida apenas quando íons Cr^{+6} percoláveis/lixiviáveis voltam a ser detectados outra vez. Nestas temperaturas, íons Cr^{+6} podem ser liberados pela dissolução de $Cr_2(CrO_4)_3$ que situam-se nas partes mais exteriores do revestimento. Estes íons de Cr^{+6} podem agir para fecharem rachaduras de encolhimento e para restaurar a resistência de corrosão.

Estes resultados são significativos para duas razões. Primeiramente, mostram que EIS é um indicador mais sensível do fenômeno de auto-cicatrização (“self-healing”) do que se pensou originalmente, especialmente quando a proteção de corrosão provida única e exclusivamente pela camada de passivação é baixa. Em segundo lugar, isto mostra que pode

haver métodos baseados em técnicas de tratamentos térmicos para reabilitar a proteção de corrosão ativa em CCC's que é perdida durante o seu envelhecimento natural.

6.2.3.4 – Detecção de defeitos nos tratamentos de superfície

No Congresso de Envelhecimento de Aeronaves em 2002, Ullett et al (82) apresentaram um trabalho para demonstrar a sensibilidade da medição com EIS frente a danos físicos em uma pintura para aeronaves convencional com acabamento. A visão de ter a EIS como uma “métrica não destrutiva” para a identificação de defeitos em revestimentos orgânicos vêm ganhando força em anos recentes e a aprovação das normas citadas na seção 6.1 mostram que isto está podendo tornar-se fato no setor produtivo.

Tentou-se reproduzir efeitos semelhantes sobre um CDP do tipo “CCCP RTP” com os instrumentos apresentados na figura 62, onde defeitos típicos presentes em processos de montagem foram possíveis de serem simulados e suas fotos são apresentadas através de suas imagens ampliadas em microscópio eletrônico (figura 63, aumentos de cinquenta e cem vezes). Os resultados sobre curvas de Impedância foram muito semelhantes àqueles observados por Ullett e seus colaboradores (figura 64-b, 82). As medições levaram em conta apenas a queda de resistência do filme orgânico provocadas pelos defeitos em si. Para fins comparativos, o gráfico da figura 64-a traz também as curvas dos CDP's tratados com conversão química, conversão química mais primer epóxi e conversão química mais primer e top coat de poliuretano.

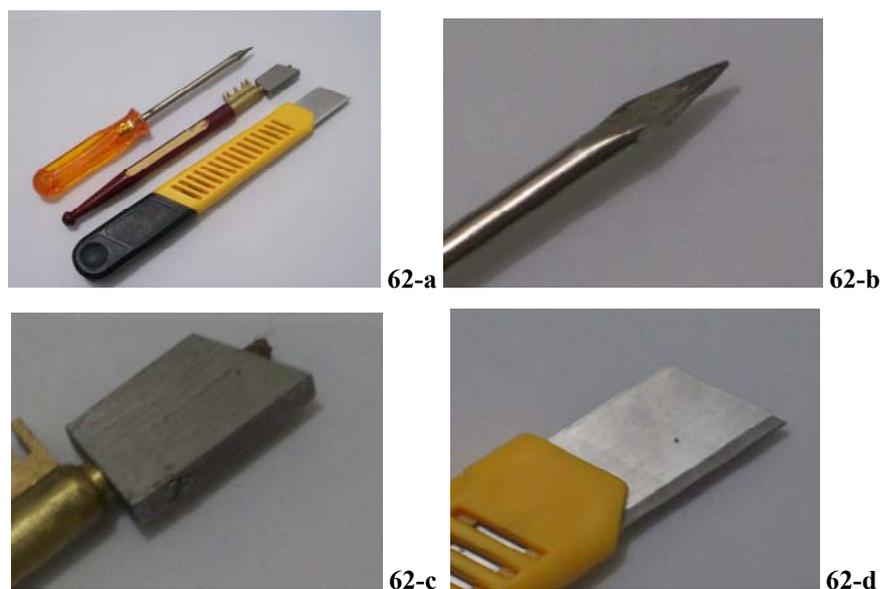


Figura 62 – Da esquerda para a direita: (a) todos os instrumentos utilizados para provocar defeitos artificiais (danos) da pintura; de (b) a (d), destaque de todas as partes que provocaram os defeitos.

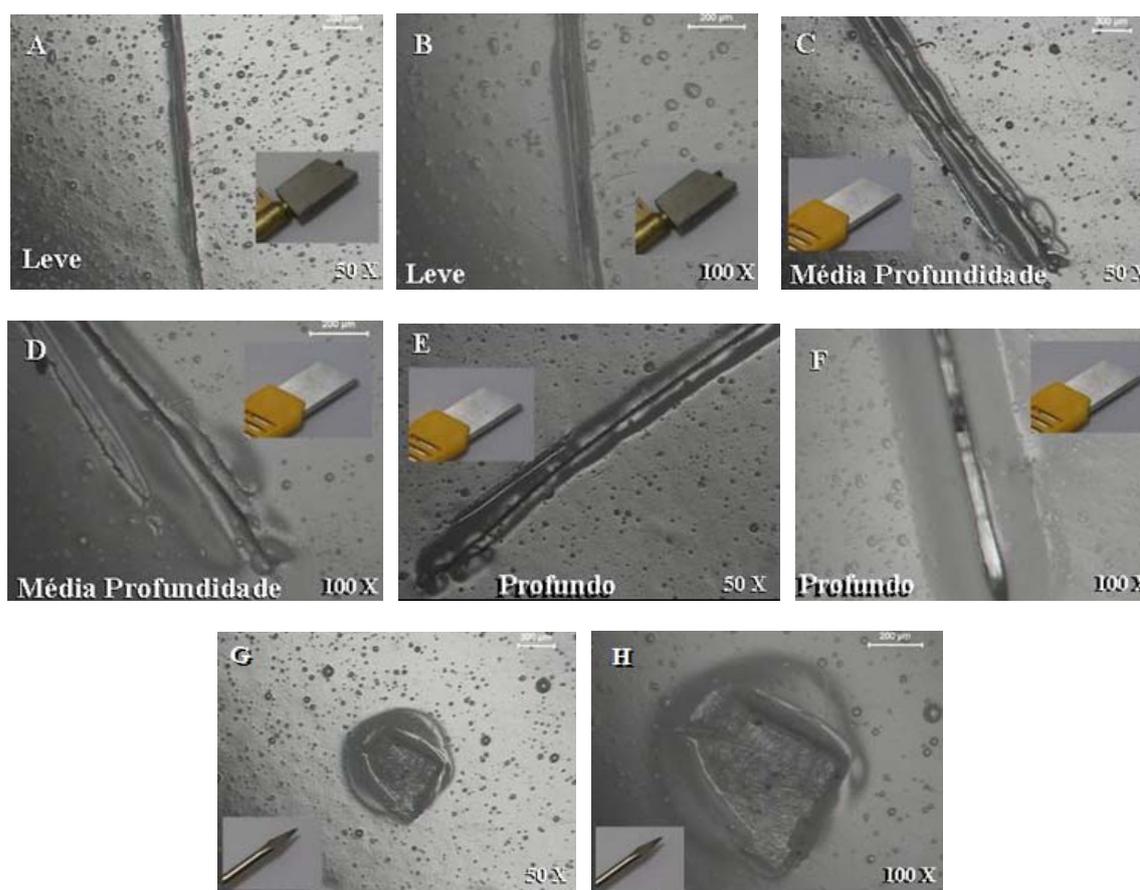


Figura 63 – Resultados experimentais neste trabalho: CDP's de Liga AA2024-T3 ("bare") tratada com Alodine 1200S, revestida com primer Epoxi e acabamento de Poliuretano Branco (ambas as tintas destinadas a revestimentos aeroespaciais). Cortes feitos com cortador de vidro (leve: A e B) e estilete de aço (demais cortes).

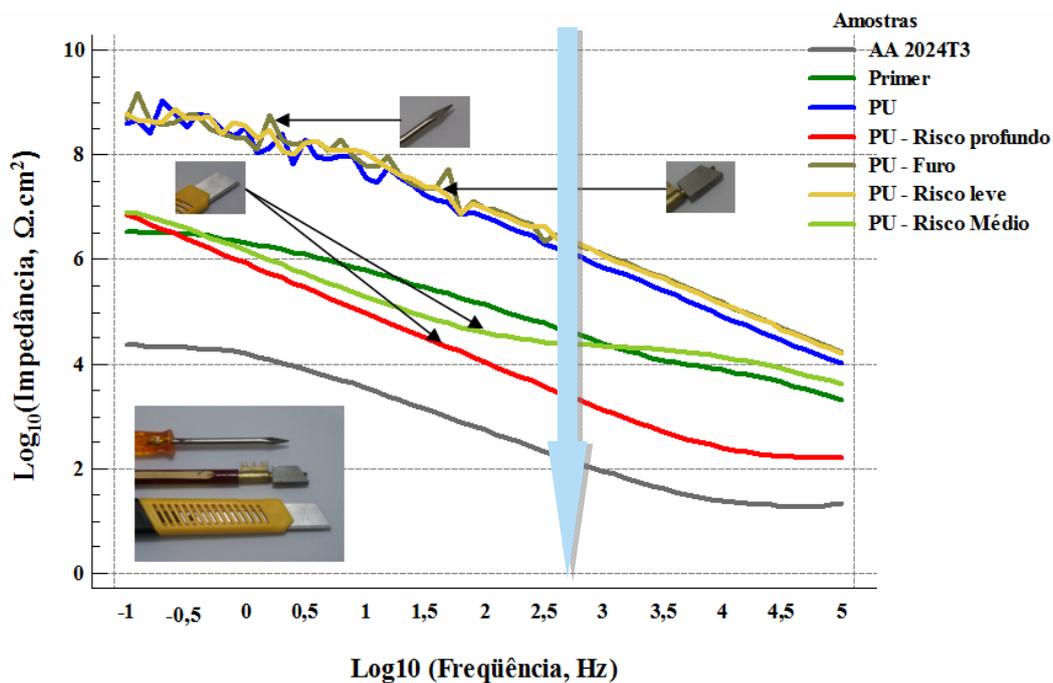


Figura 64-a - Queda da resistência da camada de proteção diante de danos provocados por diferentes instrumentos (ferramentas). Resultados experimentais deste projeto.

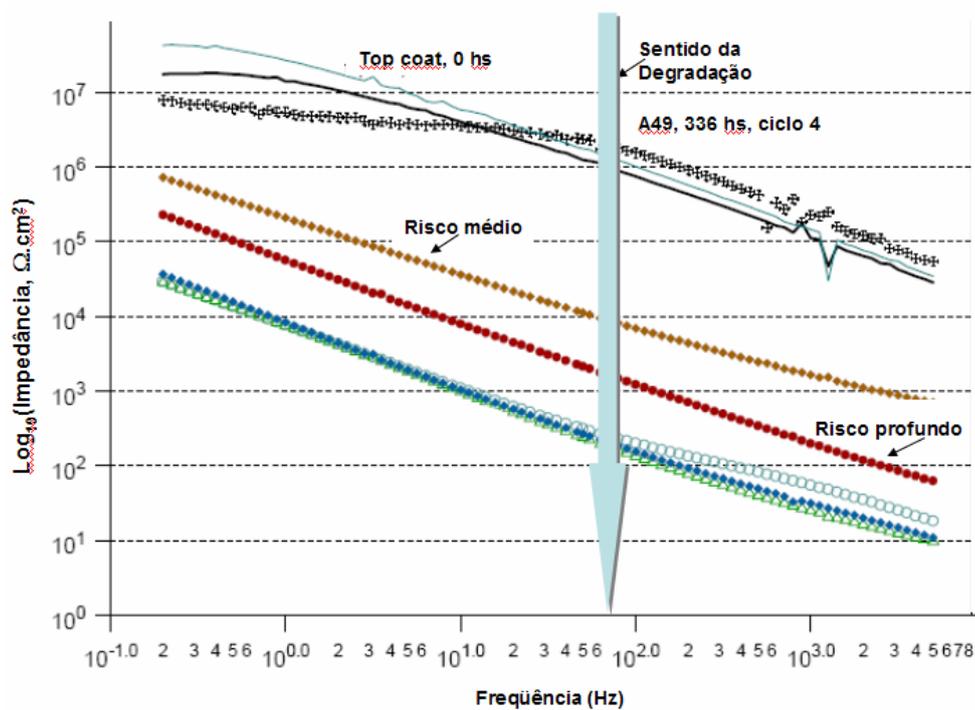


Figura 64-b - Comparação de valores de módulo de impedância para revestimentos recém-aplicados (linhas), após danos por riscos (dois níveis de severidade) e com camadas de conversão química em superfície de AA 2024T3, “bare” (Ullet et al., 82).

No exemplo em questão, notam-se em ambos os gráficos que os defeitos do tipo “risco superficial” são mais críticos que os pontuais, desde que somente caracterizem uma falha com ponta de ferramenta. No corte mais profundo atinge-se o metal base (“Bare”), mas a combinação dos efeitos combinados dos pigmentos anti-corrosivos presentes nas tintas e a proteção ativa provida pelo Alodine 1200S™ permitem que a resistência não caia ao nível do metal base, ficando equivalente à observada para o primer (mais rico em pigmentos anti-corrosivos, também a base de cromatos para a maioria das tintas convencionais).

Defeitos provocados por danos com ferramentas são muito comuns em montagens e manutenção de aeronaves e situações de discussões a cerca do que é tolerável como defeito superficial são motivos para extensas discussões entre inspetores e agentes de produção ou manutenção, por vezes gastando-se tempo precioso em discussões fundamentadas sob critérios subjetivos baseados na experiência individual de cada um.

A perspectiva de se utilizar um recurso mais objetivo para definir mais apuradamente qual o verdadeiro impacto de um defeito desta natureza foi o fator que motivou Ullett e seus colaboradores a enxergar na EIS uma “métrica” para tomada de decisões e, assim, trazer as discussões a um plano menos subjetivo de decisões. Portanto, eis aí mais um fator relevante para a aplicação da técnica de EIS para colaborar na tomada de decisões desta natureza.

7 – Conclusão.

Nesta primeira abordagem a cerca dos potenciais usos da técnica de impedância eletroquímica para controle objetivo de qualidade dos processos de tratamentos de superfície, sua fama precede e confirma a qualidade dos resultados preliminares aqui relatados e comentados. Foi-nos possível demonstrar que cada tratamento de superfície em particular tem a sua “carteira de identidade” espectral, permitindo-nos distingui-los entre si dentro de uma margem de erro significativamente pequena e que atende aos propósitos de um típico instrumento objetivo de investigação, análise e monitoramento: ser objetivo, não destrutivo, multidisciplinar (várias aplicações), imparcial e preciso.

Também foi possível compreender a razão de ser de uma série de fenômenos e práticas há muito sustentadas apenas pela experiência de campo (e.g., efeito da temperatura sobre o resultado de um tratamento de superfície com Alodine 1200S™ seguido de aplicação de primer epóxi aeroespacial, cujo processo acelerado de cura trabalha sob duas temperaturas diferentes ou o comportamento de CDP's submetidos ao teste de névoa salina sob o ponto de vista da técnica de EIS), jogando-lhes uma luz esclarecedora sobre os fundamentos e mecanismos que justificam sua manifestação, uma propriedade extremamente útil quando se trata de processos investigativos de análise de discrepâncias ou análises do tipo “tira-teima” (verificar se um dado produto recebeu, de fato, o tratamento de superfície ao qual presumivelmente teria se submetido).

Também foram analisados os comportamentos de CDP's não danificados frente ao comportamento dos mesmos após provocarmos defeitos artificialmente planejados,

objetivando reconhecer a capacidade da técnica de EIS em detectar falhas nos tratamentos de superfície aplicados, tal como ocorre em linhas de produção. Tal capacidade é altamente relevante visto que, atualmente, tal julgamento só advém após a conclusão de ensaios destrutivos e acelerados de resistência à corrosão que levam dias para serem concluídos e, ainda assim e em virtude de seu caráter subjetivo, carecendo de sustentação objetiva (quantitativa) para fazer frente a discussões do tipo das que ocorrem entre cliente e fornecedor (por razões comerciais, quase sempre o primeiro “fica” com a razão).

A estas vantagens técnicas, adicionam-se a rapidez com que os resultados nos chegam às mãos, um forte aliado do profissional de tratamentos de superfície para diagnosticar a capacidade de cada processo, sobretudo do ponto de vista estatístico, permitindo-se integrá-lo a sistemáticas de controle estatístico de qualidade de processos, capacidade estatística (CP e CPk) sobre características-chave de processos (espessura de camada, concentração de banhos, condutividade/resistividade da camada de proteção etc).

Tais vantagens são almeçadas há muito tempo para complementarem os diagnósticos decorrentes da aplicação dos atuais e longos tempos de ensaio destrutivos de resistência à corrosão (tal como o “velho” ASTM B117 – Salt Spray) que, em sua maioria, são carentes de objetividade, imparcialidade e acurácia necessárias para sustentarem a confiabilidade de seus resultados. Mas há ainda um longo caminho a ser percorrido pelos entusiastas do uso prático-industrial da técnica tendo em vista a adoção de consenso a ser estabelecido entre grupos de normalização (ISO, ASTM etc.) quanto a como abordar formalmente o assunto de modo a torná-lo acessível ao meio produtivo através de uma linguagem uniforme e internacionalmente reconhecida. Uma vez estabelecido tal consenso, será possível estabelecermos requisitos comerciais de contratos entre clientes e fornecedores baseados em

regras técnicas vindas de uma norma reconhecida por um ou mais sistemas de normalização internacionalmente válidos. Até lá, é possível planejar testes em trabalhos científico-industriais que, junta e/ou paralelamente às discussões destes fóruns, corroborem sinergicamente com a iniciativa destas organizações para reforçar os movimentos internacionais que lutam pela implementação e estabelecimento de metodologias objetivo-quantitativas de controle e monitoramento de processos de tratamentos de superfície, controle e prevenção contra a corrosão e afins.

7.1 – Próximos Passos.

Muitos resultados vindouros ainda deste grande número de dados ainda não vieram à tona e será dada continuidade nas análises para complementarem-se a apreciação de todos os tratamentos remanescentes e cujos resultados não foram divulgados neste primeiro relatório. Os que se julgam mais relevantes sob o ponto de vista de validar uma metodologia para aplicação em “chão de fábrica” podem ser categorizados da seguinte maneira:

7.1.1 – Padronização do Teste

Neste caso, tal como na validação de processos especiais, procura-se enquadrar o processo de medição dentro dos elementos básicos que sustentarão a técnica, a saber: materiais (soluções) de referência, equipamentos, métodos/normas de referência (ex.: ISO

16773 – 42 e 43), critérios de qualificação/capacitação do técnico para conduzir os testes ou medições (em laboratório e em campo), preparação das amostras e estado das superfícies a serem ensaiadas, condição ambiente etc.

7.1.2 – Validação Estatística

Neste trabalho, as conclusões foram obtidas tendo em vista a variabilidade da procedência das amostras, tratamentos e repetitividade a partir de um mesmo analista e um mesmo aparato de medição. É necessário avaliar se a metodologia desenvolvida é robusta também frente a fontes maiores de variabilidade provocadas por fatores técnicos e humanos comuns a todos os sistemas de medição, e.g., variação de operadores, diferentes laboratórios, preparação das amostras etc. Este é um trabalho que requer de 3 a 5 laboratórios interessados a tomar parte de um planejamento de teste interlaboratorial de repetitividade e reprodutividade do sistema de medição fazendo-se uso de um delineamento semelhante ao proposto neste trabalho.

Um dos grandes foi o de validar uma técnica importante (Análise de Variância) para poder permitir concluir sobre a confiabilidade dos dados obtidos frente às violações de hipóteses que ocorrem na prática. O artifício de se trabalhar com experimentos saturados/completos e com grande amostragem é sustentado pela literatura técnica e confirmou-se nos resultados deste trabalho. Contudo, outras abordagens podem ser testadas de modo a simplificar o trabalho de investigação sem perda de confiabilidade estatística, e.g.,

abordagens baseadas na teoria de redes neurais ou modelos probabilísticos (a exemplo dos trabalhos de Buchheit descrito na seção 6.2.3.3.2).

Embora pareçam simples ao serem descritas, os inúmeros trabalhos divulgados demonstram que um número considerável de experimentos, colaboradores e recursos materiais faz-se necessário para sustentar resultados confiáveis e válidos para a implantação e estabelecimento de uma nova metodologia frente às convencionais existentes.

7.1.3 – Abrangência da Técnica ao Controle e Prevenção contra Corrosão em Aeronaves nas etapas de Inspeção durante a montagem ou ao longo da vida útil do produto.

O cerne da definição de processos especiais está na premissa de que não é possível avaliar num determinado instante qual será o tempo de vida útil de um produto partindo-se do pressuposto de que uma ou mais propriedades físicas ou químicas fornecem ao fabricante uma informação que diz respeito ao status de inspeção em que o produto encontra-se, e.g., uma medida de espessura ou peso de camada do tratamento aplicado, sua resistência a um ensaio acelerado padrão, condutividade da camada etc. A complexidade e variabilidade do universo de peças são grandes demais para se admitir um representante “universal” representativo de todas as famílias de peças possíveis que entram em uma planta de tratamentos de superfície. Partindo-se desta premissa, este trabalho desenvolveu-se sobre uma análise da qualidade de um tratamento de superfície feita sobre corpos de prova utilizados como inferência sobre lotes

de peças tratadas em banhos de tratamento de superfície à semelhança do que já ocorre mundialmente para os tratamentos aqui estudados.

Uma vantagem competitiva disputada por todos os fabricantes de aeronaves é a durabilidade de seu produto ante ao desgaste provocado por fatores alheios ao produto, particularmente a Corrosão no caso das partes metálicas. Desta consideração e do exposto nos dois parágrafos anteriores, é natural que uma pergunta complementar às conclusões já auferidas se faça presente: é possível modificar a sistemática empregada de modo a não só auferir conclusões sobre corpos de prova mas, também, sobre peças acabadas?

Felizmente, a resposta é sim. Um exemplo interessante é o medidor de EIS patenteado pela DACCO Inc. (30 e 31) com trabalhos já realizados junto a órgãos do governo Norte-Americano para testá-lo em inspeções periódicas após um número regular de ciclos de vôo. A óbvia praticidade de se utilizá-lo em medidas de campo deve-se a sua fácil portabilidade (figura 65-a), semelhante ao que observamos com alguns instrumentos de inspeção não destrutiva como medidores de espessura de camada, condutividade etc.

Nas abordagens mais modernas (68), procura-se fazer uso desta praticidade não para detectar exatamente pontos específicos de corrosão em uma inspeção regular em aeronaves após um número definido de ciclos de vôo, mas de instalarem-se sensores em pontos estratégicos das aeronaves (figura 65-b) de modo a se avaliar o histórico do comportamento das proteções anticorrosivas no decorrer do tempo devido às variações de umidade que ocorrem no interior das aeronaves ao longo de sua vida útil, assim como de alterações irregulares nas condições ambientais dos compartimentos onde se encontram devido a vazamentos ou deposição de substâncias que não deveriam estar lá (e.g., derramamento de líquidos, vazamentos de fluidos hidráulicos etc.). Este é um campo bastante promissor, mas

requer que os progressos nos trabalhos de padronização do uso de EIS evoluam paralelamente para sustentar-se frente a questionamentos da parte de clientes, fornecedores e órgãos reguladores do setor.



Figura 65-a (31)

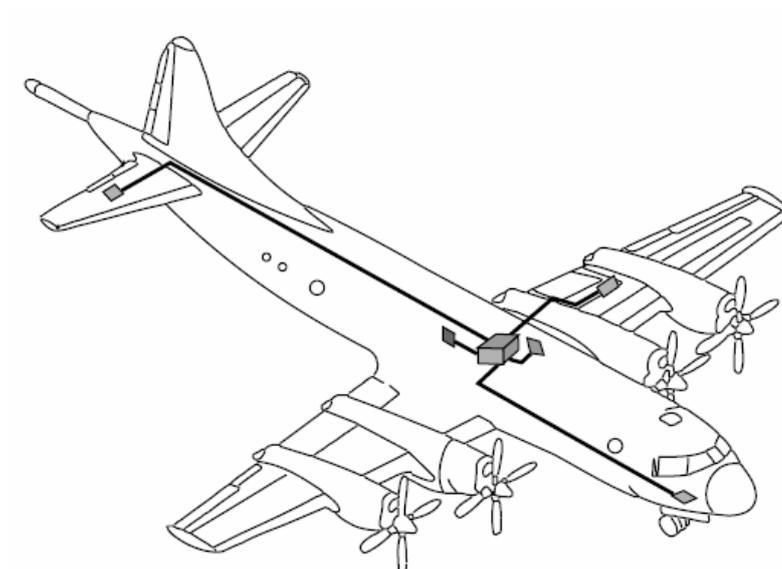


Figura 65-b (68)

Figura 65 – (a) Sensor patenteado DACCO SCI, Inc. em simulação de inspeção (31) ; (b) sensores “on-board” da corrosão instalados em um avião CP-140 de patrulha marítima Norte-Americana (68).

REFERÊNCIAS

1. AGARWALA, V.S.; UGIANSKY, Gilbert M. **New Methods for Corrosion Testing of Aluminum Alloys**. USA : American Society for Testing and Materials (ASTM). 1992. 219 p. (STP 1134).
2. AILOR, W. H. **Handbook on Corrosion Testing Evaluation**. USA: John Wiley, 1971. 873 p.
3. **AIRCRAFT ACCIDENT REPORT #NTSB/AAR89/03 – ALOHA AIRLINES, FLIGHT 243, BOEING 737200, April 28th, 1988**. National Transportation Safety Board, Bureau of Accident Investigation. USA. Disponível em: <<http://www.airdisaster.com/reports/ntsb/AAR89-03.pdf> >. Acesso em 24/07/2007.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 117-03**: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. 2003
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 374-96**: Standard Practice for Terminology Relating to Electroplating. 1996
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 457-67**: Standard Practice for Measurement of Impedance of Anodic Coatings on Aluminum. 1967
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 16-95**: Standard Practice for Statistical Analysis of Corrosion Data. 1995
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 3-89**: Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. 1989
9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 44-94**: Standard Practice for Evaluating SCC Resistance BY Alternate Immersion Test IN 3.5% NaCl. 1994
10. ASM Handbook, **Surface Engineering**. USA: ASM International, 1996. v.5.
11. AUBURY, M. **Lessons From Aloha**. Australia: BASI Journal. 1992. Disponível em: <http://www.iasa.com.au/folders/Safety_Issues/others/lessonsfromaloha.html>. Acesso em 24/07/2007.
12. BIENKIEWICZ, K. **Physical Chemistry of Leather Making**. Malabar: Robert E. Kringer Ed., 1983. 541 p.
13. BIERWAGEN , G.P.; DAVIS , J.; LI, N.; TALLMAN , D. E. Thickness Dependence of Electrochemical Properties of Organic Coatings. NUERNBERG CONGRESS, 5. 1999, Nuernberg, Germany. **Proceedings...** Hannover: Vincentz Verlag, 199.v.1, p.315.
14. BIERWAGEN, G. (ed.) **Organic Coatings for Corrosion Control**. USA: Oxford University Press, 1998. 448 p. (ACS Symposium Series 689).

15. BIERWAGEN, G.; TALLMAN, D.; LI, J. HE, L. EIS Studies of coated metals in accelerated exposure. **Progress in Organic Coatings**, v.1265, p.110, 2003.
16. BIESTEK, T. WEBER, J. **Electrolytic and Chemical Conversion Coatings**. Surrey: Portcullis Press Limited-Redhill. 1976.
17. BRYANT, A.W.; DOPPKE, T.S. **The Salt Spray Test Past, Present, and Future**. USA, 1989. SAE Paper #831815. April 1st.
18. BUCHHEIT, R.G.; MARTINEZ, M.A.; CUNNINGHAM, M.; JENSEN, H.; KENDIG, M.W. Rapid Electrochemical Corrosion Testing of Chemically Passivated Aluminum Alloys. In: NACE International Congress Corrosion, 1998, San Diego. p. 740/1740/17.
19. BUCHHEIT, R.G.; MARTINEZ, M.A.; CUNNINGHAM, M.; JENSEN, H.; KENDIG, M.W. A correlation between EIS and salt spray proof tests for the corrosion resistance of conversion coated aluminum alloys. **Corrosion**, v.54, p. 61, 1998. Disponível em: <<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/378224-lpmfdO/webviewable/378224.pdf>>. Acesso em 29/07/2007.
20. BUCHHEIT, R.G.; KENDIG, M.W. Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings. **Corrosion**, v.59, n.5, p.379-400, 2003. Disponível em: <http://www.matsceng.ohio-state.edu/~FRANKEL/FCC/pubs/data/Kendig03_CorrV59n5.pdf>. Acesso em 29/07/2007.
21. CALEGARIO, N.; CALEGARIO, C.L.L.; MAESTRI, R.; DANIELS, R. Estimativa do crescimento de povoamentos de Eucalyptus baseada na Teoria dos Modelos Não Lineares em Multinível de Efeito Misto. **Ciência Florestal**, v.15, n. 3, p. 285-292. Disponível em: <<http://www.ufsm.br/cienciaflorestal/artigos/v15n3/A8V15N3.pdf>>. Acesso em 23/07/2007.
22. CALEGARIO, N.; CALEGARIO, C.L.L.; MAESTRI, R.; DANIELS, R. Melhoria da qualidade de ajuste de modelos biométricos florestais pelo emprego da teoria dos modelos não lineares generalizados. **Scientia Florestalis**, n. 69, p.3850, dez. 2005. Disponível em: <<http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr69/cap03.pdf>>. Acesso em 23/07/2007.
23. CAMPESTRINI, P. **Microstructure-related Quality of Conversion Coatings on Aluminum Alloys**. The Netherlands: Delft University Press. 2002. 247 p.
24. CARTER, D. **The Resistance of Adhesives**. Disponível em: <http://www.tecknit.co.uk/catalog/adhesives_paper.pdf>. Acesso em 24/07/2007.
25. CATÁLOGO TÉCNICO ROHM & HAAS. **Waterborne Acrylic Metal Coatings**. USA. January 2000.
26. COTTIS, R.; TURGOOSE, S. **Corrosion Testing Made Easy: Electrochemical Impedance and Noise**. USA : NACE International. 1990. 149 p.

27. CRANE, D. **Aircraft Corrosion Control**. USA: Jeppesen Sanderson, Inc. 1985. 45 p.
28. DAVIS, J.R. **Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys**. USA: ASM International. 1999. 313 p.
29. DAVIS, J.R. **Corrosion: Understanding the Basics**. Ohio, USA: ASM International. 1999. 563 p.
30. DAVIS, G.D.; DACRES, C.M.; KREBS, L.A. EIS-Based in situ sensor for the early detection of coatings degradation and substrate corrosion. In: **CORROSION2000**, 1997, NACE. Houston. Paper 275 Disponível em: <<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/2000/00275.pdf>>. Acesso em 29/07/2007.
31. DAVIS, G.D.; DACRES, C.M.; SHOOK, M.; WENNER B.S. Electrochemical In-Situ Sensors for Detecting Corrosion on Aging Aircraft. In: **Intelligent NDE Sciences for Aging and Futuristic Aircraft**. ed. C. Ferregut, R. Osegueda, and A. Nuñez. **Proc.** University of Texas, El Paso, 1998. p. 141. Disponível em: <<http://www.daccosci.com/FASTPAP.htm>>. Acesso em 23/07/2007.
32. DAWN CHEMICAL, INC. **The Chemistry of Cleaning© The Science of Soil Removal**, Disponível em: <http://www.dawnchemical.com/shop/scripts/page.asp?p=_chemistryofcleaning&s=dawnchemical>. Acesso em 24/07/2007.
33. DEFLORIAN, E.; FEDRIZZI, L.; BONORA, P. L. Study of the Water Barrier Properties of Paints After Natural and Accelerated Photo oxidative Degradation. In: **Organic Coatings for Corrosion Control**. Washington, DC: Oxford University Press, 1998, p.92-105. (ACS Symposium Series; 689).
34. DUSEK, K. (editor) **Advances in Polymer Science Vol. 75: Epoxy Resins and Composites II – Epoxy Adhesion to Metals**. GDR: Springer Verlag. 1986. p. 33-72.
35. EVANS, U.R. **The Corrosion and Oxidation of Metals**, Supplementary Volumes. Great Britain: Edward Arnold. 1976. 421 p. v.2.
36. FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION. **AC 2013**: Protection Of Aircraft Electrical/The Indirect Effects Of Lightning.
37. FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION. **AC 2053A**: Protection of Airplane Ignition Due To Lightning.
38. FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION. **FAA-STD-019D**: LIGHTNING AND SURGE PROTECTION.
39. FERNANDEZ, Vince **How Clean Is Clean?** BetzDearborn Technical Bulletin. In: **Coatings 1999**, Dallas, TX. Disponível em: <<http://www.gewater.com/pdf/tech72>>. Acesso em 24/07/2007.

40. HALL, H. T.; EYRING, H. The Constitution of Chromic Salts in Aqueous Solution. **J. Am. Chem. Soc.**, v.72, p.782-790, 1950. Disponível em: <<http://www.htracyhall.org/HTracyHall/pdf/chromsal.pdf>>. Acesso em 24/07/2007.
41. HILTON, H.D. **Quality Finishing: How to Select a Cyclic Corrosion Test Cabinet**. Disponível em: <<http://www.pfonline.com/articles/0303qf1.html>>. Acesso em 24/07/2007.
42. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 16773-1: Paints and varnishes - Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens - Part 1: Terms and definitions**.
43. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 16773-2: Paints and varnishes - Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens – Part 2: Collection of data**.
44. INTERNATIONAL SPACE STATION. **SSP-30245, Rev. E: Space Station Electrical Bonding Requirements**. Disponível em: <http://mvl.mit.edu/ISS/StationDocs/SSP_30245_rev_E.pdf>. Acesso em 29/07/2007.
45. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/TC 35 Paints and varnishes SC 9 General test methods for paints and varnishes Action List — Rev 200605**. Disponível em: <http://isotc.iso.org/livelink/livelink/fetch/2000/2122/2882/756734/N_1783_SC_9_Project_status_May_2006.pdf?nodeid=5293996&vernum=0>. Acesso em 24/07/2007.
46. KOCH, G.H.; BRONGERS, M.P.H.; THOMPSON, N.G.; VIRMANI, Y. P.; PAYER, J. H. **Report #FHWARD01156: Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States (1999-2001)**. Office of Infrastructure Research and Development Federal Highway Administration. September 30, 2001. Disponível em: <www.corrosioncost.com>. Acesso em 24/07/2007.
47. LAGET, V.; ISAACS, H.S.; JEFFCOATE, C.S.; BUCHHEIT, R.G. Dehydration-Induced Loss of Corrosion Protection Properties in Chromate Conversion Coatings on Aluminum Alloy 2024-T3. **Journal of The Electrochemical Society**, v.150, n.9, p. B425-432, 2003. Disponível em: <http://www.ecr6.ohio-state.edu/~frankel/fcc/pubs/data/laget03_jes.pdf>. Acesso em 25/07/2007.
48. LAGET, V.; ISAACS, H.S.; JEFFCOATE, C.S.; BUCHHEIT, R.G. Thermally Induced Degradation of Chromate Conversion Coatings on Aluminum Alloy 2024-T3. **ATB Metallurgie**, vol. 4041, n.14, p.295-300, 2000. Disponível em: <<http://www.mse.eng.ohio-state.edu/~bruedigam/RGB09.pdf>>. Acesso em 25/07/2007.
49. LINDMAN, H. R. **Analysis of Variance in Complex Experimental Designs**. San Francisco: W.H. Freeman & Company, 1974. p. 31-35.

50. LIU, T. Is The Salt Fog Test an effective method to evaluate corrosion resistant coatings? In: LEIDHEISER, H., editor. **Corrosion Control by Organic Coatings**. [S.L.]: National Association of Corrosion Engineers, 1981. p.247-254.
51. McCREERY, R. L.; FRANKEL, G. S. Inhibition of Al Alloy Corrosion by Chromates. **J. Electrochem. Soc.**, Interface, Winter, p.34-38, 2001. Disponível em: <<http://www.matsceng.ohio-state.edu/~FRANKEL/FCC/pubs/data/021.pdf>>. Acesso em 25/07/2007.
52. McEVILY, A.J. **Metal Failures: Mechanisms, Analysis, Prevention**. USA: Wiley Interscience, 2001. p.13-15.
53. MILITARY STANDARD. **MIL-A-8625**: Anodic Coatings for Aluminum and Aluminum Alloys.
54. MILITARY STANDARD. **MIL-C-5541**: Chemical Conversion Coatings on Aluminum and Aluminum Alloys.
55. MILITARY STANDARD. **MIL-DTL-81706**: Chemical Conversion Materials For Coating Aluminum and Aluminum Alloys.
56. MILITARY STANDARD. **MIL-HDBK-1110/1**: Handbook for Paints and Protecting Coatings for Facilities.
57. MILITARY STANDARD. **MIL-HDBK-407**: Contamination Control Technology.
58. MILITARY STANDARD. **MIL-PRF-23377**: Primer Coatings: Epoxy, High-Solids.
59. MILITARY STANDARD. **MIL-PRF-85285**: Coating: Polyurethane, Aircraft and Support Equipment.
60. MILITARY STANDARD. **MIL-STD-464**: Electromagnetic Environmental Effects Requirements for Systems.
61. MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. **Applied statistics and probability for Engineers** 3rd ed. USA: John Wiley, 2003.
62. NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION. **NASA-STD-4003**: Electrical Bonding for NASA Launch Vehicles, Spacecraft, Payloads and Flight Equipment.
63. NDT for Corrosion in Aerospace Structures. **Proceedings of The Royal Aeronautical Society**, feb.12, 1992.
64. NETER, J.; WASSERMAN, W.; KUTNER, M.H. **Applied Linear Statistical Models**. 3rd Ed. USA: Richard D. Irwin, 1990. p.623-625.
65. NEW Global Standards Strategy ASTM D01 and ISO TC 35 Sign MOU. Disponível em: <http://www.astm.org/SNEWS/DECEMBER_2001/D01_ISO_dec01.html>. Acesso em 24/07/2007.

66. OSBORNE, J.H. Observations on chromate conversion coatings from a sol-gel perspective. **Progress in Organic Coatings**, v.41, n.4, p.280-286, May 2001.
67. PIATER, J.; COHEN, P. **A Randomized ANOVA Procedure for Comparing Performance Curves**. Amherst: University of Massachusetts, Dept. of Computer Science, 1997. Technical Report 9741. Disponível em: <<http://ai.isi.edu/div3/pubs/papers/piater1997randomized.pdf>>. Acesso em 23/07/2007.
68. ROBERGE, P.R. **Handbook of Corrosion Engineering**. USA: McGrawHill, 2000. 1129 p.
69. ROBERGE, P.R.; HALLIOP, E.; YOUSRI, S. **Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Statistical Process Control of Aluminum Anodizing**. USA: American Society for Testing and Materials (ASTM). 1993. 480 p. (Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, STP 1188).
70. ROBERTS, J.; RAHMOELLER, G. **Corrosion, The Silent Enemy Of Army Aviation**. Last update: 14/05/1999. Disponível em: <www.usaals.com/usaals/training/corrosion/corrosion_art.htm>. Acesso em 30/11/2003.
71. ROMANCHIK, D. **Engineers Say "Salt Spray Test Is Bogus"**. Automotive Test Report. USA, May 2000. Disponível em: <http://www.autotestreport.com/2000_Articles/0500_engineers.htm>. Acesso em 30/11/2003.
72. SEQUEIRA, C.A.C. **AC impedance spectroscopy in microbial corrosion**. Bioextraction and Biodeterioration of Metals. UK: Cambridge University Press. May 1995, 372 p.
73. SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **SAE AIR 5113**: Legal Issues Associated with the Use of Probabilistic Design Methods.
74. SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **SAE ARP 5414A**: Aircraft Lightning Zoning.
75. SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **SAE J2334 V2**: Cosmetic Corrosion Lab Test.
76. TALBOT, D.; TALBOT, J. **Corrosion Science and Technology**. USA: CRC Press, 1998, 406 p. (CRC Series in Materials Science and Technology).
77. **The Loctite Worldwide Design Handbook**. Disponível em: <<http://www.loctite.be/wwdh/us/i020int.htm>>. Acesso em 30/07/2007.
78. TOTTEN, G.E.; MACKENZIE, D.S. **Handbook of Aluminum**. USA: Marcel Dekker. 2003. v.2.
79. Touch-N-Prep Alodine Pen Implementation At Boeing St. Louis: Lessons Learned. **Boeing A&M Environmental Technotes**, v. 8, n.1, Feb. 2003. Disponível em:

- <http://environmentalsupportoffice.com/Links/Beoing_Feb_03.pdf>. Acesso em 23/07/2007.
80. TREACY G.M.; WILCOX G.D.; RICHARDSON, M.O.W. Monitoring the corrosion behaviour of chromate-passivated aluminium alloy 2014 A-T6 by electrochemical impedance spectroscopy during salt fog exposure. **Surface and Coatings Technology**, v.114, n.2., p.260-268, May 1999.
81. TURNER, G.P.A. **Paint Chemistry and Principles of Paint Technology** 3rd Ed. Great Britain: Chapman And Hall. 1988.
82. ULLETT, J. S.; GARRATT, M.; PEELER, D.T. **Degradation Metrics for Air Force Coating Failure Assessment Model**. In: Joint FAA/DOD/NASA Conference on Aging Aircraft, 6., Sep. 2002, San Francisco, Proceedings.
83. UMAN, M.A.; RAKOV, V.A. The interaction of lightning with airborne vehicles. **Progress in Aerospace Sciences**, v.39, P.6181, 2003. Disponível em: <<http://www.lightning.ece.ufl.edu/PDF/ProgressinAerospaceSciencespaper.pdf>>. Acesso em 29/07/2007.
84. VERA, R.; RAMIREZ, D.; GOMEZ, H.; COÑAJAHUA, C. Evaluation of Protecting Properties of Epoxy Coatings on Navy Steel by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **J. Chil. Chem. Soc.**, June 2005, v.50, n.2, p.489-494.
85. WERNICK, S.; PINNER, R.; SHEASBY, P. **The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys**, 5th Ed. Great Britain: Finishing Publications, 1987. 1273 p.
86. WISS, P.; CHEEVER, G.D., editors. **Interface Conversion for Polymer Coatings**. GDR: Springer Verlag, 1986.
87. WRANGLÉN, G. **An Introduction to Corrosion and Protection of Metals**. Great Britain: Chapman and Hall, 1985. 288 p.
88. XIA, L.; McCREERY, R. L. Chemistry of a Chromium Corrosion Coating on Aluminum Alloy AA2024-T3 Probed by Vibrational Spectroscopy. **J. Electrochem. Soc.**, v.145, p.3083-3089, 1998.
89. YELLOW chromating .Topic: 14082. ALUBOOK. Disponível em: <<http://www.alu-info.dk/html/alulib/modul/A00337.htm>>. Acesso em 30/07/2007.
90. YOSHIDA, I. V. P.; SOUZA, M. E. P.; ARIZA, E.; BALLESTER, M.; ROCHA, L.A.; FREIRE, C. M. A. Organicinorganic hybrid coatings for corrosion protection of galvanized steel and electroplated znfe steel. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, 16., 2004, Porto Alegre. Disponível em: <<https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/2671>>. Acesso em 23/07/2007.
91. ZHAN, X.; FILDES, J.M.; CHEN, M.S.; PENNY **Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Color Visible Imaging, and Infrared Imaging for Non**

- Destructive Evaluation of AntiCorrosion Coatings.** Boston : Northwestern University Infrastructure Technology Institute , May 1995. ITI Technical Report No.14. Disponível em: <http://iti.acns.nwu.edu/publications/technical_reports/tr14.html>. Acesso em 20/09/2005.
92. ZHANG, W.; BUCHHEIT, R.G. Effect of ambient aging on inhibition of oxygen reduction by chromate conversion coatings. **Corrosion**, v.59, n.4, p.356-362, 2003. Disponível em: <http://www.matsceng.ohio-state.edu/~FRANKEL/FCC/pubs/data/Zhang03_CorrV59n4.pdf>. Acesso em 23/07/2007.
93. ZIEGLER, W.W; NEWTON, W.W.; RHEE, I.; BHANSALI,K.; WHALEN, S.; PSICORIK, D.; MENKE, J. **Armed Services Test Protocol for Alternative Cleaner Performance Validation.** U.S. Army Aberdeen Test Center, Feb. 2000. Disponível em: <<http://aec.army.mil/dev/technology/protocol.pdf>>. Acesso em: 25/07/2007. (Project n.P2IF Project # 8204, report n.ATC-8256).