

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**UTILIZAÇÃO DE ALUMÍNIO RECOBERTO POR ASPERSÃO TÉRMICA EM
TUBULAÇÃO DE CONDENSADORES EVAPORATIVOS**

Luis Felipe Sverzut Baroni

São Carlos
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**UTILIZAÇÃO DE ALUMÍNIO RECOBERTO POR ASPERSÃO TÉRMICA EM
TUBULAÇÃO DE CONDENSADORES EVAPORATIVOS**

Luis Felipe Sverzut Baroni

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Sebastião Elias Kuri
Co-orientador: Dr. Carlos Alberto Della Rovere

São Carlos
2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B266ua Baroni, Luis Felipe Sverzut.
Utilização de alumínio recoberto por aspersão térmica em
tubulação de condensadores evaporativos / Luis Felipe
Sverzut Baroni. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
104 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2013.

1. Alumínio. 2. Corrosão. 3. Tratamento superficial. 4.
Espectroscopia de impedância eletroquímica. I. Título.

CDD: 620.186 (20ª)

DEDICATÓRIA

À minha mãe Rosa Lúcia e aos meus irmãos Carlos Eduardo e João Francisco pelo incentivo, força e principalmente pela união que nos fortalece.

À Larissa Portela pelo amor, carinho e paciência nos momentos de dificuldade.

CURRICULUM VITAE

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, 2008.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE
LUIS FELIPE SVERZUT BARONI
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 16 DE DEZEMBRO DE 2013.

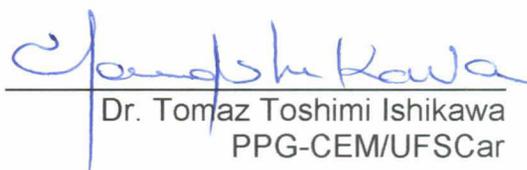
BANCA EXAMINADORA:



Dr. Sebastião Elias Kuri
Orientador
PPG-CEM/UFSCar



Drª Neide Aparecida Mariano
UNIFAL



Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri pela orientação e pela confiança na realização deste trabalho.

Ao Dr. Carlos Alberto Della Rovere pelas inúmeras contribuições e pela dedicação que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

À empresa Hydro Alumínio, pela oportunidade de realização deste trabalho, pelos profundos ensinamentos passados e pelos materiais disponibilizados.

Aos amigos do LabCorr Silvia Higa e Rodrigo da Silva.

Aos professores Dr. Tomaz Ishikawa e Dr. José Gregolin pela participação e contribuição para o enriquecimento do trabalho no exame de qualificação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e à Comissão de Pós-Graduação da Universidade Federal de São Carlos.

Às empresas Arotec, Tintas Calamar, Metaliza e Friozem, que disponibilizaram recursos para a viabilização deste trabalho.

RESUMO

O mercado de refrigeração industrial brasileiro está passando por uma transformação gradativa, na qual o alumínio vem se tornando um potencial substituto aos metais utilizados em tubulações e serpentinas. Nos condensadores evaporativos, o aço galvanizado se consagrou como o metal mais apropriado, uma vez que possui elevada resistência à corrosão e a atmosfera de trabalho nestes dispositivos é agressiva. Com o tratamento superficial correto, é possível tornar o alumínio uma alternativa viável para a substituição do aço galvanizado. No presente trabalho, foram aplicadas as técnicas de aspensão térmica a arco elétrico e o recobrimento com tinta anti corrosiva para se obter um material com maior resistência à corrosão, melhores propriedades térmicas e preço de mercado competitivo. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e potencial de circuito aberto foi utilizada para avaliar o desempenho dos diferentes tratamentos de superfície utilizados e a caracterização destes tratamentos foi realizada através de microscopia confocal e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os ensaios eletroquímicos mostraram que um revestimento composto por uma camada interna de NiCr e externa de alumínio AA1100 recobertos por aspensão térmica não é efetivo para a proteção de tubos de alumínio expostos a um ambiente alcalino com pH acima de 10,5, como em tubulações de condensadores evaporativos. Já o revestimento composto por uma camada de alumínio AA1100 aplicado por aspensão com posterior aplicação de resina epóxi melamínica é uma alternativa viável para esta aplicação.

ALUMINUM ARC SPRAY COATINGS FOR EVAPORATIVE CONDENSER PIPING SYSTEM

ABSTRACT

In evaporative condenser production, galvanized steel has become the most suitable material for piping system production, since it has high corrosion resistance and relative low commercial value. With proper surface treatment, it is possible to make aluminum an efficient alternative for the replacement of galvanized steel on these refrigeration equipment. In this work, thermal spray and organic coating spray were used to cover an aluminum substrate in order to achieve a material condition with better corrosion resistance and better thermal properties. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and open circuit potential were used to evaluate different surface coatings performance. Microstructural characterization of the coatings was made through scanning electron microscope (SEM) and confocal microscope. Electrochemical tests showed that a coating composed of an inner layer of NiCr and external layer of AA1100 aluminum alloy applied by thermal spraying is not effective for the protection of aluminum tubes exposed to an alkaline environment with pH above 10.5, as in evaporative condensers piping system. Yet the coating comprised of a AA1100 aluminum alloy applied by thermal spraying and subsequent application of epoxy resin is a viable alternative for this application.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Condensadores Evaporativos	5
2.2 Corrosão do Alumínio e Suas Ligas.....	8
2.2.1 Camada Passiva	9
2.2.2 Dissolução do Alumínio em Meio Aquoso	11
2.2.3 Potencial x pH – Diagrama de Pourbaix.....	14
2.2.4 Corrosão em Meio Alcalino	18
2.3 Técnicas de Recobrimento de Superfícies.....	23
2.3.1 Aspersão Térmica	23
2.3.1.1 Características Gerais.....	26
2.3.1.2 Aspersão Térmica a Arco Elétrico.....	29
2.3.2 Revestimentos Orgânicos	32
2.3.2.1 Composição dos Revestimentos Orgânicos.....	33
2.3.2.2 Revestimentos com Ligante Epóxi.....	33
2.4 Técnicas Eletroquímicas	34
2.4.1 Ensaio de Potencial de Circuito Aberto	35

2.4.2 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Materiais	41
3.2 Corpos de Prova	44
3.3 Avaliação dos Revestimentos	45
3.3.1 Caracterização Microestrutural	45
3.3.2 Ensaio Eletroquímico	47
3.3.2.1 Definição do Eletrólito	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Análise Morfológica	55
4.1.1 Análise Microestrutural dos Revestimentos Pré-Ensaio	55
4.1.2 Análise Microestrutural Pós-Ensaio	63
4.1.3 Análise Superficial	69
4.1.3.1 Comparação das Superfícies Antes e Depois do Ensaio Eletroquímico	77
4.2 Ensaio Eletroquímico	78
4.2.1 Potencial de Circuito Aberto (E_{oc})	79
4.2.2 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	83
4.2.2.1 Análise Qualitativa	84
4.2.2.2 Análise Quantitativa	92
5 CONCLUSÕES	97
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Potencial de corrosão das principais ligas comerciais de alumínio.....	14
Tabela 2.2 Valores de energia livre dos principais íons presentes no sistema água-alumínio.....	16
Tabela 2.3 Comparação de características de processo de aspersão térmica.....	26
Tabela 3.1 Composição química da liga de alumínio utilizada como substrato.....	42
Tabela 3.2 Composição química da liga 80Ni-20Cr.....	43
Tabela 3.3. Configuração dos revestimentos aplicados nos diferentes corpos de prova.....	44
Tabela 3.4 Resultado da análise de água de uma amostra de água retirada em campo de um condensador evaporativo.....	51
Tabela 4.1 Resumo dos valores de E_{oc} obtidos nos patamares após a estabilização do sistema.....	82
Tabela 4.2 Resumo dos resultados dos ensaios eletroquímicos.....	92
Tabela 4.3 Dados numéricos dos elementos dos circuitos equivalentes.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Ciclo de refrigeração com indicação de seus principais componentes: compressor, condensador, válvula de expansão e evaporador.....	4
Figura 2.2 Foto ilustrativa do interior de um condensador evaporativo, indicando seus principais componentes: 1 – eliminador de gotas; 2 – borrifadores; 3 – serpentina condensadora. Os ventiladores e a bomba d'água estão localizados na parte inferior e não é possível sua visualização.....	5
Figura 2.3 Desenho esquemático do funcionamento do condensador evaporativo.....	6
Figura 2.4 Detalhamento da estrutura da camada passiva: camada interna compacta de alumina amorfa e camada externa hidratada composta por baierita ou boemita.....	10
Figura 2.5 Influência dos elementos de liga no potencial de corrosão de ligas de alumínio.....	13
Figura 2.6 Diagrama de Pourbaix para o alumínio puro.....	17
Figura 2.7 Curvas de polarização catódica do alumínio puro em meio alcalina, com diferentes concentrações de NaOH.....	20
Figura 2.8 Curvas de polarização do alumínio puro, obtidas através de diferentes rotações em corpo de prova submerso em solução alcalina (0,01M NaOH).....	21
Figura 2.9 Curva de potencial x tempo, indicando a variação do potencial com a corrente.....	22
Figura 2.10 Variação da taxa de corrosão com o aumento da tensão de cisalhamento exercido pelo eletrólito sobre a superfície do alumínio.....	23

Figura 2.11 Imagem de microscopia eletrônica de varredura, da seção transversal da estrutura lamelar de uma camada aspergida por plasma.....	27
Figura 2.12 Inclusões de óxido paralelas a superfície do substrato (veios escuros), retidas na microestrutura de uma camada produzida por aspersão térmica.....	28
Figura 2.13 Esquema dos tipos de poro encontrados no recobrimento por aspersão térmica.....	29
Figura 2.14 Esquema ilustrativo do processo de aspersão a arco elétrico.....	30
Figura 2.15 Microestrutura de uma camada de (a) alumínio e (b) zinco produzida por aspersão térmica a arco elétrico.....	31
Figura 2.16 (a) Estrutura química de um grupo epóxi e (b) estrutura química de uma resina epóxi comercial, onde Be representa o anel de benzeno.....	34
Figura 2.17 Célula eletrolítica típica de três eletrodos relacionada a um circuito equivalente.....	37
Figura 2.18 Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo.....	38
Figura 2.19 Representações de Bode para um processo corrosivo.....	38
Figura 3.1. Discos de alumínio provenientes de um tarugo utilizado para extrusão.....	40
Figura 3.2. Corpos de prova cortados, para ensaios de corrosão e caracterização microestrutural.....	44
Figura 3.3 Corpo de prova preparado para os ensaios eletroquímicos.....	47

Figura 3.4 Ilustração de (a) sistema utilizado para medidas eletroquímicas e (b) detalhe da célula eletrolítica a três eletrodos.....	48
Figura 3.5 Fluxograma do procedimento experimental utilizado no trabalho.....	48
Figura 3.6 Espectro da difração de raio-x do precipitado encontrado na célula eletrolítica. Os principais picos observados são referentes às fases $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$, $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CaCO_3	50
Figura 3.7 Variação do pH ao longo do tempo de ensaio.....	51
Figura 4.1 Na figura (a) observa-se a composição de CP1, contendo o substrato de alumínio (AA3103), o ligante (80Ni-20Al), a camada de alumínio metálica (AA1100) e o revestimento orgânico (epóxi); a figura (b) mostra as interfaces Substrato-Ligante- $\text{Al}_{\text{aspergido}}$ e (c) mostra o detalhe da interface $\text{Al}_{\text{aspergido}}$ -Epóxi; (d) apresenta um poro presente no revestimento metálico, onde é possível observar ainda que existe uma trinca interna no poro, indicada pela seta.....	53
Figura 4.2 A figura (a) apresenta a vista com o aspecto geral do recobrimento de CP2; as figuras (b) e (c) mostram as interfaces e em (d) observa-se um poro no revestimento orgânico e as pequenas partículas presentes em sua composição.....	54
Figura 4.3 A figura (a) apresenta a vista com o aspecto geral do recobrimento de CP3, e as figuras (b) e (c) mostram o detalhe das interfaces e em (d) um poro de aproximadamente 50 μm detectado por elétrons secundários em uma partícula de alumínio aspergido.....	55
Figura 4.4 Na figura (a) observa-se a composição de CP4, contendo o substrato de alumínio (AA3103), a camada de 80Ni-20Cr, e a camada de alumínio metálica (AA1100); a figura (b) mostra as interfaces Substrato-Ligante-NiCr e (c) a interface NiCr- $\text{Al}_{\text{aspergido}}$, onde se verifica a presença de estrutura dendrítica indicada pela seta.....	57

Figura 4.5 A figura (a) apresenta a vista com o aspecto geral do recobrimento de CP5; as figuras (b) e (c) mostram o detalhe das interfaces.....	58
Fig 4.6 A figura (a) apresenta a vista com o aspecto geral do recobrimento de CP6; a figura (b) mostra as duas interfaces do sistema de recobrimento; a figura (c) mostra a porosidade encontrada na interface NiCr-Al _{aspergido} além de trincas encontradas dentro de partículas no alumínio, indicadas pelas setas.....	59
Figura 4.7 As imagens de CP1 após o ensaio evidenciam que em (a) houve ataque ao revestimento de alumínio; e (b) mostra detalhes da região da camada epóxi atacada pelo eletrólito.....	61
Figura 4.8 As imagens de CP2 mostram (a) uma trinca na resina, originada de uma falha provável falha no embutimento; e a figura (b) mostra o que pode ser o acúmulo de produto de corrosão no interior dos poros.....	61
Figura 4.9 As imagens de CP3 mostram (a) surgiu uma trinca na interface Al _{aspergido} -Epóxi (b) mostra que a resina epóxi do revestimento está presente no topo da amostra, porém apresenta danos causados pelo eletrólito, conforme indicado na figura.....	62
Figura 4.10 A figura (a) mostra que algumas regiões do CP4 permaneceram intactas, porém a figura (b) mostra que houve corrosão e que o eletrólito entrou em contato com a camada de NiCr.....	63
Figura 4.11 A figura (a) mostra a visão geral do recobrimento duplex do CP5 e a figura (b) mostra que em alguns pontos houve corrosão na interface NiCr-Al _{aspergido}	64

Figura 4.12 A figura (a) mostra que em CP6 também houve alguns pontos de corrosão; a figura (b) mostra detalhes de um destes pontos.....	64
Figura 4.13 EDS realizado para a amostra CP5. As outras amostras apresentaram quantidade de óxido similar.....	66
Figura 4.14 Vistas da superfície de CP1 onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.....	68
Figura 4.15 Vistas da superfície de CP2 onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.....	69
Figura 4.16 Vistas da superfície de CP3 onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.....	70
Figura 4.17 Vistas da superfície de CP4 onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.....	71
Figura 4.18 Vistas da superfície de CP5 onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.....	72
Figura 4.19 Vistas da superfície de CP6 onde (a) possui área de 2,56 x	

2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.....	73
Figura 4.20 Imagens obtidas do CP2 antes do ensaio eletroquímico onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm e (b) possui área de 1,20 x 1,20 mm.....	74
Figura 4.21 Imagens obtidas do CP5 antes do ensaio eletroquímico onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm e (b) possui área de 1,20 x 1,20 mm.....	75
Figura 4.22 Gráfico de E_{oc} de CP1, CP2 e CP3.....	76
Figura 4.23 Gráfico de E_{oc} de CP4, CP5 e CP6.....	77
Figura 4.24 Gráfico de E_{oc} de AG e AL.....	78
Figura 4.25 Resultados obtidos para CP1 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.....	82
Figura 4.26 Resultados obtidos para CP2 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.....	82
Figura 4.27 Resultados obtidos para CP3 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.....	83
Figura 4.28 Resultados obtidos para CP4 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.....	85
Figura 4.29 Resultados obtidos para CP5 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.....	85
Figura 4.30 Resultados obtidos para CP6 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.....	86
Figura 4.31 Resultados obtidos para a amostra padrão AG (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.....	88
Figura 4.32 Resultados obtidos para a amostra padrão AL (a) Diagrama	88

de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.....

Figura 4.33 Circuitos equivalentes das amostras estudadas. São denominados (a) modelo 1 e (b) modelo 2..... 91

1 INTRODUÇÃO

Existem inúmeros tipos de sistemas de refrigeração industrial existentes nos mais diversos segmentos, como por exemplo, no processamento e conservação de alimentos, fabricação de produtos químicos, processos metalúrgicos, entre outros. Eles têm uma grande variedade de formas, tamanhos, arranjos dos componentes e uso.

Entre os sistemas de refrigeração está o condensador evaporativo. Neste dispositivo, o calor rejeitado pelo líquido refrigerante é transferido à água borrifada no exterior, que por sua vez é resfriada por uma corrente contínua de ar na direção contrária, ou seja, em contracorrente. A evaporação da água na corrente de ar é o mecanismo mais importante no resfriamento do refrigerante [1].

Particularmente, no condensador evaporativo a serpentina que transporta o refrigerante atualmente é produzida em aço galvanizado, pois é um material que possui preço relativamente baixo e uma alta resistência à corrosão.

Neste caso, a resistência à corrosão apresentada por este tipo de material é de suma importância, uma vez que este componente se encontra durante toda sua vida sendo borrifado por um jato de água com característica agressiva, com elevadas concentrações de sais, óxidos, hidróxidos e microorganismos [2], e geralmente apresenta elevado pH.

Internamente nesta tubulação, circula uma quantidade de amônia, que atua como líquido refrigerante. A amônia anidra não agride o aço galvanizado, e por isso não existe nenhum tratamento na superfície interna do tubo.

Sendo assim, para que o material da serpentina de um condensador evaporativo seja substituído, deve-se analisar sua resistência à corrosão provocada pela água de resfriamento do sistema, e pela amônia que circula em

seu interior, bem como suas propriedades relacionadas à transferência de calor.

Dentro desta proposta, o presente trabalho avaliou a possibilidade de substituição do aço galvanizado por uma liga de alumínio da série AA3103 com diferentes tratamentos superficiais, focando na resistência à corrosão necessária para a aplicação nesta atmosfera em particular.

Em relação ao aço galvanizado, o alumínio possui menor peso específico e maior coeficiente de troca térmica. Dentro das ligas de alumínio, a escolha da família AA3103, rica em manganês, se deu devido a sua elevada resistência à corrosão comparada à ligas ricas em outros elementos além de elevada extrudabilidade, característica importante uma vez que a fabricação deste componente é feita por extrusão.

Dois técnicas de recobrimento distintas foram utilizadas como tratamento de superfície da tubulação de alumínio: aspersão térmica a arco elétrico e recobrimento por spray com resina epóxi. Foram estudados dois revestimentos distintos, e em ambos os casos, as amostras continham uma dupla camada superficial, sendo a primeira uma camada metálica por aspersão e a segunda com a finalidade de fechar a porosidade deixada pela primeira camada.

O primeiro grupo de amostras possui como primeira camada o alumínio comercialmente puro recoberto por aspersão térmica, e como segunda camada um revestimento orgânico anti corrosivo de natureza epóxi, aplicado manualmente por spray. Neste caso a camada metálica tem por objetivo a proteção catódica do substrato, e a orgânica de fechar os poros da primeira camada além de atuar como proteção por barreira.

O segundo grupo de amostras apresenta como primeira camada uma liga de níquel-cromo, com a função de reduzir a área superficial da tubulação em contato com a atmosfera e a segunda camada composta por alumínio comercialmente puro, sendo que ambas as camadas foram aplicadas por

aspersão térmica. Esta segunda camada, além de fechar os poros da primeira também atua como proteção catódica.

Além do fator econômico da substituição do aço galvanizado por alumínio, este trabalho visa também aprofundar-se na técnica de recobrimento em superfícies de alumínio por aspersão térmica. Por se tratar de um método robusto para proteção contra corrosão, este mercado vem se profissionalizando e cada vez mais migrando das pequenas indústrias que fazem aplicação manual para empresas especializadas com aplicação automatizadas, e com isso novos desenvolvimentos nesta área são fundamentais para que este crescimento continue de forma plena.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Condensadores Evaporativos

Um sistema de refrigeração industrial é composto por diversos componentes, como condensador, evaporador, compressor, tubulação, válvula de expansão, etc. Dentre eles, o condensador é responsável por rejeitar o calor do sistema composto pelo calor absorvido pelo evaporador e pelo calor relativo à energia absorvida na compressão do refrigerante. A Figura 2.1 representa um ciclo de refrigeração convencional, com todos os seus componentes incluindo condensador, evaporador e compressor.

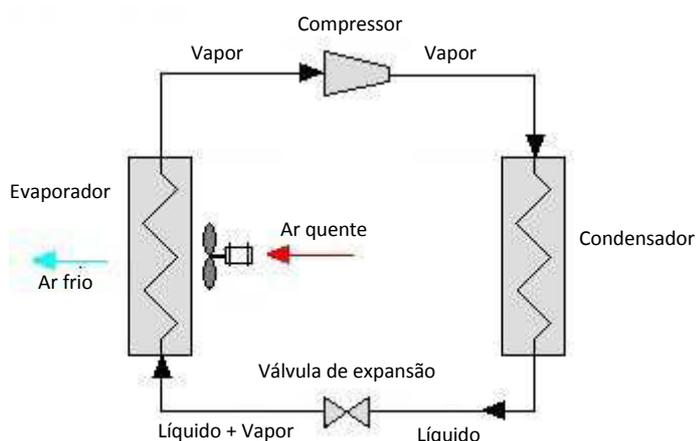


Figura 2.1 Ciclo de refrigeração com indicação de seus principais componentes: compressor, condensador, válvula de expansão e evaporador.

Existem diferentes tipos de condensadores utilizados atualmente, sendo os mais comuns o resfriado a ar, resfriado a água e evaporativos, sendo o último uma junção dos outros dois tipos, e o mais utilizado em projetos de refrigeração industrial. Conforme ilustrado na Figura 2.2, sua composição básica consiste em ventilador, bomba d'água, borrifadores, eliminador de gotas e serpentina condensadora para o refrigerante [1].

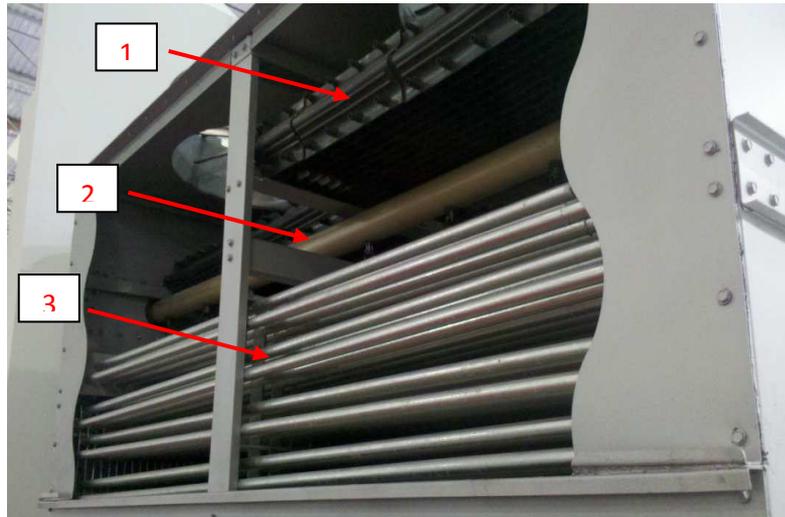


Figura 2.2 Foto ilustrativa do interior de um condensador evaporativo, indicando seus principais componentes: 1 – eliminador de gotas; 2 – borrifadores; 3 – serpentina condensadora. Os ventiladores e a bomba d’água estão localizados na parte inferior e não é possível sua visualização.

O líquido refrigerante superaquecido entra na serpentina em forma de vapor na parte de cima do sistema. A água que se encontra armazenada no reservatório na parte de baixo da unidade condensadora é bombeada para a região superior e borrifada na forma de spray sobre a tubulação da serpentina, enquanto o ar externo é soprado na direção contrária pelos ventiladores, que podem ser do tipo turbina ou centrífuga. O esquema que representa este sistema está ilustrado na Figura 2.3.

O contato das gotículas de água com a tubulação aquecida pelo refrigerante faz com que haja a alteração no estado físico da água, passando de líquido para gasoso. Neste ponto, a temperatura externa da superfície da tubulação tende a se aproximar da temperatura de bulbo úmido do ar externo, que é uma medida de temperatura que leva em consideração a umidade relativa do ar no sistema, e assim ocorrerá a transferência de energia do refrigerante que se encontra em alta temperatura para a água de relativa baixa temperatura [3].

O ar quase saturado deixa o condensador pela parte superior numa temperatura inferior à temperatura de saturação correspondente, ou seja, à temperatura correspondente à pressão no interior do condensador. O refrigerante então é drenado do condensador para a região de alta pressão do sistema.

Como o principal mecanismo de remoção de calor do refrigerante é a evaporação da água em contato com a tubulação metálica, o condensador evaporativo é considerado um dispositivo sensível a bulbo úmido [3].

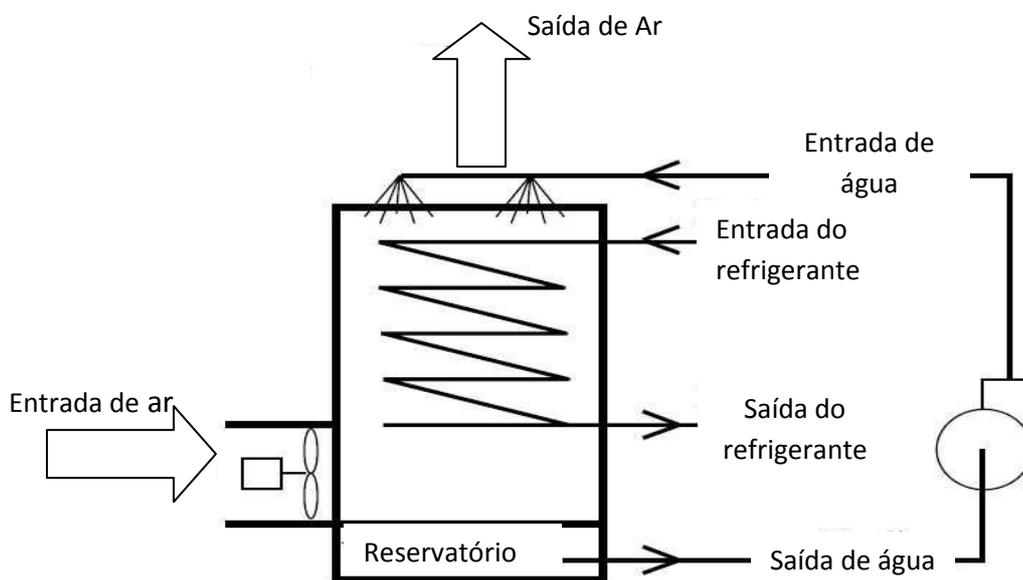


Figura 2.3 Desenho esquemático do funcionamento do condensador evaporativo [3].

Igual aos condensadores resfriados por água, os evaporativos transferem primeiro o calor até a água, e a seguir, da água para o ar externo. No entanto, ele combina a função da torre de resfriamento e do condensador num só componente. A água do condensador evapora diretamente sobre os tubos da serpentina, gerando troca de calor e de massa entre a água e o ar. Cada libra de água evaporada remove aproximadamente 1.000 BTUs do refrigerante que flui nos tubos [4].

O ar de descarga do condensador que contém vapor d'água é rejeitado para fora e ar novo é aspirado para substituí-lo. Podem ser instalados externamente para permitir o acesso direto do ar externo ou internamente, desde que o ar externo e o ar de descarga sejam transportados por dutos específicos [4].

Uma importante característica dos condensadores evaporativos é o seu dimensionamento em projetos de refrigeração industrial. O tamanho e capacidade irão influenciar diretamente o volume de material utilizado na fabricação da serpentina do trocador de calor. Geralmente, o dimensionamento é realizado a partir de cálculos de carga térmica e dados de catálogo fornecidos pelos próprios fabricantes deste tipo de componente.

A eficiência do condensador cresce com o abaixamento da temperatura de bulbo úmido e com o aumento da temperatura de condensação, sendo comum que os fabricantes forneçam dados de capacidade associados a estas duas variáveis [1].

Via de regra, as instalações frigoríficas operam a carga máxima de projeto somente numa fração mínima do tempo de trabalho do sistema. Na maior parte do tempo, a carga térmica e/ou as condições ambientais são inferiores à de projeto permitindo a operação do sistema a pressões de condensação mais baixas.

Um dos parâmetros utilizados para realizar o dimensionamento de condensadores evaporativos é a pressão/temperatura do refrigerante necessária para retirar a carga térmica do sistema operando em capacidade máxima.

2.2 Corrosão do Alumínio e Suas Ligas

O alumínio geralmente apresenta elevada resistência à corrosão em meios neutros, aquosos ou secos. Peças e componentes de alumínio podem

trabalhar durante anos sem a necessidade de substituição ou manutenção por motivos de corrosão, e por isso é utilizado em diversos segmentos da indústria onde existe a necessidade de um material mecanicamente resistente, leve, e inerte.

Alguns exemplos da utilização do alumínio onde a resistência à corrosão é de suma importância são a indústria química, como tanques de armazenamento e tubulação para transporte de produtos químicos; na indústria alimentícia, como recipientes, embalagens e latas de refrigerante ou cerveja; e na indústria de transportes, com a utilização em peças e componentes estruturais [5].

2.2.1 Camada Passiva

A camada de óxido possui espessura entre 4 e 10nm, porém pode chegar a valores bem maiores com determinados tratamentos em alta temperatura. Se houver o desprendimento de uma região protegida por este filme e a superfície do metal ficar exposta a algum ambiente oxidante, rapidamente outra camada se formará e o metal estará protegido novamente. A corrosão do alumínio ocorrerá somente em ambientes onde a auto-reposição não for possível.

Conforme ilustrado na Figura 2.4, observa-se que existe uma divisão do filme de óxido em duas camadas distintas:

- A camada interna é uma barreira de alumina (Al_2O_3) amorfa e compacta, cuja espessura é determinada somente pela temperatura ambiente, sendo que sua taxa de crescimento independe da pressão de oxigênio do ambiente. O comportamento da taxa de crescimento segue uma curva parabólica até cerca de 400°C e após esta temperatura apresenta um comportamento linear. O mecanismo de formação se dá pela migração dos íons Al^{3+} da superfície do metal através da barreira formada pelo filme, e sua espessura máxima é de aproximadamente 4nm [6].

- A camada externa é composta por óxido de alumínio hidratado, e é mais espessa e mais permeável que a camada interna. Sua formação ocorre pela reação com o meio externo, e sua espessura final é alcançada apenas após longo período de crescimento, dependendo das condições físico-químicas do ambiente. Em contato prolongado com água, existe a tendência de que esta camada continue crescendo e sofra transformação alotrópica para baierita, $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ formada abaixo de 70°C , ou boemita, $(\text{AlO}(\text{OH}))$, acima de 100°C . Estas fases são menos densas que a alumina amorfa [5].

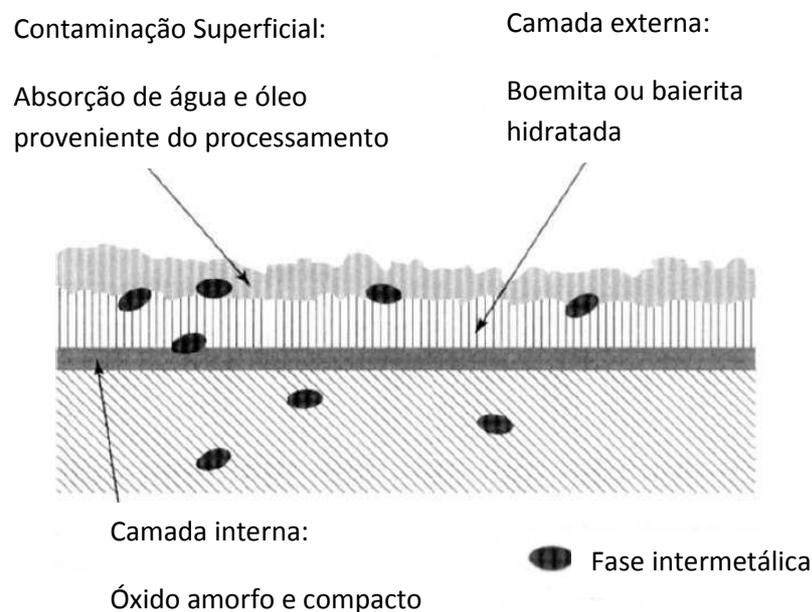


Figura 2.4 Detalhamento da estrutura da camada passiva: camada interna compacta de alumina amorfa e camada externa hidratada composta por baierita ou boemita [6].

A ocorrência da camada de óxido pode ser vista como o resultado do equilíbrio dinâmico de duas forças opostas – a que tende a formar a camada compacta e a que tende a destruí-la [6]. Caso as forças destrutivas não estejam presentes, como em ar seco, por exemplo, o filme será composto somente pela camada interna, que chegará rapidamente em sua espessura

limite. Caso haja força destrutiva, o óxido será hidratado mais rápido do que é formado, e com isso apenas uma pequena parte da camada interna irá permanecer na superfície. Pode-se dizer, portanto, que entre estes extremos existe um equilíbrio entre as duas forças, o que resultará numa camada subdividida em duas fases distintas [6].

A concentração de elementos de liga no metal é diferente daquela encontrada no filme de óxido, portanto sua taxa de crescimento e propriedades superficiais dependerão de sua própria composição, e não da composição do alumínio. Alguns metais, por exemplo, podem ter sua taxa de corrosão diminuída caso contenha algum elemento de liga que reaja preferencialmente com o oxigênio, formando uma camada passiva que desacelera a difusão dos íons metálicos caso ocorra uma reação de oxidação.

Alguns elementos de liga presentes no alumínio irão fortalecer a camada passiva pela formação de óxidos mistos, caso sua estrutura seja compatível. Ligas da série 5xxx têm excelente resistência à corrosão devido ao magnésio. Já alguns elementos irão agir de forma oposta, e reduzir as propriedades protetoras da camada natural, como é o caso do cobre. Ligas da série 2xxx e 7xxx apresentam baixa resistência à corrosão por este motivo [6].

2.2.2 Dissolução do Alumínio em Meio Aquoso

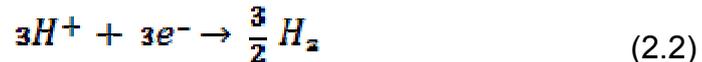
A dissolução do alumínio em meio aquoso se dá através da transferência dos átomos em sua forma metálica, em estado de oxidação 0 na superfície do metal, para a forma iônica onde passa a ficar dissolvido em solução. Em termos simplificados, a reação de oxidação do alumínio em água pode ser descrita conforme a reação 2.1:



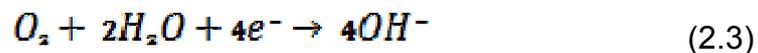
Esta reação é balanceada pela reação de redução dos íons presentes em solução, através da captura dos elétrons liberados pelos átomos de

alumínio. Em meios aquosos neutros apenas duas reações de redução podem ocorrer, sendo elas a redução dos íons de hidrogênio (reação 2.2) ou a redução do oxigênio dissolvido na água (reações 2.3 e 2.4).

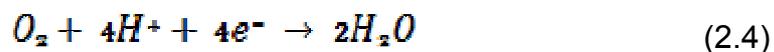
Redução do hidrogênio:



Redução do oxigênio em meio alcalino:

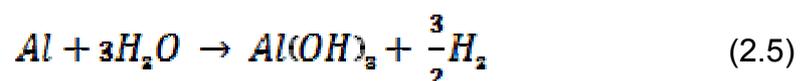


Redução do oxigênio em meio ácido:



A uma temperatura de 20°C em pressão atmosférica, a solubilidade do oxigênio em água é de 43,4 mg/kg, e este valor é reduzido com o aumento da temperatura, sendo que a 80°C a solubilidade cai para 13,8 mg/kg [6].

Uma das reações globais que representam a corrosão de alumínio em meio aquoso, obtida pela soma das equações 2.1 e 2.2, pode ser representada da seguinte maneira:



Os produtos da corrosão são o hidróxido de alumínio, que é insolúvel em água e se precipita na forma de um gel de aparência clara, e hidrogênio. Nesta reação, 27g de alumínio formam 33g de hidrogênio, o que pode gerar um potencial risco dependendo da aplicação em que o metal está envolvido. No caso de vasos de pressão onde existe uma reação corrosiva em progresso, por

exemplo, a liberação de hidrogênio oriunda da corrosão do alumínio pode levar a ruptura catastrófica do vaso [6].

A composição da liga de alumínio pode afetar tanto o tipo quanto o grau de corrosão. Dependendo da fase formada e da quantidade que esta representa no total da microestrutura, o potencial de corrosão varia significativamente, e será determinado pela solução sólida majoritária. A Figura 2.5 representa esta variação de potencial de acordo com alguns elementos de liga típicos em ligas de alumínio comerciais.

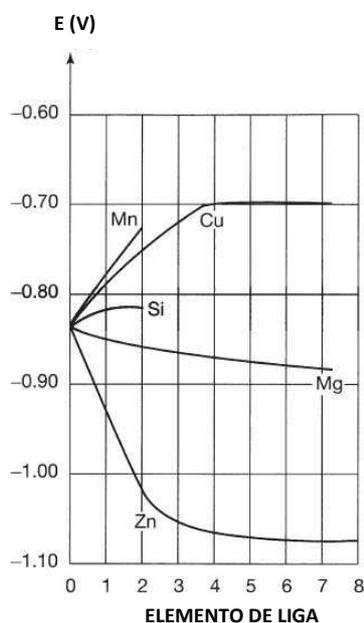


Figura 2.5 Influência dos elementos de liga no potencial de corrosão de ligas de alumínio [6].

O zinco é responsável por reduzir o potencial de corrosão em solução aquosa, e por este motivo as ligas 7xxx possuem o menor potencial entre todas as ligas de alumínio. Já o cobre aumenta o potencial de corrosão. Os potenciais de corrosão típicos de algumas ligas comerciais estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Potencial de corrosão das principais ligas comerciais de alumínio [6].

LIGA	POTENCIAL (mV sce)
1060	-750
1100	-740
3003	-710
3004	-750
6060	-710
6063	-740
7072	-860
7075	-740

Partículas de segunda fase precipitadas na matriz não alteram significativamente o potencial de corrosão. O fato de estas partículas apresentarem potenciais diferentes da matriz de solução sólida pode ser responsável por gerar células galvânicas localizadas formadas entre o precipitado e a matriz.

Geralmente as ligas de alumínio possuem mais de um elemento de liga principal em sua composição, e o efeito causado no potencial de corrosão por estes elementos é aproximadamente aditivo. A quantidade destes elementos retida em solução sólida depende do histórico de processamento do material, assim, a natureza da conformação mecânica e o tratamento térmico influenciam no potencial de corrosão final [5].

2.2.3 Potencial x pH – Diagrama de Pourbaix

O diagrama *Potencial x pH* é uma representação gráfica das relações, derivadas das equações de Nerst, entre o pH e o potencial de equilíbrio (E) das reações eletroquímicas mais prováveis ocorrendo em uma solução contendo um determinado elemento [7]. As relações de equilíbrio dadas para uma determinada concentração do elemento em questão, ou ainda pela razão das atividades de dois elementos dissolvidos, resultam nas linhas de E-pH. Este

tipo de diagrama sintetiza diversas informações importantes sobre reações eletroquímicas, e torna possível determinar campos de estabilidade de elementos em certas condições específicas de forma rápida e objetiva.

Os diagramas de Pourbaix são compostos por áreas de domínio das espécies, divididas em regiões de corrosão, imunidade ou passivação. A linha mais baixa de E-pH indica o limite entre o domínio de estabilidade do metal e o domínio de estabilidade de seu íon (ou óxido). Abaixo desta linha, o metal é estável e a corrosão não acontece (região de imunidade). Acima desta linha, o metal não é estável e tende a se oxidar e se dissolver na forma de íons, e está numa região ativa, ou de corrosão.

Resumidamente, o diagrama de Pourbaix pode ser dividido nas seguintes regiões:

- Corrosão: onde existe o produto de corrosão dissolvido na solução. Pourbaix definiu a concentração de 10^{-6} M como um limite mínimo, acima do qual pode ser assumido que ocorre corrosão.

- Passivação: onde um óxido ou hidróxido insolúvel é formado na superfície do metal.

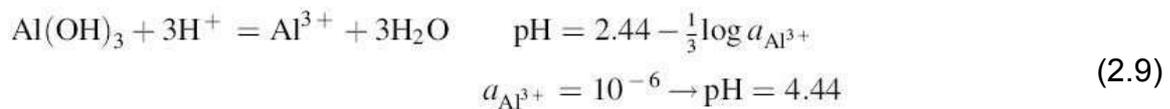
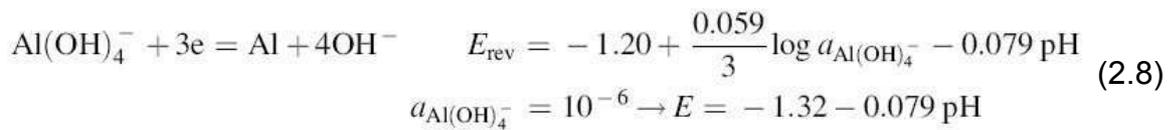
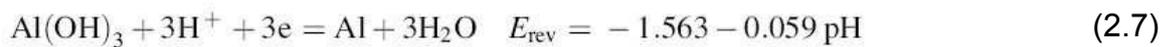
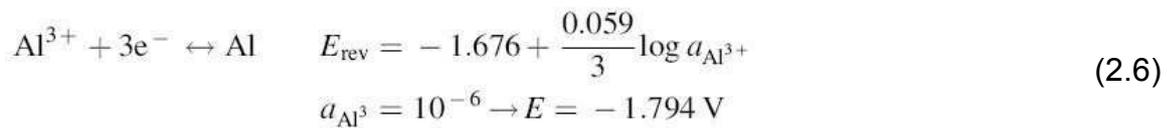
- Imunidade: a concentração de íons M^{n+} é menor do que 10^{-6} M.

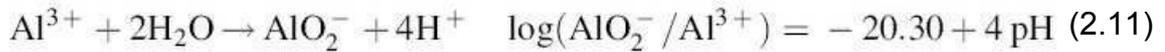
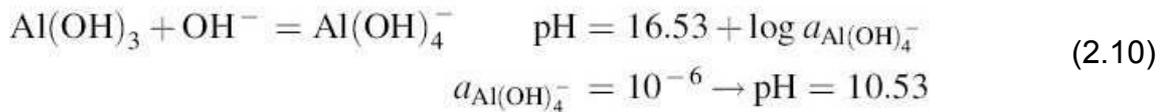
Utilizando-se os dados de energia livre dos íons presentes no sistema de alumínio em solução aquosa contendo seus próprios íons, presentes na Tabela 2.2, é possível calcular o potencial de equilíbrio utilizando a equação de Nerst, e assim construir o diagrama de Pourbaix para este sistema [8].

Tabela 2.2 Valores de energia livre dos principais íons presentes no sistema água-alumínio [8].

COMPOSTO QUÍMICO	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
Al ³⁺ _(aq)	-485
Al(OH) ₄ ⁻ _(aq)	-1297
Al(OH) ²⁺ _(aq)	-694
OH ⁻ _(aq)	-694
H ₂ O	237
Al(OH) ₃ amorfo (Al ₂ O ₃ . 3H ₂ O)	1137
Al(OH) ₃ gibsita (Al ₂ O ₃ . 3H ₂ O)	1154
Al ₂ O ₃ . H ₂ O boemita	1825

As equações abaixo 2.6 a 2.11 apresentam características importantes no diagrama de Pourbaix do alumínio em solução com concentração de 10⁻⁶ M:





A Figura 2.6 representa o diagrama de Pourbaix do alumínio considerando estabilidade da água a $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ e $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$. Al(OH)_3 corresponde a gibsite e a concentração das diferentes espécies dissolvidas (Al^{3+} e Al(OH)_4^-) estão em equilíbrio e são iguais a 10^{-6} M . As regiões de estabilidade correspondem ao alumínio metálico, seus óxidos e os íons Al^{3+} e Al(OH)_4^- . Neste caso a concentração é igual à atividade, portanto o coeficiente de atividade é igual a 1.

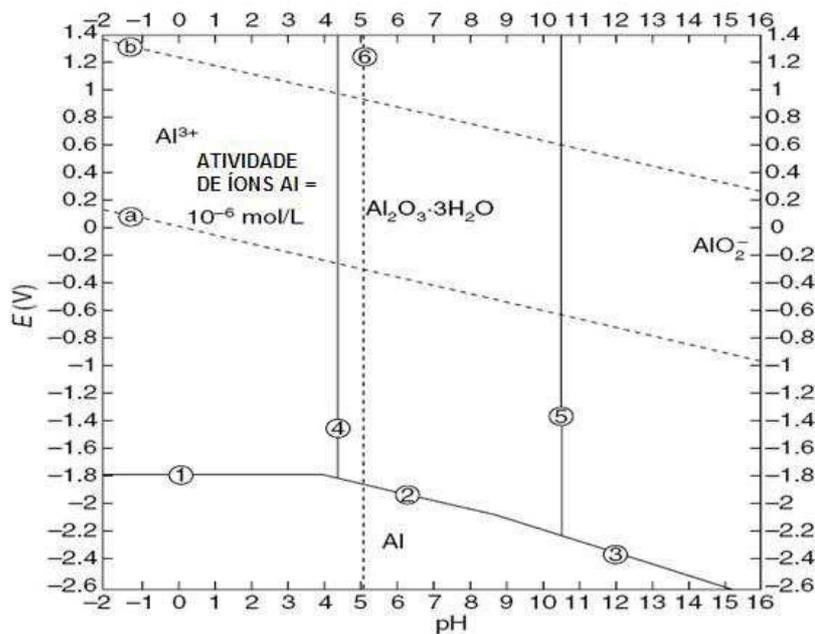


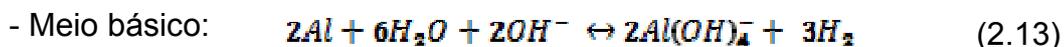
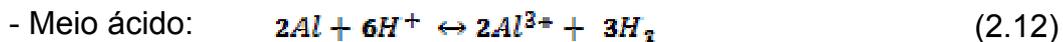
Figura 2.6 Diagrama de Pourbaix para o alumínio puro [8].

A linha 1 do diagrama da figura 2.6 representa a equação (2.6) e indica o potencial de proteção do alumínio, e em potenciais abaixo desta linha, a corrosão inexistente. Na prática, potenciais de proteção catódica que

correspondem a 100% de proteção do alumínio devem estar abaixo desta linha [8]. O comportamento anfótero do alumínio é representado pela linha 6, referente a equação (2.11). Ele pode ser oxidado tanto em ambientes ácidos (com a formação de Al^{3+}) quanto em ambientes básicos (com a formação de AlO_2^-).

A análise do diagrama permite observar que o potencial da evolução do hidrogênio é maior que o das reações (2.6) e (2.8) (linhas 1 e 3 do diagrama), que representam o equilíbrio das espécies Al^{3+} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ respectivamente. Para ambos os casos, o metal pode sofrer processo corrosivo e a evolução do hidrogênio é termodinamicamente possível nas regiões catódicas das células galvânicas formadas localmente na superfície do metal [8].

Fora dos limites da região passiva do diagrama, o alumínio pode sofrer corrosão em:



O diagrama também indica que o alumínio é passivo entre pH 4 e 9, que corresponde à estabilidade da camada de óxido presente na superfície do metal. As várias formas dos óxidos de alumínio exibem solubilidade mínima em pH 5, a uma temperatura de 25°C. Os limites de passividade dependem da temperatura, da forma do óxido presente, e da baixa dissolução do alumínio [8].

2.2.4 Corrosão em Meio Alcalino

Sabe-se que o alumínio é um metal bastante reativo quando não está recoberto por sua camada passiva. Em ambientes com elevado pH, principalmente em soluções aquosas, o filme de óxido tende a ser destruído expondo a superfície do metal ao ambiente, e logo após novo filme é formado e a taxa de corrosão diminui. Este mecanismo de dissolução e crescimento da camada passiva são processos competitivos, e ocorrem simultaneamente [6].

A reação anódica do alumínio que ocorre na presença da camada de óxido na superfície pode ser dividida em dois mecanismos diferentes. O primeiro, classificado como reação direta, compreende a difusão dos íons Al^{3+} da superfície para a solução através do filme passivo, e a reação indireta que ocorre através da formação e dissolução do filme passivo [9]. Como os íons de alumínio não são termodinamicamente estáveis em solução alcalina [10,11], pode-se tomar como única forma de corrosão anódica do alumínio o mecanismo de formação e dissolução do filme.

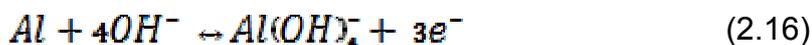
Para a formação do filme passivo os íons hidróxido irão atacar o metal gerando $Al(OH)_3$, que ficará em uma camada aderida a superfície. Após a formação da primeira camada de óxido, passa a ocorrer a migração de OH^- na direção da interface metal/óxido, onde continuará ocorrendo a formação de $Al(OH)_3$, de acordo com a reação:



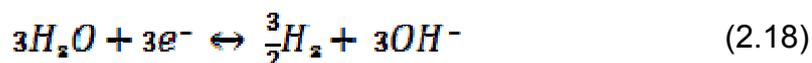
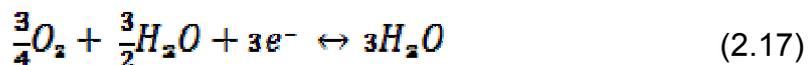
A dissolução do filme ocorre pelo ataque de OH^- sobre o $Al(OH)_3$ formado na reação (2.14) acima. Esta reação ocorrerá na interface óxido/solução, e o resultado é a formação de íons aluminato:



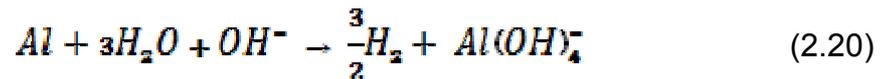
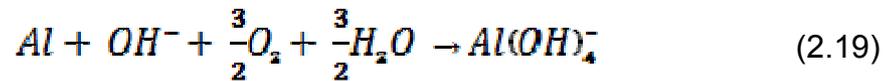
Como a reação anódica do alumínio compreende as duas etapas mostradas acima, a reação global pode ser escrita através da soma das equações (2.14) e (2.15):



Os elétrons gerados pela reação (2.16) serão prontamente consumidos pela reação catódica. No caso de uma solução aquosa aerada, pode ocorrer tanto uma redução do oxigênio (2.17) quanto da água (2.18):



Finalmente, somando-se as reações anódica e catódica que ocorrem no sistema simultaneamente, tem-se a reação global de corrosão do alumínio em soluções alcalinas:



De acordo com a reação (2.19), apenas íon aluminato é considerado como produto da corrosão, porém através de experimentos realizados, é possível observar bolhas na superfície do metal. Assim, pode-se dizer que a decomposição da água é o principal mecanismo da reação catódica ocorrendo no sistema [9].

Curvas de polarização catódicas obtidas para o alumínio puro em solução alcalina com diferentes concentrações de NaOH estão representadas na Figura 2.7, e mostram que os valores da corrente catódica não apresentam um valor limite, o que sugere que não existe redução do oxigênio. Por outro lado, os elevados valores absolutos mostram que a totalidade da taxa de redução é determinada pela dissolução da água [9].

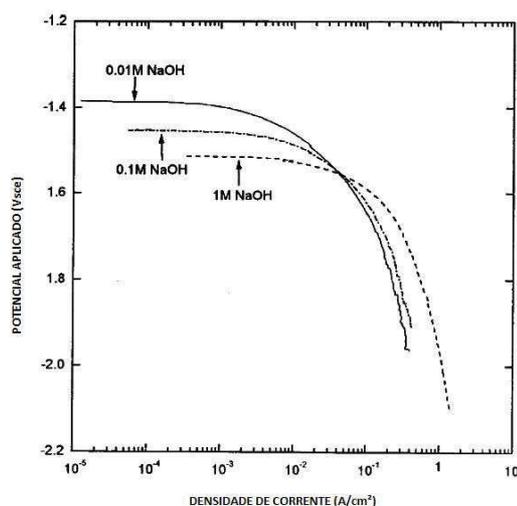


Figura 2.7 Curvas de polarização catódica do alumínio puro em meio alcalina, com diferentes concentrações de NaOH [9].

Caso haja movimento turbulento do eletrólito observa-se um aumento significativo no valor da corrente anódica com o aumento da turbulência, porém a corrente catódica aumenta apenas em pequeno grau. Isto ocorre, pois o aumento da velocidade do fluxo da solução eleva a taxa da reação anódica, o que gera um excesso de elétrons na superfície metálica levando o sistema a um menor potencial [9]. Na Figura 2.8 as curvas à direita apresentam maiores velocidades do eletrólito.

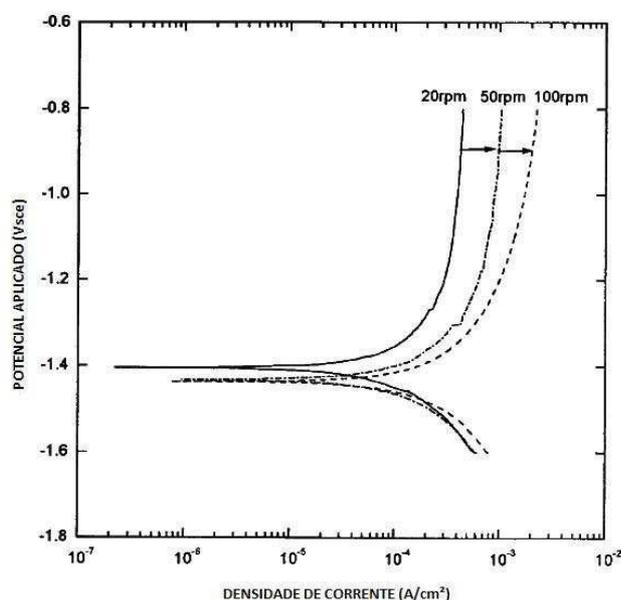


Figura 2.8 Curvas de polarização do alumínio puro, obtidas através de diferentes rotações em corpo de prova submerso em solução alcalina (0,01M NaOH) [9].

Num sistema de solução alcalina, o potencial aumenta com o tempo, até atingir um valor constante, e varia com a corrente aplicada, conforme pode ser observado na Figura 2.9. Este aumento pode ser explicado pelo crescimento do filme passivo, até atingir um tamanho limite.

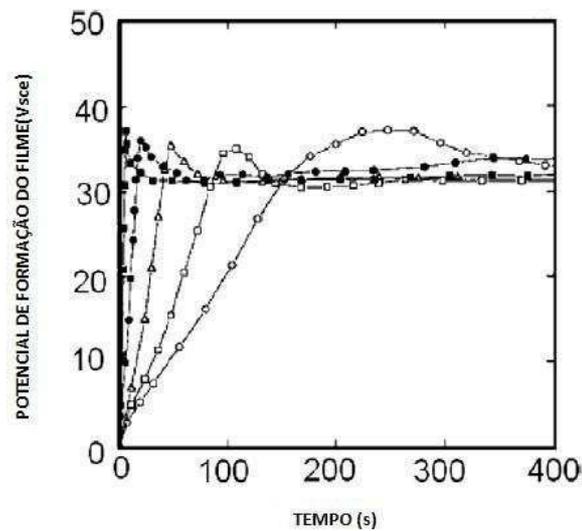


Figura 2.9 Curva de potencial x tempo, indicando a variação do potencial com a corrente [9].

Muitos fatores irão influenciar a taxa de corrosão do alumínio, entre eles o pH, temperatura e propriedades físico-químicas do eletrólito, a concentração de íons OH^- , a composição da liga, etc. Como a concentração de alumínio aumenta na solução com o tempo, a taxa de corrosão tende a diminuir no caso de soluções estáticas.

Quando o sistema apresenta movimento do eletrólito, a taxa de corrosão varia de acordo com a velocidade do fluxo, conforme ilustra a Figura 2.10. Em baixas velocidades, a corrosão é controlada pela transferência de massa na interface metal/solução, pois esta se encontra saturada de íons aluminato. A camada laminar de transferência de íons se torna mais fina com o aumento da velocidade do fluxo, e quando atinge um valor crítico, a taxa de corrosão passa a ser controlada pela taxa de dissolução do alumínio.

Quando o fluxo se torna turbulento, forças de cisalhamento retiram mecanicamente pequenas áreas de cobertura da camada de óxido, o que leva a um aumento exponencial na taxa de corrosão.

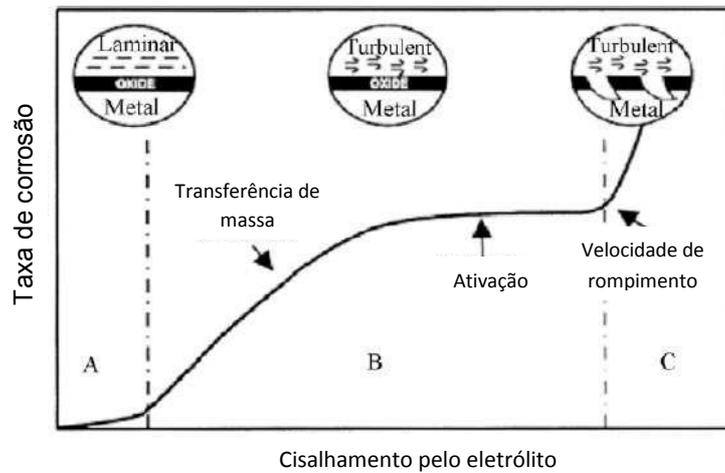


Figura 2.10 Variação da taxa de corrosão com o aumento da tensão de cisalhamento exercido pelo eletrólito sobre a superfície do alumínio [9].

2.3 Técnicas de Recobrimento de Superfícies

Nesta seção serão abordadas as duas técnicas de recobrimento de superfícies utilizadas neste trabalho: aspersão térmica e recobrimentos orgânicos anti corrosivos. Conforme explicado na seção 1, cada recobrimento exercerá uma função na proteção do substrato, e a resistência à corrosão final será dada pela interação das duas técnicas agindo simultaneamente.

2.3.1 Aspersão Térmica

Aspersão térmica é uma técnica utilizada para recobrimentos de superfície onde partículas sólidas ou semi-sólidas são depositadas sobre um substrato. As partículas aquecidas são aspergidas por um gás, formando um spray que irá se deformar plasticamente e solidificar imediatamente ao atingir a superfície do corpo.

Basicamente, o processo se dá pelo aquecimento de um fio, barra, ou pó até seu ponto de fusão simultaneamente à emissão do gás, em uma pistola de aspersão. A adesão das partículas na superfície é elevada, devido à alta temperatura e velocidade das partículas no momento do choque, formando uma camada rígida de estrutura lamelar [12].

Esta técnica possui algumas vantagens em relação a outros processos de recobrimento, como a possibilidade de aplicar o revestimento sobre peças de qualquer dimensão; é aplicado em baixa temperatura e não altera a microestrutura da superfície do substrato; custos competitivos e alta produtividade e a possibilidade de aplicar uma elevada variedade de materiais como recobrimento, podendo abranger metais, cerâmicas ou polímeros.

O processo de aspersão térmica possui diferentes formas de aquecimento e aspersão do recobrimento, algumas mais simples porém mais baratas que as outras. Entre os principais mecanismos de aplicação podemos citar:

- Aspersão a chama: podem ser utilizados diferentes tipos de alimentação do material de recobrimento, como pó, fio ou varetas. A energia da combustão de um gás misturado com oxigênio é utilizada para gerar uma chama quente, e geralmente é produzida por acetileno ou propano. No caso da utilização de pó, a alimentação pode ser axial ou perpendicular à direção do jateamento, já os fios e varetas são adicionados mecanicamente por um motor. A vantagem em se utilizar fios e varetas é a obtenção de uma camada mais rígida e compacta, devido ao maior grau de fusão [12].

- Aspersão por arco elétrico: dois fios são alimentados na pistola simultaneamente, cada um sendo conectado a um pólo de um gerador de corrente contínua, gerando um arco voltaico ao entrarem em contato e fundindo assim o arame. Por utilizar o arco voltaico para gerar calor, a eficiência térmica deste método é superior aos outros de aspersão térmica. O gás é aspergido sobre o arco, atomizando o elemento e direcionando-o ao substrato. Pode-se utilizar fios de diferentes composições e diâmetros para o recobrimento com

uma pseudo-liga de composição aproximada ao desejado [13]. Como a partícula é atingida pelo gás quando já se encontra em estado líquido, seu resfriamento começa imediatamente após sair da zona do arco elétrico e com isso a transferência de calor originada por este processo é a menor entre todas as outras técnicas de aspersão térmica. Devido à sua facilidade de aplicação, elevada qualidade na camada aspergida e baixo custo de produção, este método é hoje um dos mais utilizados na indústria, e por este motivo será utilizado no recobrimento das amostras neste trabalho.

- Aspersão térmica a plasma: neste processo um gás ou mistura de gases passa através de um arco elétrico de alta corrente. Em temperaturas suficientemente altas, o gás torna-se ionizado e as colisões entre os íons e elétrons geram energia radiante. Em geral, nitrogênio ou argônio são utilizados como gás de plasma, podendo conter adições de hidrogênio ou hélio para aumentar sua potência e velocidade [14]. Este processo é o mais versátil dentro da aspersão térmica, pois pode ser utilizado com a maior gama de materiais, além de produzir depósitos mais densos, menos porosos e mais aderentes.

- Aspersão térmica hipersônica (HVOF): trabalha a alta pressão de gases, atingindo velocidades de até 1800 m/s [12], permitindo uma camada densa e compacta de ligas metálicas. Este método pode ser dividido em dois subgrupos, sendo o primeiro de alta velocidade com pressurização do gás em 240 kPa e calor fornecido de 530 MJ. O segundo de ultra alta velocidade com pressurização de 830 kJ e calor fornecido de 1 GJ.

A Tabela 2.3 resume as principais características de cada um dos processos citados acima.

Tabela 2.3 Comparação de características de processo de aspersão térmica [14].

Característica	Vazão de gases (m ³ /h)	Temperatura média (°C)	Atmosfera em torno da gotícula	Velocidade de impacto (m/s)	Aderência relativa (1 a 10)	Coesão interlamelar	Teor de óxidos (%)	Custo relativo (1 a 10)
Processo								
Chama (Pó)	11	2200	CO, CO ₂ , H ₂ O	30	3	Baixa	6	3
Chama (Arame)	71	2800	N ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O	180	4	Média	4	3
Arco (Arame)	71	5500	N ₂ , O ₂	240	6	Alta	0,5-3	1
Plasma	4,2	5500	N ₂ , Ar, H ₂ , O ₂	240	6	Alta	0,5-1	5
Detonação	11	3900	N ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O	910	8	Muito Alta	0,1	10
HVOF	28-57	3100	N ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O	610-1060	8	Muito Alta	0,2	5
Plasma de alta energia	17-28	8300	N ₂ , Ar, H ₂ , O ₂	240-1220	8	Muito Alta	0,1	4
Plasma a vácuo	8,4	8300	Ar, He	240-610	9	Muito Alta	ppm	10

2.3.1.1 Características Gerais

A principal característica microestrutural de recobrimentos por aspersão térmica é a estrutura lamelar, e é a responsável pelo seu mecanismo de proteção. A dimensão aproximada das lamelas é de 60 µm de diâmetro e de 1 a 2,5 µm de espessura e são dispostas paralelas à superfície do substrato [7].

A existência de porosidade interlamelar é intrínseca ao processo de aspersão térmica, e o tamanho dos poros fica entre 10 e 100 µm [7]. É possível verificar claramente na Figura 2.11 as lamelas características deste processo. Partículas não fundidas também se encontram presentes na microestrutura da camada, e juntamente com as interfaces entre as lamelas e a porosidade, formam uma região de baixa aderência que pode levar à ruptura da camada como um todo.

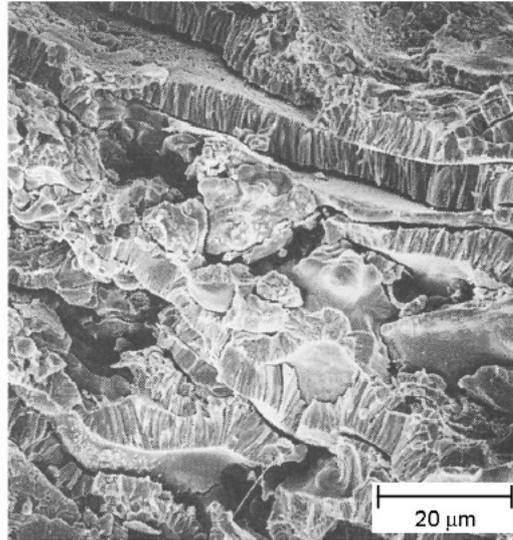


Figura 2.11 Fractografia da seção transversal da estrutura lamelar de uma camada de tungstênio aspergida por plasma [12].

A alta taxa de resfriamento também é uma característica típica deste processo. As pequenas partículas se chocam contra o substrato de massa infinitamente maior, e o seu calor é imediatamente transferido alcançando taxas de resfriamento da ordem de 10^5 a 10^8 °C/s [12]. Com isso várias estruturas são formadas pelas partículas, desde amorfas até metaestáveis. Duas estruturas principais são formadas no ato da solidificação: a das partículas deformadas, e a da região entre as partículas. A primeira possui tamanhos de grão inferiores a $5\ \mu\text{m}$, e a alta taxa de solidificação não permite que seja formada uma fase estável com a composição da liga do recobrimento.

Existe ainda uma grande quantidade de inclusões de óxido na estrutura do recobrimento. Estes óxidos são produzidos a partir da interação das partículas com a atmosfera, gerando uma fina camada de óxido na superfície, e são observados na Figura 2.12 na forma de veios escuros. Quanto maior a temperatura, mais espessa a camada de óxido recobrindo as partículas, e maior quantidade de inclusões será agregada à estrutura do recobrimento. No momento em que a partícula se choca contra a superfície do substrato, o filme

de óxido se rompe e fica retido após a solidificação das partículas. A presença de óxido geralmente é vista como uma característica negativa, pois reduz a coesão do recobrimento. Porém em certas aplicações ela se torna benéfica, pois aumenta em certo grau a dureza da camada.

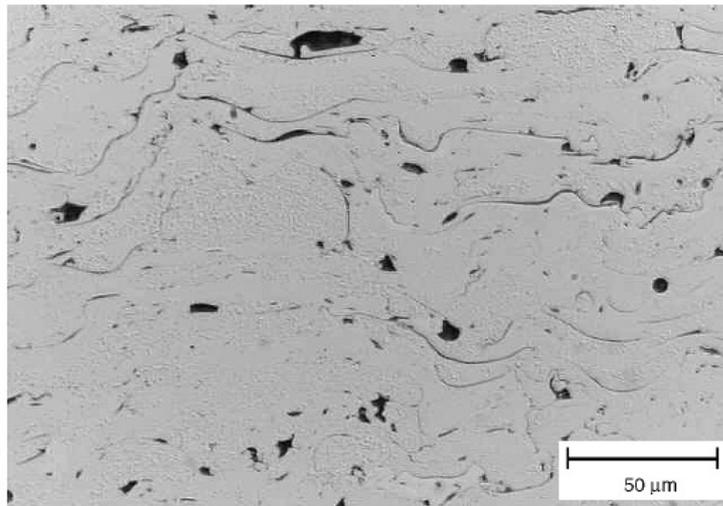


Figura 2.12 Inclusões de óxido paralelas a superfície do substrato (veios escuros), retidas na microestrutura de uma camada produzida por aspersão térmica [12].

A porosidade encontrada nos recobrimentos por aspersão térmica diminui a resistência e a aderência da mesma sobre o substrato, e pode levar a uma ruptura prematura, decapagem ou fragmentação da proteção. Poros abertos podem conectar a superfície do substrato à atmosfera ambiente, o que pode ser fatal quando a aplicação exige proteção contra corrosão.

Existem 7 tipos de poros presentes na microestrutura da camada aspergida [7]: o tipo 1 fica entre as lamelas, causada pelo empilhamento das partículas; o tipo 2 é causada pelo aprisionamento do gás utilizado no processo de aspersão; o tipo 3 é formado pela liberação do gás na solidificação do metal durante o processo; o tipo 4 é formado pela desintegração da partículas devido ao impacto na superfície do substrato; o tipo 5 é formado pelo condensação de partículas parcialmente evaporadas; o tipo 6 ocorre pela contração de

solidificação, ou interdendrítica; e o tipo 7 resulta de microtrincas formadas por fatores aleatórios. A Figura 2.13 ilustra os tipos de poros existentes.

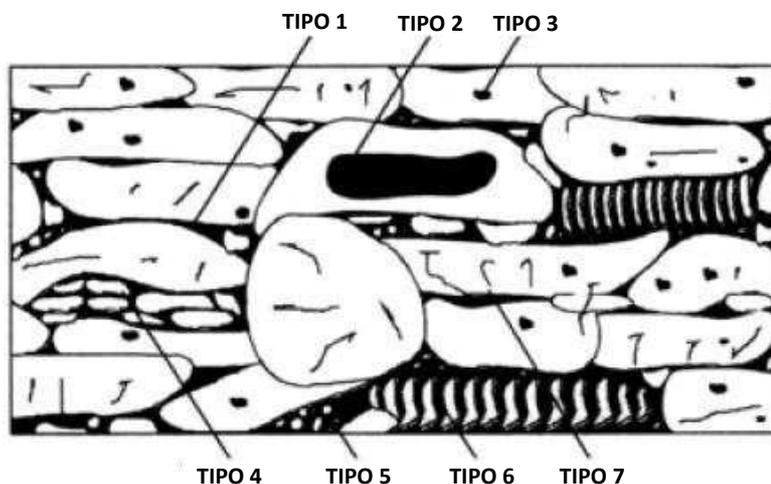


Figura 2.13 Esquema dos tipos de poro que podem ser encontrados no recobrimento por aspersão térmica [7].

2.3.1.2 Aspersão Térmica a Arco Elétrico

O processo de aspersão térmica a arco elétrico possui enorme vantagem sobre os outros processos devido a sua simplicidade de operação. Utilizando apenas energia elétrica como fonte de calor, não necessita de gás para aspersão, mas apenas ar comprimido soprado no momento da formação do arco, entre os arames consumíveis. Neste trabalho, esta técnica será utilizada pois é comercialmente barata, além de ser extremamente simples em termos de processo, possuindo o menor número de parâmetros de entrada.

A Figura 2.14 mostra o esquema de uma pistola utilizada para aspersão por arco elétrico. Pode-se observar que os dois arames são alimentados mecanicamente de uma bobina até o sistema, já carregados eletricamente com cargas opostas. Quando entram em contato, uma gota líquida é formada, e imediatamente atomizada pelo ar comprimido, que direciona as partículas até a superfície do substrato.

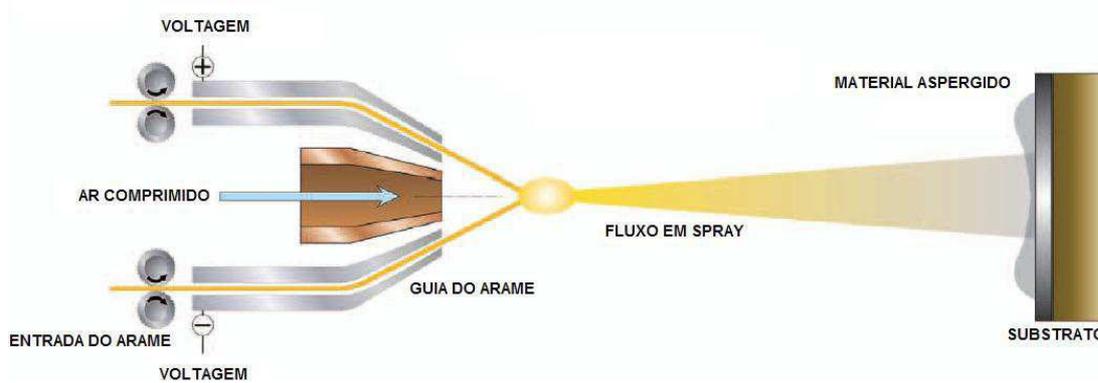


Figura 2.14 Esquema ilustrativo do processo de aspersão a arco elétrico [15].

A distribuição do tamanho de partículas depende dos parâmetros utilizados no processo. O tamanho médio das partículas é aumentado com o aumento da corrente, diminuição da voltagem, diminuição do fluxo e pressão do ar e aumento do diâmetro do fio. De uma forma geral, o tamanho de partícula varia entre tamanho sub-micrométrico onde as partículas formam uma “cortina de fumaça” e 200 μm [12].

A estabilidade da corrente e da voltagem é fundamental para que haja uma boa atomização das partículas, pois irão controlar a quantidade de energia transferida aos arames. Além disso, uma boa atomização depende também da uniformidade da alimentação de arame e da distância entre o arco e a pistola.

A estabilidade do arco elétrico é outra característica importante do processo, e caso ela não exista, seguidas interrupções podem ocorrer durante a aplicação do recobrimento. Além da estabilidade da corrente, outros parâmetros que impactam esta característica é a retilinidade do fio, precisão do diâmetro interno das guias do arame e eficiência na alimentação do arame.

A característica da camada produzida por aspersão a arco elétrico é diferenciada em relação aos outros processos. A baixa temperatura das partículas no momento do impacto sobre a superfície do substrato garante o mínimo aquecimento da superfície, o que permite que sejam aplicados em

qualquer tipo de material, como polímeros, metais, madeira, fibras, vidros, etc. A microestrutura de uma camada de aspersão por arco elétrico está representada na Figura 2.15.

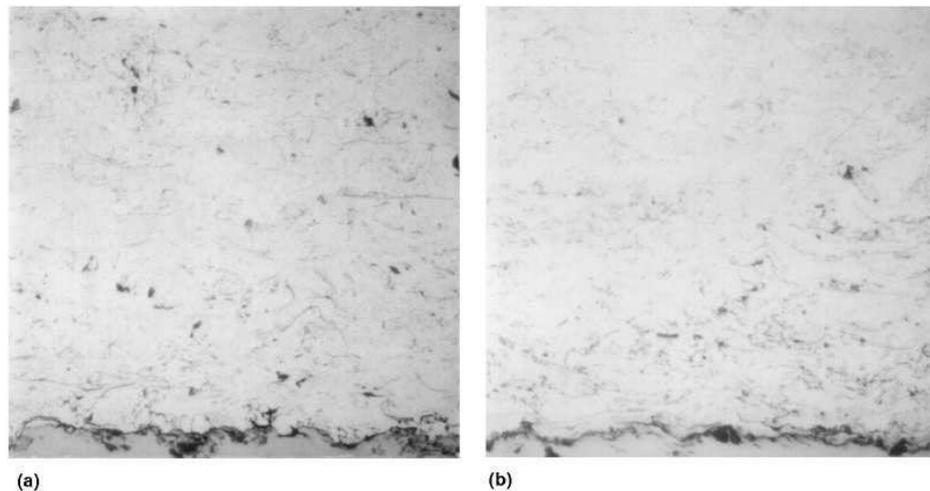


Figura 2.15 Microestrutura de uma camada de (a) alumínio e (b) zinco produzida por aspersão térmica a arco elétrico [12].

A microestrutura pode variar de acordo com os parâmetros utilizados. As partículas são geralmente maiores e mais distribuídas comparada a outros processos como a chama e a plasma, e possuem também uma maior quantidade de óxido. A aparência do recobrimento pode em alguns casos parecer similar a outros processos alimentados por pó, pois algumas partículas podem se solidificar antes do impacto com o substrato.

A característica final da microestrutura do recobrimento pode ser otimizada pela utilização de arames finos, com baixa taxa de alimentação; usar gases inertes para reduzir a taxa de oxidação; reduzir a distância entre a pistola e o substrato e reduzir a voltagem utilizada para que não ocorra superaquecimento das partículas.

2.3.2 Revestimentos Orgânicos

Revestimentos orgânicos são amplamente utilizados na proteção de metais contra corrosão. Sua eficácia neste contexto depende não somente das propriedades do revestimento, relacionadas com as ligações poliméricas e seus defeitos, mas também das características do substrato, da preparação da superfície e da técnica de aplicação.

A proteção contra corrosão pode se dar tanto pela ação como barreira da superfície contra o meio externo como pela proteção eletroquímica ativa (catódica ou anódica) proveniente dos aditivos presentes na composição do revestimento. Na maioria dos casos a camada de revestimento já se encontra em um estado saturado na metade de sua vida útil, e passa a apresentar uma umidade similar à atmosfera [16].

O efeito provocado pela camada de revestimento orgânico também pode ser observado na forma de aumento da resistência de transporte eletrônico e iônico, que também é considerado como uma proteção por barreira. A taxa de corrosão neste caso será retardada, pois a corrente de corrosão irá sofrer uma resistência maior entre os sítios catódicos e anódicos.

A corrosão de um metal protegido por uma camada de revestimento orgânico irá seguir o mesmo mecanismo de um metal não protegido. A corrosão irá se diferenciar de uma corrosão por frestas, pois os agentes corrosivos se depositam sobre a superfície após atravessarem uma barreira sólida. Além disso, nos primeiros estágios da corrosão pequenos volumes de líquido estão presentes, resultando em valores extremos de pH e concentração iônica [16]. O mecanismo de corrosão se dá, portanto, da seguinte forma:

1. Migração de água, oxigênio e íons através do revestimento
2. Formação de uma fase aquosa na interface revestimento /substrato
3. Ativação da superfície do substrato para as reações anódica e catódica
4. Deterioração da interface revestimento /substrato

2.3.2.1 Composição dos Revestimentos Orgânicos

A composição de um revestimento irá determinar sua eficiência quanto a proteção à corrosão de um metal. Geralmente ela é composta por quatro classes de componentes distintos: veículo (ligante), pigmento, solvente e aditivos.

O ligante forma a matriz na qual todos os outros elementos estarão inseridos, e formam o filme fino que irá efetivamente recobrir a superfície. Sua densidade e composição irão determinar a permeabilidade, resistência à corrosão e resistência à luz UV do revestimento.

Os pigmentos possuem a função de reforçar a estrutura do filme aplicado, promover cor e opacidade ao filme além de funções especiais relacionadas à proteção da superfície do metal. Eles devem ser resistentes a intempéries e compatíveis com o ligante.

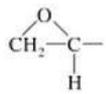
Os solventes orgânicos geralmente são utilizados apenas na fase de aplicação do revestimento, e deseja-se que após esta etapa ele seja evaporado totalmente. Ele irá fornecer a viscosidade adequada para cada tipo de aplicação, e caso permaneça na estrutura pode gerar defeitos como bolhas ou deslocamento da camada.

Aditivos são utilizados em quantidades muito pequenas na composição de um revestimento, para funções específicas como agente de cura, estabilizantes, inibidores de microorganismos, etc.

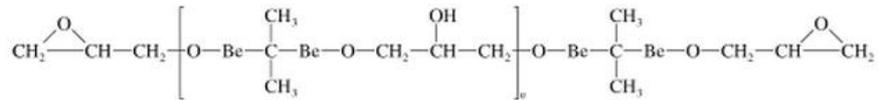
2.3.2.2 Revestimentos com Ligante Epóxi

As resinas epóxi representam um importante segmento da indústria polimérica, e são usadas em diferentes aplicações como revestimentos (*primers*), adesivos, matrizes, cápsulas dielétricas etc. O que distingue essa família de resina termofixa de outros polímeros são sua excelente resistência

química, adesão e versatilidade das ligações cruzadas [23]. Sua estrutura é caracterizada por ter dois ou mais grupos epóxi por molécula, e está representada na Figura 2.16 (a). A maioria das resinas epóxi comercial possuem a estrutura química representada pela Figura 2.16 (b).



(a)



(b)

Figura 2.16 (a) Estrutura química de um grupo epóxi e (b) estrutura química de uma resina epóxi comercial, onde Be representa o anel de benzeno [24].

Para a formação de termofixos sólidos, as resinas epóxi devem ser tratadas usando agentes catalisadores para atingirem as propriedades desejadas, onde os grupos epóxi e hidroxila são os locais de formação das ligações cruzadas. Os agentes de ligação cruzada incluem aminas, anidridos e produtos de condensação de aldeídos. Uma vez que nenhum subproduto é despreendido durante a reação de tratamento, existe baixa contração durante o endurecimento [24].

A grande aderência sobre vários tipos de superfície apresentada pelas resinas epóxi se deve ao baixo peso molecular do material antes do processo de cura. Esta propriedade lhe confere uma grande mobilidade quando ainda no estado líquido, e assim a resina consegue penetrar nas superfícies de modo eficiente e rápido [23].

2.4 Técnicas Eletroquímicas

Nos estudos sobre corrosão e determinação da resistência à corrosão de materiais, são utilizados diferentes técnicas eletroquímicas existentes. Dois tipos de ensaios de corrosão serão utilizados no presente trabalho, sendo eles

a determinação de medidas de potencial de circuito aberto, e espectroscopia de impedância eletroquímica.

2.4.1 Ensaio de Potencial de Circuito Aberto

Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão, é preciso utilizar uma fonte externa que permita um controle preciso do potencial aplicado. Neste caso, o aparelho mais utilizado na prática é o potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. Assim, as curvas de potenciais resultantes representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato [17].

As medidas de potencial de circuito aberto são feitas ao longo do tempo em que a amostra fica em contato com o eletrólito, geralmente utilizando-se a técnica de imersão. De uma forma geral, o aumento do potencial indica que o meio apresenta uma tendência oxidante com possibilidade de formação de filmes protetores (óxidos do metal ou filmes de inibidores). Por outro lado, quando se observa uma redução no potencial o meio apresenta característica redutora, e a tendência é que ocorra a dissolução ativa ou formação do filme catódico [22].

A simples obtenção do potencial de circuito aberto não traz informações precisas sobre o sistema em estudo, e portanto deve ser combinada com alguma outra técnica eletroquímica para melhor caracterização do estado de superfície do material.

2.4.2 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica tem se mostrado uma ferramenta poderosa nos estudos de desempenho e degradação de metais recobertos por camada metálica ou polimérica. As medidas envolvem a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema, mediante aplicação de um potencial contínuo sobre o qual é superimposta uma variação senoidal com pequena amplitude. Este método possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio [36].

Desta forma surge uma corrente de natureza senoidal como resultado da aplicação de um potencial senoidal ao sistema. Mediante um monitoramento das relações entre potencial e corrente, são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase, que representa a defasagem da corrente de resposta em relação ao potencial aplicado.

Geralmente estes trabalhos são realizados em duas etapas: a primeira envolve o registro do espectro de impedância em uma ampla faixa de frequência, em função do tempo de exposição ao ambiente corrosivo. A segunda etapa consiste em analisar o espectro baseado num circuito elétrico equivalente, onde o desempenho do revestimento é mensurado de acordo com os parâmetros deste circuito, e pelas suas mudanças com o tempo de exposição [18]. Assim, é possível avaliar processos como transporte de carga, condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de carga, entre outros. Uma equivalência típica entre um circuito equivalente e um sistema eletroquímico é apresentada na Figura 2.17.

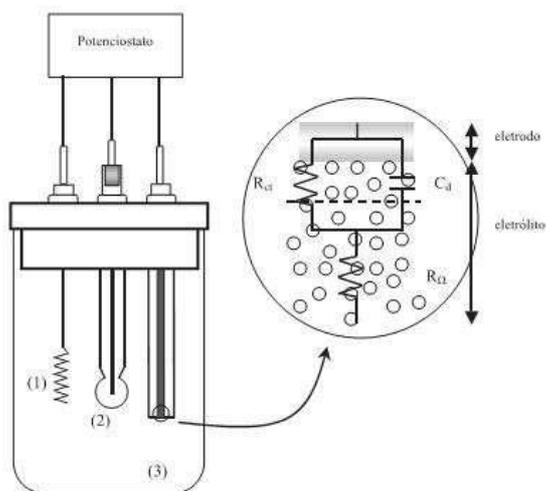


Figura 2.17 Célula eletrolítica típica de três eletrodos relacionada a um circuito equivalente [36].

Uma vez que o experimento é completado, os dados básicos em cada frequência medida consistem em componente real e imaginária da voltagem e componente real e imaginário da corrente. Com estes dados, é possível determinar a mudança de fase da resposta do eletrodo, e sua impedância real (Z_r), imaginária (Z_i) e total ($|Z|$), que é a soma vetorial das anteriores [19].

Os resultados obtidos podem ser representados de diferentes formas, e as representações gráficas mais utilizadas serão descritas a seguir:

- Representação de *Nyquist*: Os valores experimentais de Z_i e Z_r são representados num gráfico de $-Z_i \times Z_r$ e para uma célula eletroquímica convencional tem o aspecto representado na Figura 2.18:

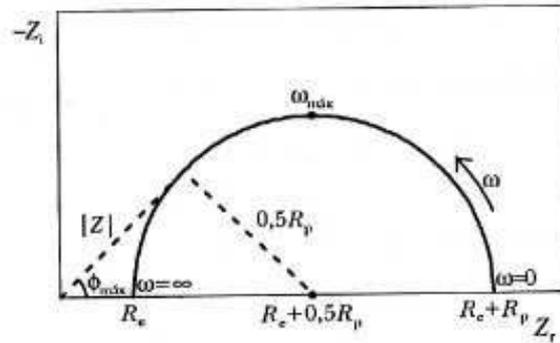


Figura 2.18 Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo [17].

Percebe-se que o semicírculo apresentado na figura possui raio de $0,5 R_p$ (resistência a polarização), e centro em $R_e + 0,5 R_p$, onde R_e é a resistência do eletrólito. A partir da obtenção deste gráfico, e desde que uma faixa de freqüência suficiente tenha sido investigada, é possível determinar os valores de R_e , R_p e C_{dc} (capacitância da dupla camada elétrica) do sistema [17].

- Representação de *Bode*: Consiste na representação de $\log |Z| \times \log \omega$ e de $-\varphi \times \log \omega$, onde ω é a componente que representa a freqüência e φ é o ângulo de fase. A Figura 2.19 representa os dois gráficos utilizados nas representações de Bode.

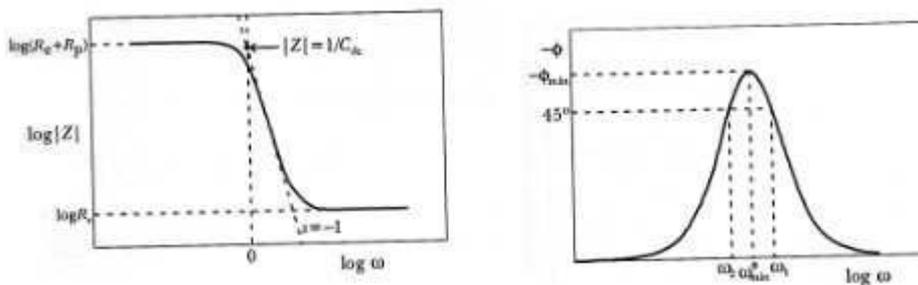


Figura 2.19 Representações de Bode para um processo corrosivo [17].

Tem-se que para altas frequências, o valor de $|Z|$ independe de ω , assim os valores de R_e e R_p podem ser determinados a partir dos patamares horizontais do gráfico $\log |Z| \times \log \omega$ da Figura 2.19. O valor de C_{dc} pode ser determinado por meio da extrapolação da reta para $\omega=1$ (ou $\log \omega=0$), pois se pode provar que neste caso $|Z| = 1/C_{dc}$ [17].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão detalhados os materiais e o procedimento experimental utilizados na realização deste trabalho.

3.1 Materiais

A liga de alumínio utilizada como substrato pertence à família AA3103, e possui uma composição específica utilizando-se baixo teor de cobre para incrementar sua resistência à corrosão. O material foi retirado de tarugos de alumínio de 178mm de diâmetro e cortados em discos de 25mm de espessura, conforme observado na Figura 3.1. A amostra foi fornecida pela empresa Metalisul e sua composição química genérica está descrita na Tabela 3.1:



Figura 3.1. Discos de alumínio provenientes de um tarugo utilizado para extrusão.

Tabela 3.1 Composição química típica da liga de alumínio utilizada como substrato.

ELEMENTO	% (PESO)
Cu	Max. 0,10
Fe	Max. 0,70
Mg	Max. 0,30
Mn	0,90 - 1,50
Si	Max. 0,50
Ti	Max. 0,05
Zn	Max. 0,20

Três corpos de prova foram recobertos primeiramente com uma camada de alumínio comercialmente puro (liga AA1100) pelo processo de aspensão térmica a arco elétrico pela empresa *Metaliza*. Posteriormente foi feita a aplicação de um revestimento orgânico fornecido pela empresa *Tintas Calamar*, que possui epóxi como ligante principal em sua composição, devido a sua alta aderência com o corpo de prova. Este revestimento é composto por uma resina acrílica hidroxilada, resina melamínica, componente epóxi e Byk® 300 (aditivo para reduzir tensões superficiais e melhorar a aderência do revestimento). Suas quantidades individuais não foram reveladas pela empresa. A aplicação foi feita manualmente por profissional qualificado, utilizando uma pistola de ar comprimido.

Nesta configuração, a primeira camada de alumínio age por si só como uma proteção catódica ao substrato. Já a camada superior de revestimento orgânico irá selar os poros deixados pelo processo de aspensão térmica, bem como atuar como proteção por barreira, uma vez que a resina epóxi possui elevada estabilidade física e química.

Outras três amostras foram recobertas por aspensão térmica utilizando-se uma cobertura duplex (duas camadas metálicas), sendo a camada interna composta por uma liga de Níquel-Cromo (80%p Ni - 20%p Cr) em contato com o substrato de alumínio, sobreposta por uma camada de alumínio comercialmente puro (AA1100). A liga 80Ni-20Cr foi fornecida empresa *Di Martino*, e sua composição química está apresentada na Tabela 3.2.

O recobrimento dos corpos de prova por aspersione térmica foram todos aplicados manualmente com pistolas de arco elétrico, utilizando-se arames das ligas mencionadas acima com diâmetro de 1,6mm.

Também foi realizado ensaio eletroquímico em uma amostra de alumínio da liga AA3103 sem qualquer tipo de recobrimento (amostra AL), e em uma amostra de aço galvanizado comercial (amostra AG). Estes dois últimos ensaios terão extrema relevância para a comparação do recobrimento proposto com a solução atualmente utilizada no mercado de refrigeração.

Tabela 3.2 Composição química da liga 80Ni-20Cr.

ELEMENTO	% (PESO)
S	0,001
P	0,005
C	0,006
Si	1,57
Mn	0,25
Cr	19,89
Ni	77,8
Fe	0,19

Um estudo realizado por *Ishikawa et al* [20], demonstra que esta configuração de duplo revestimento metálico foi utilizada como recobrimento de uma tubulação de aço utilizado no processo de extração de óleo vegetal, onde estava em contato com uma solução aquosa aproximadamente neutra, porém em alta temperatura, e teve uma vida útil superior a 10 anos.

O efeito protetor do alumínio como camada externa se dá tanto pela proteção eletroquímica, onde o alumínio tem papel de metal de sacrifício, quanto pela selagem dos poros deixados pelo processo de aspersione térmica da liga NiCr. Desta forma, a primeira camada tem o papel de reduzir a área superficial do substrato, e a segunda de selar os poros e proteger catodicamente a camada de NiCr.

3.2 Corpos de Prova

A Tabela 3.3 resume a configuração dos revestimentos utilizados nos corpos de prova.

Tabela 3.3. Configuração dos revestimentos aplicados nos diferentes corpos de prova.

AMOSTRA	REVESTIMENTO	QUANTIDADE RELATIVA	ESPESSURA MÉDIA DA CAMADA (μm)
CP1	Alumínio	Alto	490
	Epóxi	Baixo	-
CP2	Alumínio	Intermediário	275
	Epóxi	Intermediário	-
CP3	Alumínio	Baixo	185
	Epóxi	Intermediário	-
CP4	NiCr	Alto	295
	Alumínio	Intermediário	210
CP5	NiCr	Intermediário	225
	Alumínio	Intermediário	210
CP6	NiCr	Baixo	190
	Alumínio	Alto	300

Antes da aplicação da primeira camada metálica, se fez necessário o jateamento com granalha de alumina $60\mu\text{m}$ e a aplicação de uma fina camada de 80Ni-20Al como ligante, também por aspensão térmica, em todos os corpos de prova. Sem esta preparação da superfície, não foi possível a aplicação das ligas por aspensão térmica pelo processo utilizado. A medida da espessura média das camadas foi feita com micrômetro digital de precisão em cinco pontos para cada amostra.

Após recobertos, os discos de alumínio foram usinados em peças de menores tamanhos, com área de $60 \times 60 \text{ mm}$, para os ensaios eletroquímicos e de caracterização microestrutural. Os corpos de prova cortados estão ilustrados na Figura 3.2.



Figura 3.2. Corpos de prova cortados com 60 x 60 mm, para ensaios de corrosão e caracterização microestrutural.

3.3 Avaliação dos Revestimentos

Será feito nas próximas seções uma breve descrição dos procedimentos de avaliação dos revestimentos utilizados neste trabalho.

3.3.1 Caracterização Microestrutural

A análise microestrutural da interface entre as camadas de recobrimento e o substrato antes do ensaio de corrosão foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Sua caracterização é importante para a determinação de propriedades como a quantidade de óxido proveniente do processo de aspersão e a morfologia dos recobrimentos a arco elétrico. As amostras não sofreram ataque químico para metalografia, apenas recobrimento com ouro para melhorar a condutividade da superfície da amostra nas análises de MEV, e foram analisadas através de corte transversal. O equipamento utilizado foi o microscópio *Inspect S50* do Laboratório de Caracterização

Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (UFSCar), e as imagens foram produzidas por elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE). A análise dos elementos químicos presentes no revestimento foi feita por EDS (Eletronic Dispersion Spectroscopy).

O preparo das amostras foi feito por embutimento em resina acrílica, lixamento em lixa d'água até 1200 e polimento até sílica coloidal 0,5 μm . Para o preparo, foram seguidas as melhores práticas de preparo de amostras metalográficas para análise de revestimentos a aspensão térmica, segundo *Blann G.A.* [21].

Foi realizada também análise microestrutural após 113 dias de contato entre as amostras e a solução utilizada no ensaio eletroquímico, com o objetivo de avaliar a morfologia dos revestimentos após a corrosão. Esta análise também foi feita por microscopia eletrônica de varredura, nas mesmas condições das amostras antes do ensaio eletroquímico.

Ao final dos ensaios, foi realizada uma avaliação da superfície dos corpos de prova, com a utilização de um microscópio confocal de fluorescência por varredura laser, para e determinar as características e as diferenças entre as áreas superficiais antes e depois do ensaio. Esta análise foi realizada na empresa Arotec, pelo microscópio *Olympus Lext OLS4100*.

Microscopia confocal é uma técnica utilizada para aumentar o contraste da imagem microscópica e construir imagens tridimensionais através da utilização de um orifício de abertura, *pinhole*, que permite uma grande definição de imagem em amostras mais espessas que o plano focal [27]. Com estas características, as análises de superfície através desta técnica se torna muito interessante pois a qualidade das imagens tridimensionais e topográficas garantem um melhor entendimento das superfícies analisadas.

3.3.2 Ensaio Eletroquímicos

Conforme mencionado anteriormente, as amostras foram submetidas a medida de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O ensaio de EIE será utilizado para determinar a eficiência dos revestimentos orgânico e metálico, e os mecanismos de atuação de cada um.

Os corpos de prova foram mantidos em contato com o eletrólito durante 113 dias. No início as medidas eram feitas diariamente, e a frequência foi reduzida ao longo do tempo, conforme se observava a estabilização dos valores medidos. Além dos seis corpos de prova mencionados anteriormente, uma célula com alumínio sem revestimento, e uma com aço galvanizado também foram preparadas.

Para a realização das medidas, foi fixado com cola *Araldite* um tubo de vidro de 14,96 cm² de área sobre a superfície de interesse, para que o eletrólito ficasse em contato com as amostras. Foi necessário fazer um corte nos corpos de prova para que fosse possível prender o mordente no eletrodo de trabalho, conforme ilustrado pela figura 3.3. Como o tempo do ensaio foi longo, as amostras eram mantidas tampadas com rolha e a solução foi mantida sem agitação, o que reduz a quantidade de oxigênio dissolvido e influencia diretamente nos resultados obtidos. Pela característica rugosa dos revestimentos, foram feitas avaliações visuais para detectar corrosão por frestas entre o tubo de vidro e a cola. Não foi encontrado princípios de corrosão por frestas em nenhum momento do ensaio.



Figura 3.3 Corpo de prova preparado para os ensaios eletroquímicos.

Tanto o potencial de circuito aberto quanto a espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados nas mesmas condições, utilizando-se células eletroquímicas de três eletrodos em temperatura ambiente, com eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE). A Figura 3.4 ilustra as células confeccionadas para os ensaios.

A medida de potencial de circuito aberto era realizada imediatamente antes da EIE. O tempo de estabilização utilizado a cada medida foi de apenas 60 segundos, uma vez que o ensaio foi contínuo e o tempo real de estabilização foi da ordem de dias. Posteriormente, era feita a medida de EIE com varredura na faixa de frequência entre 10 mHz e 100 kHz e intervalo de medida de 10 passos por década.

Foi utilizado um sistema de potenciostato/galvanostato *Solartron 1287*, acoplado a um analisador de resposta em frequência *Solartron 1260*. O posterior tratamento e análise dos dados de potencial de circuito aberto e EIE foi realizada com os softwares *CorrView* e *Zview*, respectivamente.



(a)

(b)

Figura 3.4 Ilustração de (a) sistema utilizado para medidas eletroquímicas e (b) detalhe da célula eletrolítica a três eletrodos

A Figura 3.5 resume o procedimento experimental utilizado neste trabalho.

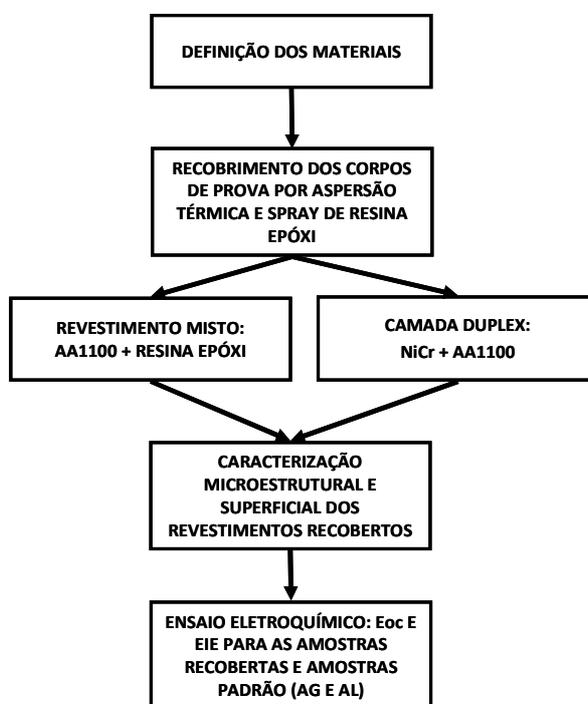


Figura 3.5 Fluxograma do procedimento experimental utilizado no trabalho.

3.3.2.1 Definição do Eletrólito

A solução utilizada como eletrólito para os ensaios mencionados acima, seria baseada em uma amostra retirada em campo de um condensador evaporativo da empresa *Friozem*, localizada na cidade de Jandira/SP. A análise química quantitativa da água está apresentada na tabela 3.4. Esta amostra foi alcalinizada com hidróxido de sódio a 0,1M para a obtenção de um pH de 10,5, ou seja, na região de atividade de corrosão do alumínio segundo o diagrama de Pourbaix.

A adição de NaOH foi feita pois a água analisada não apresentou elevado pH, como era esperado, pois a empresa havia realizado um recente tratamento na água utilizada para resfriamento. Na Tabela 3.4 observa-se a presença de outros elementos que podem agir na corrosão da tubulação, como cloretos, por exemplo, que permaneceram mesmo após o tratamento.

Ainda na Tabela 3.4, verifica-se que a água retirada em campo possui uma dureza de valor absoluto extremamente alto, bem como os níveis de sódio, cálcio e magnésio. No Brasil, a portaria do Ministério da Saúde N.º 2.914 estabelece o limite máximo de 500mg de CaCO_3/L para que a água seja admitida como potável.

Tabela 3.4 Resultado da análise de água de uma amostra de água retirada em campo de um condensador evaporativo.

PARÂMETROS	UNIDADE	LIMITE QUÍMICO	RESULTADO ANALÍTICO
Cádmio	mg/L	0,001	< 0,001
Mercúrio	mg/L	0,000058	< 0,00006
Chumbo	mg/L	0,01	< 0,01
Cromo Hexavalente	mg/L	0,01	< 0,01
Zinco	mg/L	0,01	55,9
Alumínio	mg/L	0,01	0,14
pH (a 20°C)	-	0 - 14	7,24
Cloreto	mg/L	200	446
Sulfato	mg/L	20	93,1
Sulfito	mg/L	1	< 1
Fluoreto	mg/L	2	6,8
Carbonato (como CaCO ₃)	mg/L	-	0
Bicarbonato (como CaCO ₃)	mg/L	-	2,8
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	2	4944
Dureza	mg/L	5	2108
Gás Carbônico	mg/L	1	3
Ferro	mg/L	0,01	3
Magnésio	mg/L	25	131
Cálcio	mg/L	25	987
Sódio	mg/L	0,5	459
Manganês	mg/L	0,01	0,366
Cromo	mg/L	0,01	0,012
Níquel	mg/L	0,01	0,053
Molibdênio	mg/L	0,01	0,044
Fósforo Total	µg/L	10	6832
Sólidos Sedimentáveis	mL/L.h	0,3	< 0,3
Carbono Orgânico Total	mg/L	2	28,6
Condutividade	µS/cm	1	7020
Alcalinidade Total	mg/L	5	29

Os bicarbonatos de cálcio e de magnésio, que também são responsáveis pela alcalinidade, causam a dureza chamada temporária, que pela ação de calor ou de substâncias alcalinas geram a precipitação dos carbonatos destes íons [26]. Desta forma, a adição de hidróxido de sódio nesta água fez com que se formasse um precipitado branco e espesso no fundo da célula.

Foi realizada uma análise de difração de raios-X para a determinação das fases presentes no precipitado, e a hipótese levantada acima foi confirmada. O espectro obtido está representado na Figura 3.6. Além disso foi observada uma leve queda no pH ao longo do tempo, que inicialmente foi atribuída aos precipitados que estariam retirando íons hidróxido da solução. O pH foi medido utilizando-se um pHmetro *Quimis* modelo *Q400MT*, com eletrodo combinado de vidro e equipado com sensor para compensação de temperatura.

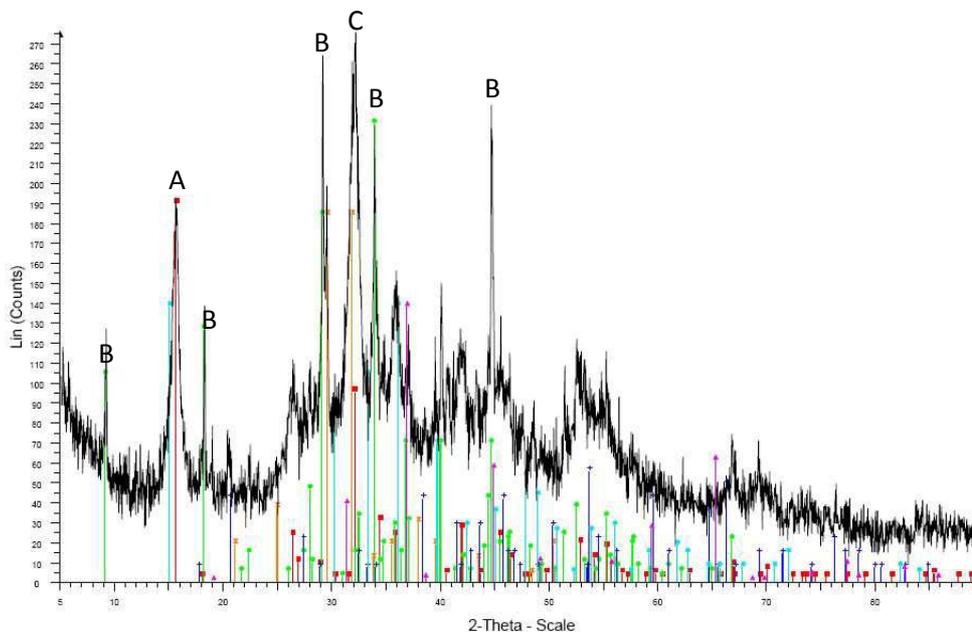


Figura 3.6 Espectro da difração de raios-X do precipitado encontrado na célula eletrolítica. Os principais picos observados são referentes às fases $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ (A), $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (B) e CaCO_3 (C).

A presença dos precipitados impossibilitou a utilização da água retirada em campo como eletrólito para os ensaios eletroquímicos. Desta forma, foi utilizada uma solução tampão de pH 10,5, de carbonato - bicarbonato de sódio

em água destilada, para que não ocorresse nenhuma variação do pH durante o tempo necessário para os ensaios de corrosão.

Mesmo assim houve uma leve queda no pH ao longo do tempo de ensaio, como ilustrado na Figura 3.7, e a hipótese de que o motivo da queda na primeira solução havia sido a redução da quantidade de OH^- em solução pelo precipitado foi prontamente descartada.

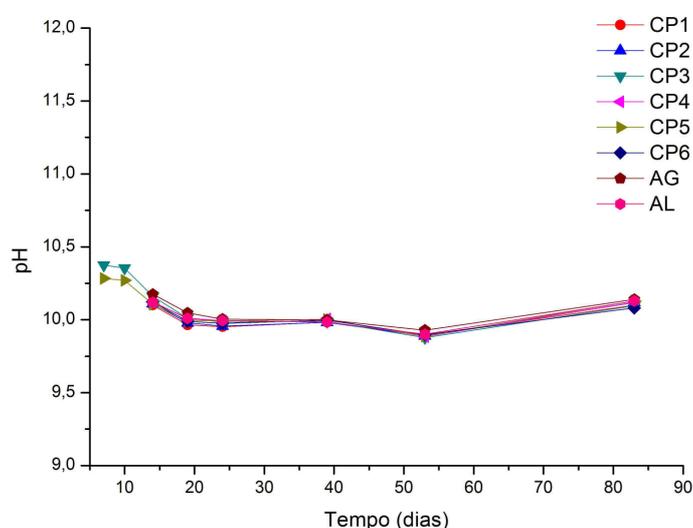


Figura 3.7 Variação do pH da solução tampão de carbonato – bicarbonato de sódio ao longo do tempo de ensaio.

Uma das possibilidades para a queda no pH medido no eletrólito, é o fenômeno denominado *erro do sódio*, ou *erro alcalino*. O erro alcalino surge quando um eletrodo de vidro é empregado para medir o pH de uma solução com pH maior que 10. Na presença de íons alcalinos, a superfície de vidro passa a responder não somente aos íons hidrogênio, mas também aos íons de metais alcalinos [25], sendo neste caso o sódio (Na^+). Em decorrência, os valores de pH medidos são menores. Este erro é reconhecido pelos próprios fabricantes de eletrodos combinados para medidas de pH.

Como a variação no pH observada durante o período foi semelhante para todos os corpos de prova, fica reforçada a hipótese que houve influência do eletrodo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados inicialmente os resultados obtidos por microscopia eletrônica, confocal e análise química por EDS. Em seguida, será examinado o comportamento dos revestimentos através de ensaios eletroquímicos já citados anteriormente.

4.1 Análise Morfológica

A seguir serão apresentados os resultados e imagens obtidas por microscopia para análise da morfologia dos revestimentos antes e depois dos ensaios eletroquímicos.

4.1.1 Análise Microestrutural dos Revestimentos Pré-Ensaio

As Figuras 4.1 a 4.3 apresentam as imagens obtidas por MEV dos revestimentos de CP1 a CP3, respectivamente, antes do período de contato com o eletrólito. É possível observar o alto grau de porosidade na camada metálica dos revestimentos.

Nas Figuras 4.1 a 4.3 percebe-se claramente a presença do ligante 80Ni-20Al como uma fina faixa branca abaixo do alumínio aspergido. Acima do alumínio, a camada de revestimento orgânico aparece levemente esbranquiçada, e pode ser melhor observada nas Figuras 4.2 e 4.3 pois no CP2 e CP3 ela é mais espessa. A Figura 4.1(c) detalha as finas partículas dispersas na matriz polimérica, e a Figura 4.1 (d) mostra um poro presente no revestimento metálico.

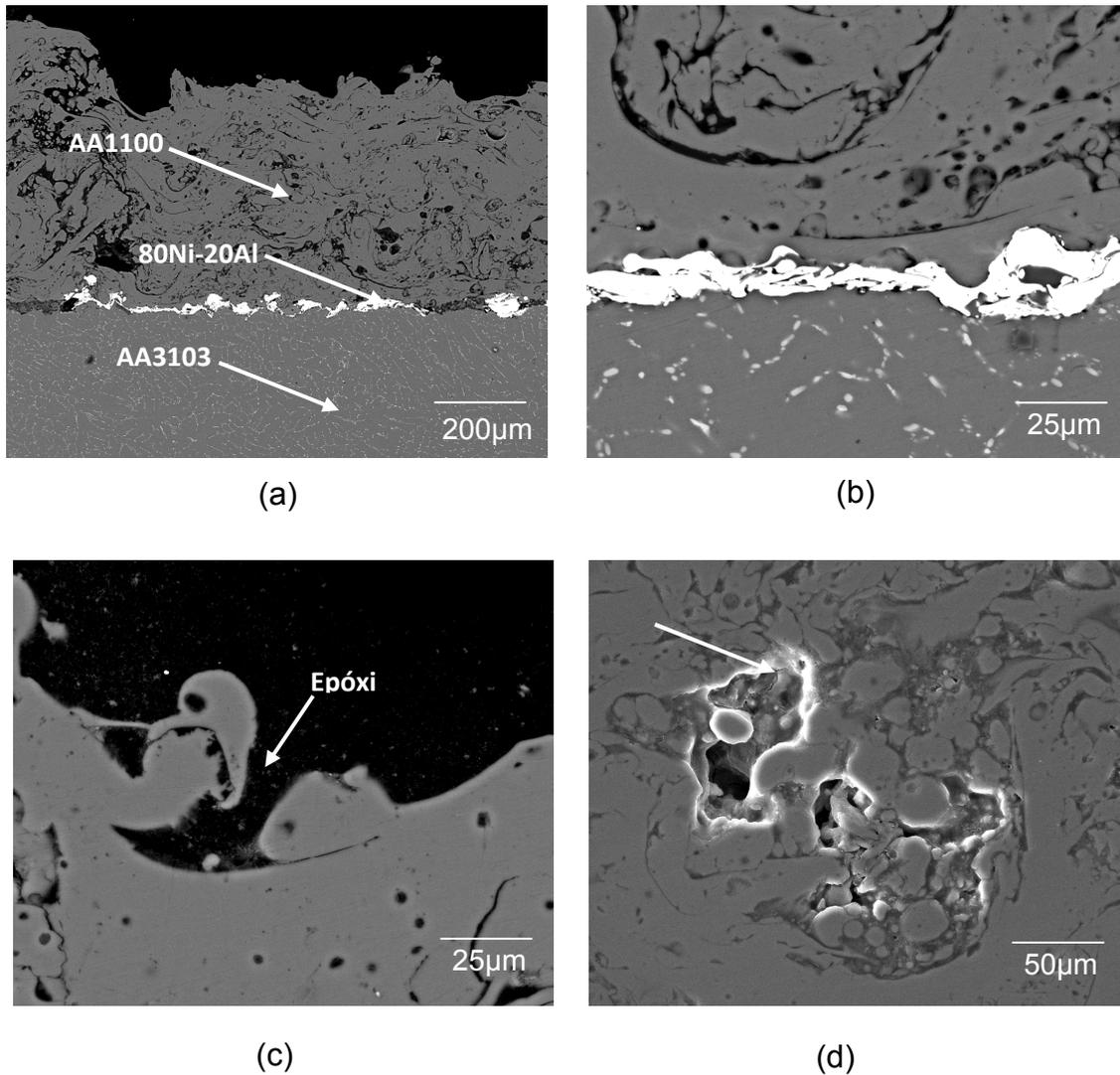


Figura 4.1 Na figura (a) observa-se a composição de CP1, contendo o substrato de alumínio (AA3103), o ligante (80Ni-20Al), a camada de alumínio metálica (AA1100) e o revestimento orgânico (epóxi); a figura (b) mostra as interfaces Substrato-Ligante- $Al_{\text{aspergido}}$ e (c) mostra o detalhe da interface $Al_{\text{aspergido}}$ -Epóxi; (d) apresenta um poro presente no revestimento metálico.

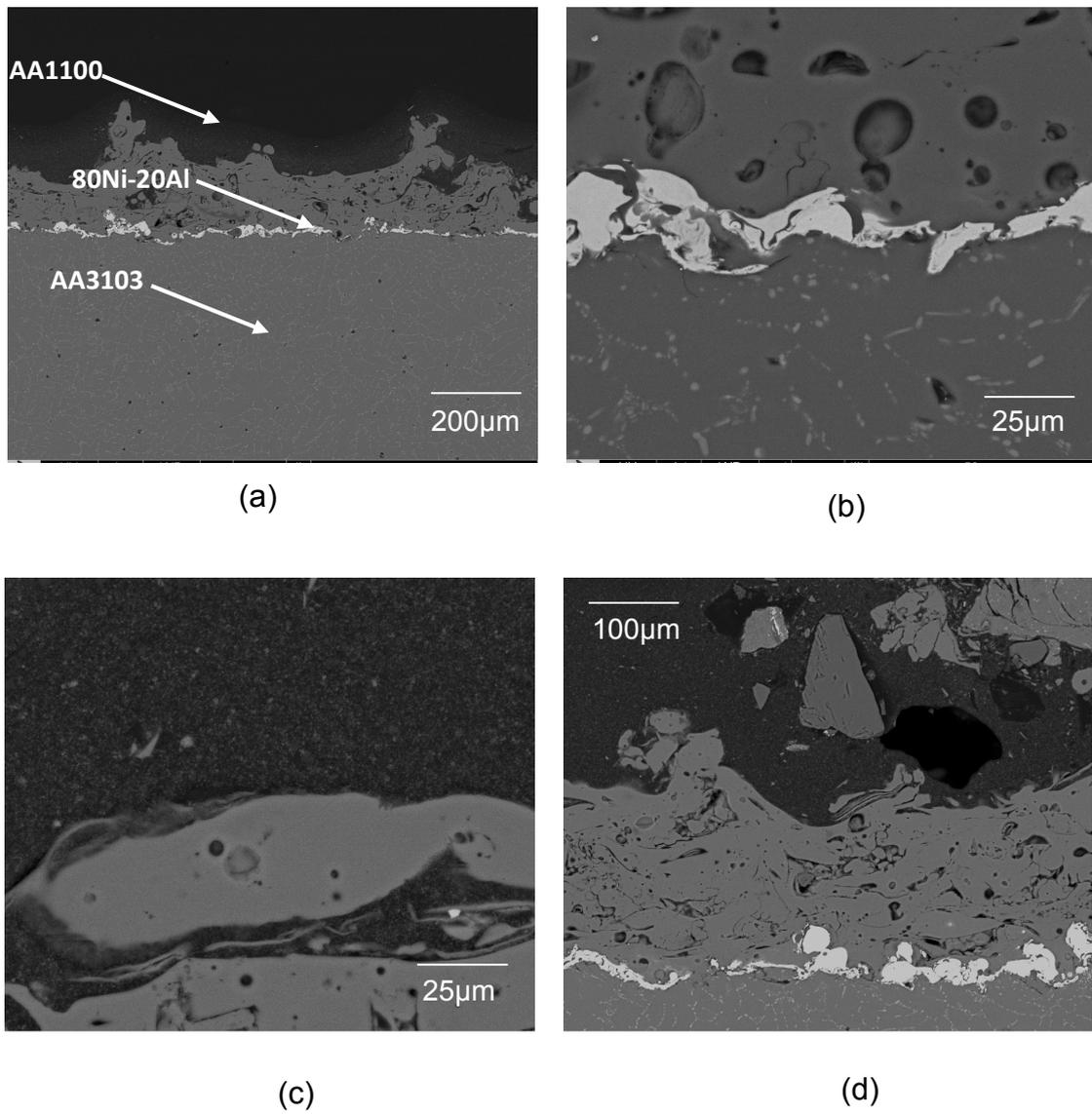


Figura 4.2 A figura (a) apresenta a vista com o aspecto geral do revestimento de CP2; as figuras (b) e (c) mostram as interfaces e em (d) um poro no revestimento orgânico e as pequenas partículas presentes em sua composição.

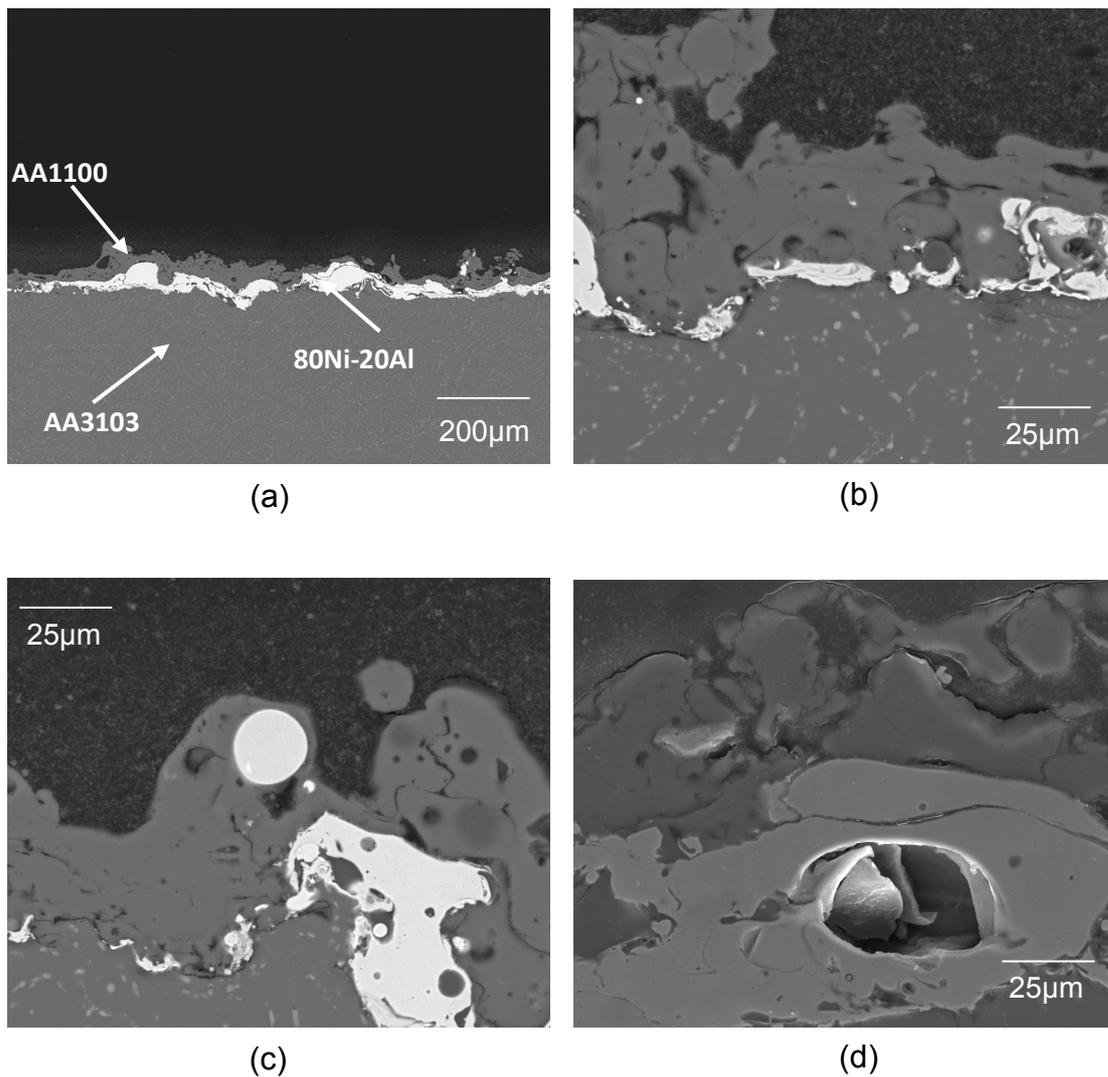


Figura 4.3 A figura (a) apresenta a vista com o aspecto geral do revestimento de CP3, e as figuras (b) e (c) mostram o detalhe das interfaces e em (d) um poro de aproximadamente 50 µm.

A principal diferença entre as amostras CP1 a CP3 é a quantidade de material que compõe os revestimentos. A presença de defeitos ocorre em todos os corpos de prova, mas aparentemente CP1 apresenta maior número de defeitos, principalmente na região entre as lamelas formadas na aspersão térmica do alumínio. Este fato pode ter sido originado durante a aspersão térmica, uma vez que quanto maior a camada do revestimento, maior a tensão residual durante a aspersão e solidificação das partículas [30].

Percebe-se que a espessura das camadas obtidas por aspersão térmica possui grande variação ao longo da seção transversal. Isto é inerente ao processo a arco elétrico, seja ele manual ou automático, pois a aplicação por spray, por mais controlada que seja, trabalha com a aleatoriedade da deposição das partículas sobre o substrato.

Por ter apenas uma fina camada de alumínio aspergido, o CP3 pode conter em algumas regiões o ligante em contato direto com a resina epóxi. Isto pode levar a resultados divergentes em relação às outras amostras da mesma natureza (CP1 e CP2).

Uma característica importante encontrada nestes três corpos de prova é a elevada coesão entre as camadas do recobrimento. É possível observar que a aderência dos recobrimentos, tanto por aspersão térmica quanto por spray de material polimérico, não apresentou trincas ou vazios.

Observa-se ainda que a quantidade de óxido presente na camada de alumínio aspergido é aparentemente elevada. Conforme mencionado na seção 2.3.1.1 a estrutura lamelar do empilhamento das partículas que atingem o substrato a altas temperaturas, favorece a formação dos veios de óxido observados nas Figuras 4.1 a 4.3.

A presença de partículas de alumínio na camada orgânica na Figura 4.2(d) é apenas um artefato, e o que se observa é um corte transversal onde o alumínio que estava ligado à camada metálica aparenta estar na matriz orgânica.

As Figuras 4.4 a 4.6 apresentam as micrografias de CP4 a CP6. A camada de NiCr está em contato direto com o ligante e o alumínio que o reveste também foi aplicado por aspersão térmica. Na Figura 4.4(a) observa-se a grande quantidade de óxido presente em ambas as camadas, na forma de veios escuros. As Figuras 4.4(b) e (c) mostram o detalhe das interfaces Substrato-NiCr e NiCr-Al_{aspergido} respectivamente. As duas interfaces se mostraram muito coesas, com pouco ou nenhum vazio entre as camadas. Esta característica é muito boa para a aplicação desejada, pois indica que o

revestimento não irá se destacar em contato com a água do condensador evaporativo.

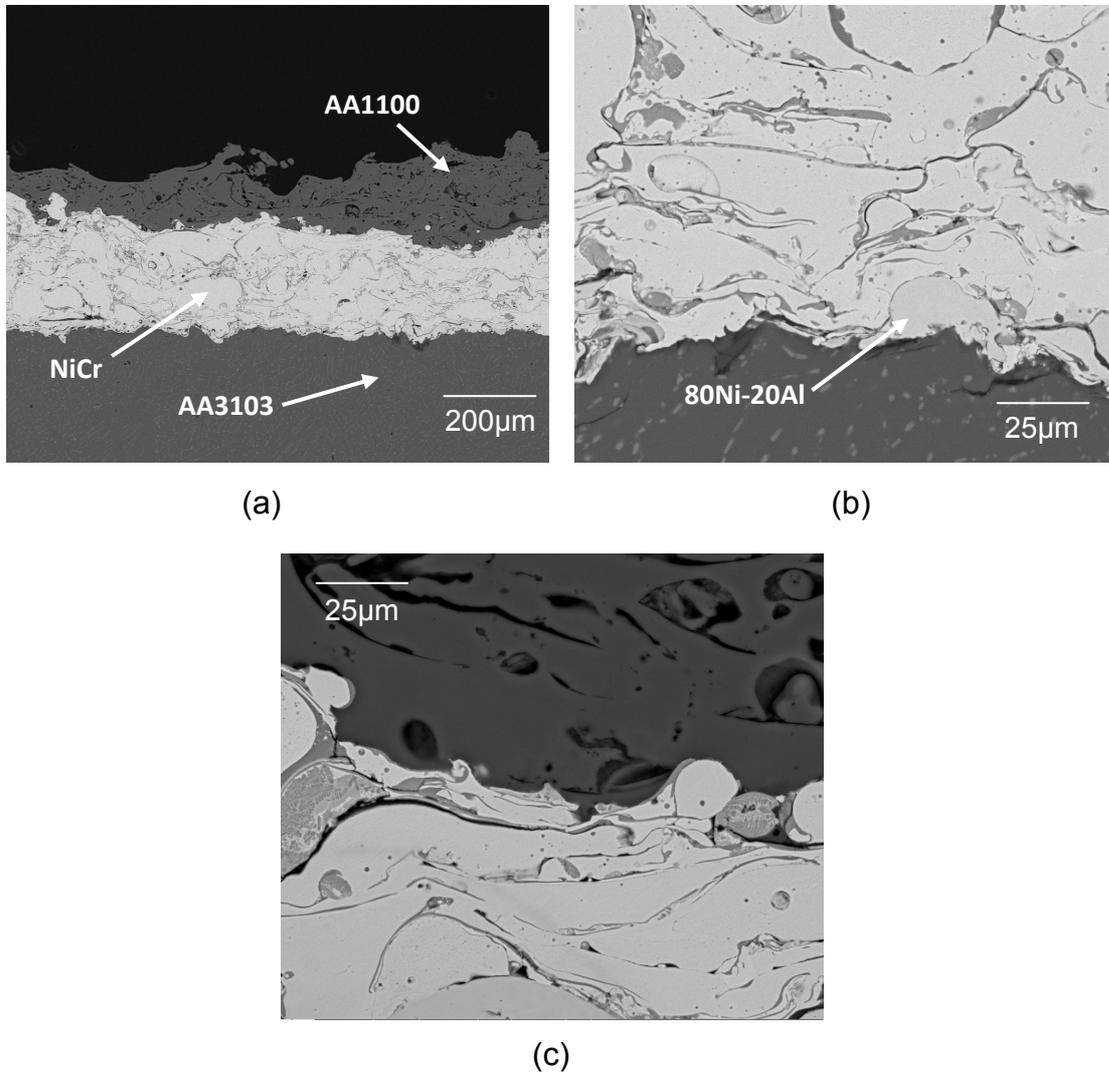


Figura 4.4 Na figura (a) observa-se a composição de CP4, contendo o substrato de alumínio (AA3103), a camada de 80Ni-20Cr, e a camada de alumínio metálica (AA1100); a figura (b) mostra as interfaces Substrato-Ligante-NiCr e (c) a interface NiCr-Al_{aspergido}.

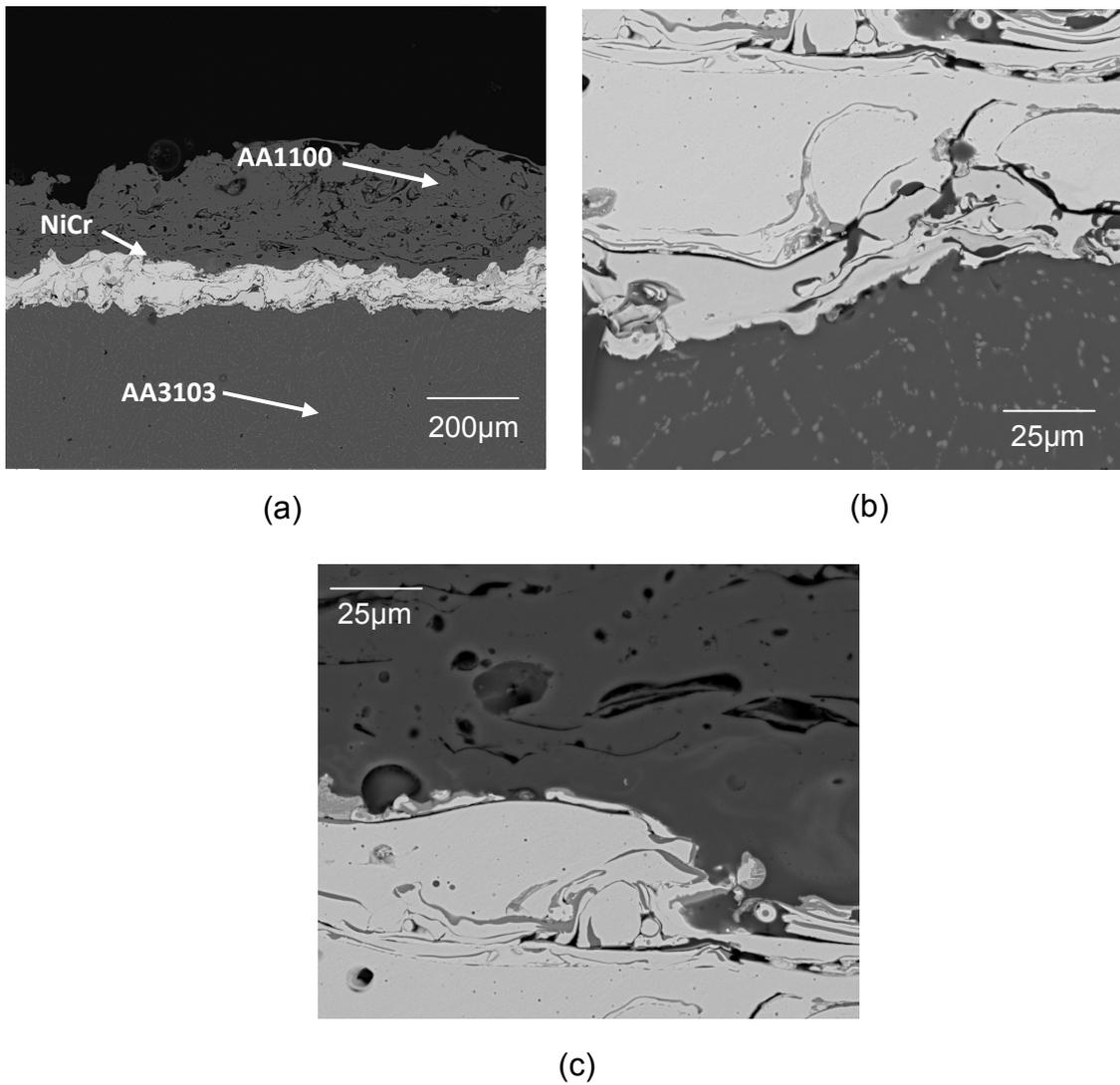


Figura 4.5 A figura (a) apresenta a vista com o aspecto geral do revestimento de CP5; as figuras (b) e (c) mostram o detalhe das interfaces.

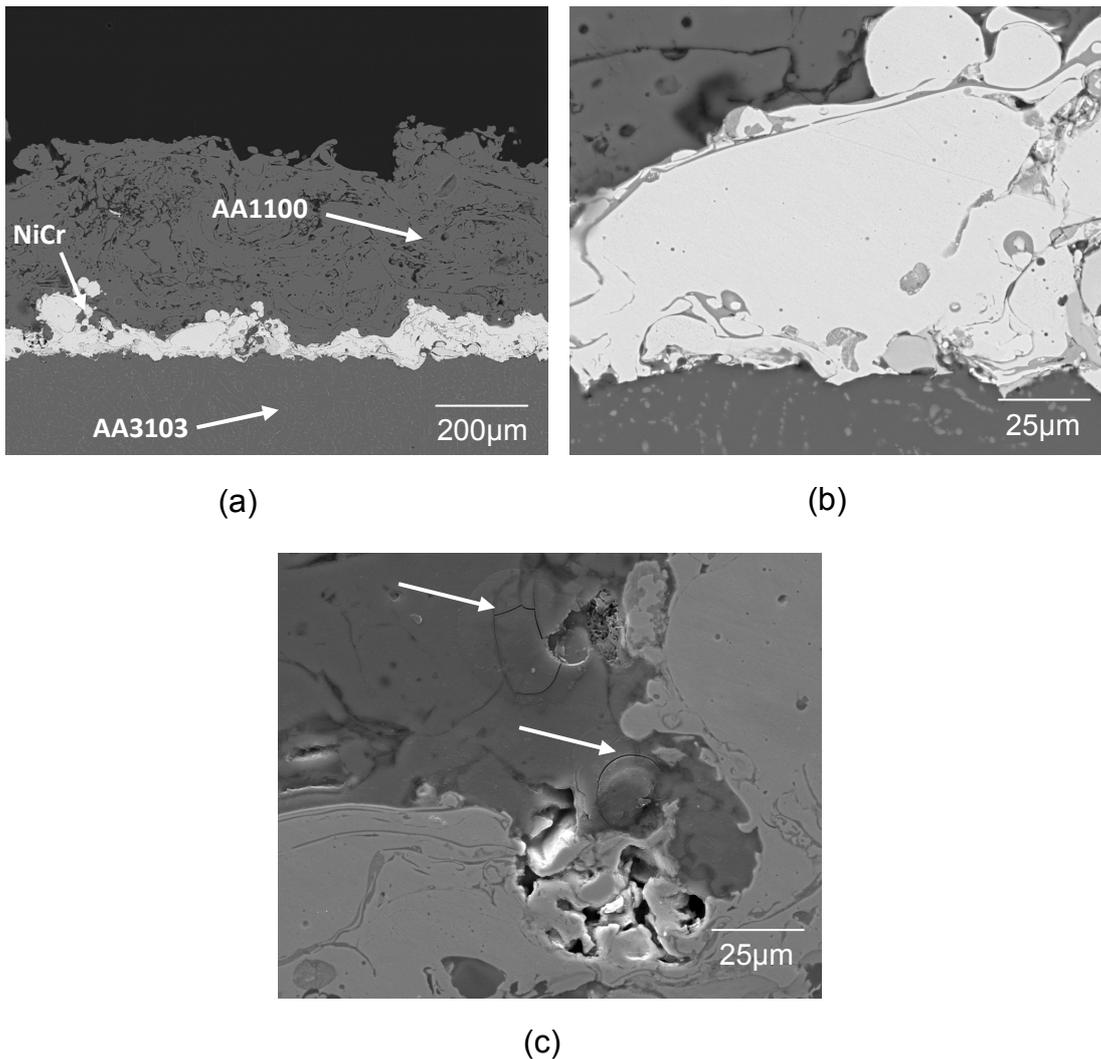


Figura 4.6 A figura (a) apresenta a vista com o aspecto geral do recobrimento de CP6; a figura (b) mostra as duas interfaces do sistema de recobrimento; a figura (c) mostra a porosidade encontrada na interface NiCr-Al_{aspergido} além de trincas encontradas dentro de partículas no alumínio, indicadas pelas setas.

Nas amostras CP4 a CP6 é praticamente imperceptível a presença do ligante 80Ni-20Al, uma vez que sua espessura é muito pequena e a composição química é similar à liga 80Ni-20Cr aplicada imediatamente acima do ligante. Assim, o microscópio utilizado para obter as imagens com detector de elétrons retroespalhados não diferenciou de forma clara as duas ligas distintas devido à similaridade química entre elas.

A interface Substrato-NiCr da Figura 4.6(c) é a única em que se observou uma descontinuidade em sua morfologia. As trincas encontradas na camada de alumínio aspergido (indicadas na figura) não foram encontradas em nenhuma outra amostra. Estas trincas provavelmente também foram formadas no momento da colisão das partículas com o substrato durante a aspersão térmica.

4.1.2 Análise Microestrutural Pós-Ensaio

As imagens obtidas dos revestimentos após o ensaio eletroquímico são mostradas nas Figuras 4.7 a 4.12. É possível notar a diferença entre os corpos de prova recobertos por revestimentos de natureza diferente, e em alguns casos, a espessura das camadas teve influência significativa nos resultados. Nas imagens, não fica clara a distinção da resina epóxi utilizada como revestimento e a resina para o embutimento para metalografia, dificultando a análise dos resultados.

As Figuras 4.7 a 4.9 mostram a morfologia dos revestimentos com epóxi após o ataque do eletrólito, e observa-se grande diferença entre o CP1 e os outros corpos de prova (CP2 e CP3). A baixa quantidade de resina fez com que o eletrólito atacasse a superfície do revestimento de Al metálico, porém o substrato de AA3103 manteve-se intacto.

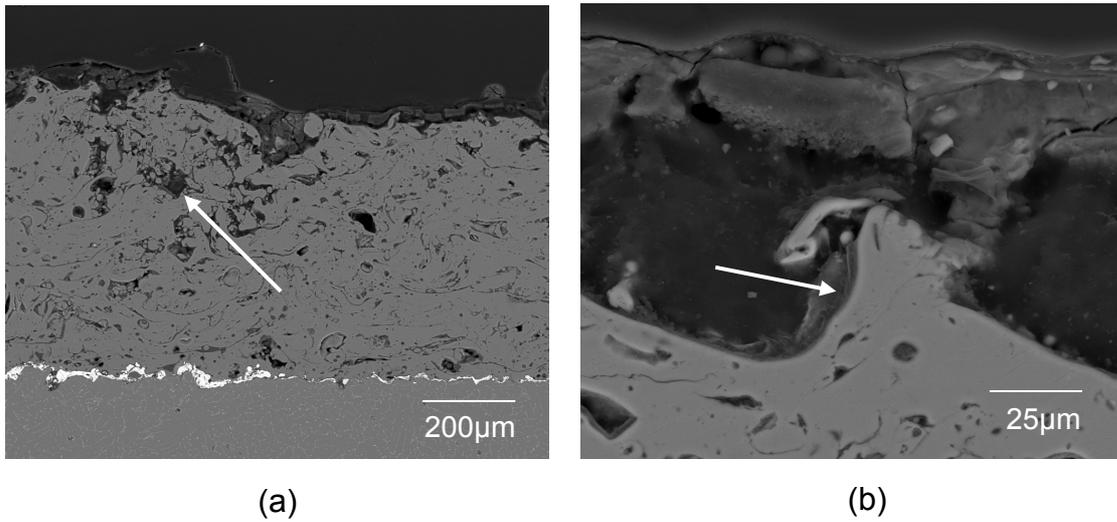


Figura 4.7 As imagens de CP1 após o ensaio sugerem que em (a) houve ataque ao revestimento de alumínio; e (b) mostra detalhes da região atacada pelo eletrólito.

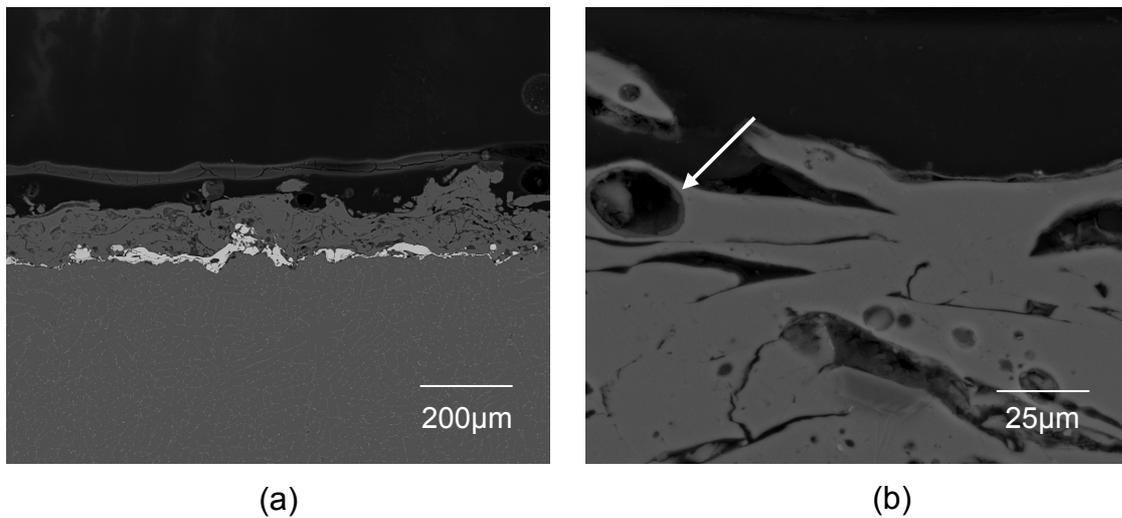


Figura 4.8 As imagens de CP2 mostram (a) uma trinca na resina, originada no embutimento; e a figura (b) mostra o que pode ser o acúmulo de produto de corrosão no interior dos poros.

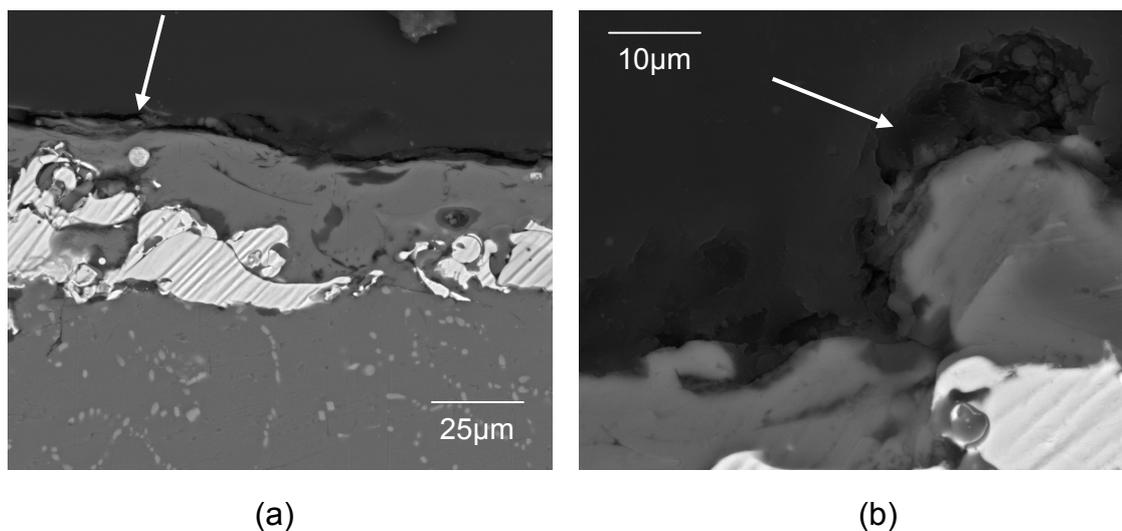


Figura 4.9 As imagens de CP3 mostram que (a) existe uma trinca na acima da camada de epóxi; e (b) a resina epóxi do revestimento está presente no topo da amostra, porém apresenta danos causados pelo eletrólito, conforme indicado na figura.

Pode-se perceber pelas Figuras 4.7 a 4.9 que a amostra em que houve maior dano tanto na resina epóxi quanto no revestimento metálico foi em CP1, sendo que em CP2 e CP3 observa-se que o ataque ficou limitado ao revestimento epóxi, com pouco reflexo no alumínio aspergido.

Apesar da semelhança de estrutura do epóxi utilizado no revestimento e do epóxi usado no embutimento, é possível notar na Figura 4.7(b) que imediatamente acima do alumínio aspergido encontra-se o revestimento orgânico.

O poro da Figura 4.8(b) apresenta distribuição de finas partículas em seu interior, o que pode ser um depósito de produtos de corrosão formado pela corrosão do alumínio em CP2.

As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 são referentes ao CP4, CP5 e CP6, respectivamente, e mostram o comportamento da camada duplex após o ataque do eletrólito durante o tempo de ensaio. O CP4 teve o pior resultado

em termos de proteção à corrosão, e isto será discutido posteriormente nos resultados do ensaio eletroquímico.

A Figura 4.10(b) mostra claramente que houve grande perda de material devido à corrosão do revestimento pelo eletrólito. A superfície da camada de NiCr fica exposta em algumas regiões da amostra. A grande quantidade de poros intrínseca ao revestimento aplicado por aspersão térmica pode concentrar uma pequena quantidade de eletrólito gerando uma posterior corrosão localizada, predominando o mecanismo de corrosão por frestas.

De uma forma geral, a porosidade observada após o ensaio é maior do que a encontrada antes do ensaio, indicando que a corrosão se aprofundou na camada de alumínio aspergido e houve grande acúmulo de eletrólito em alguns pontos.

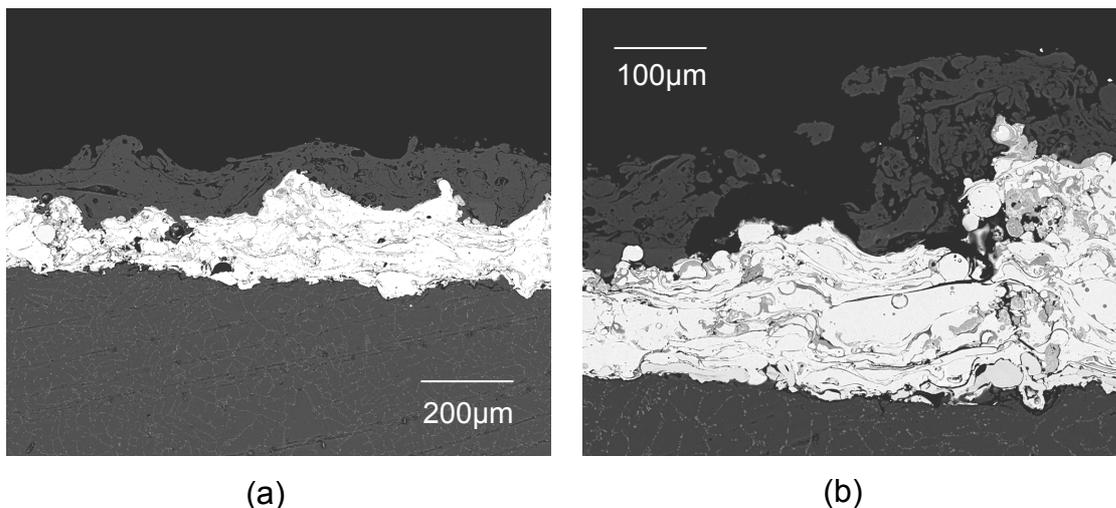


Figura 4.10 A figura (a) mostra que algumas regiões do CP4 permaneceram intactas, porém a figura (b) mostra que houve corrosão e que o eletrólito entrou em contato com a camada de NiCr.

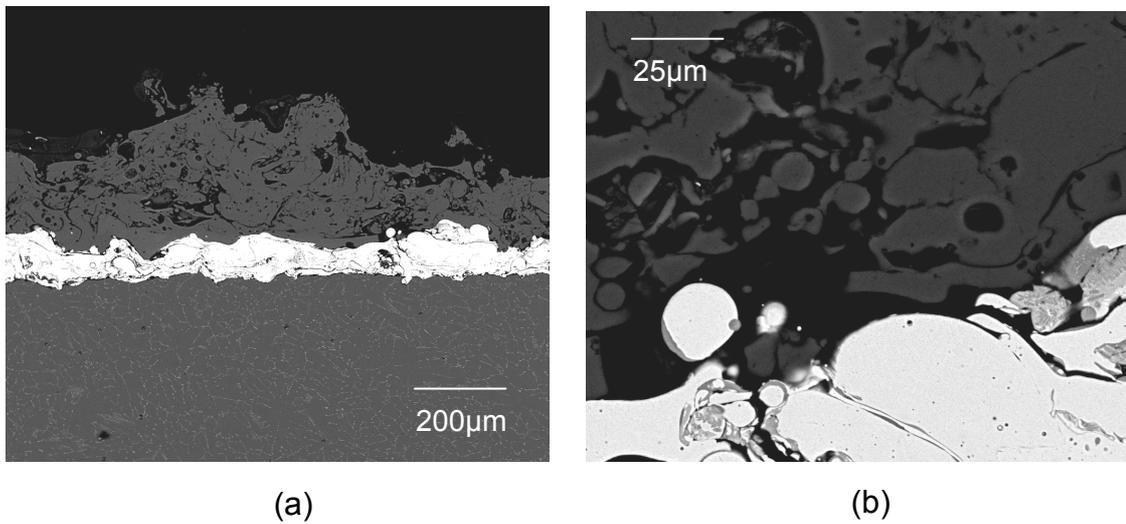


Figura 4.11 A figura (a) mostra a visão geral do recobrimento duplex do CP5 e a figura (b) mostra que em alguns pontos houve corrosão na interface NiCr-Al_{aspergido}.

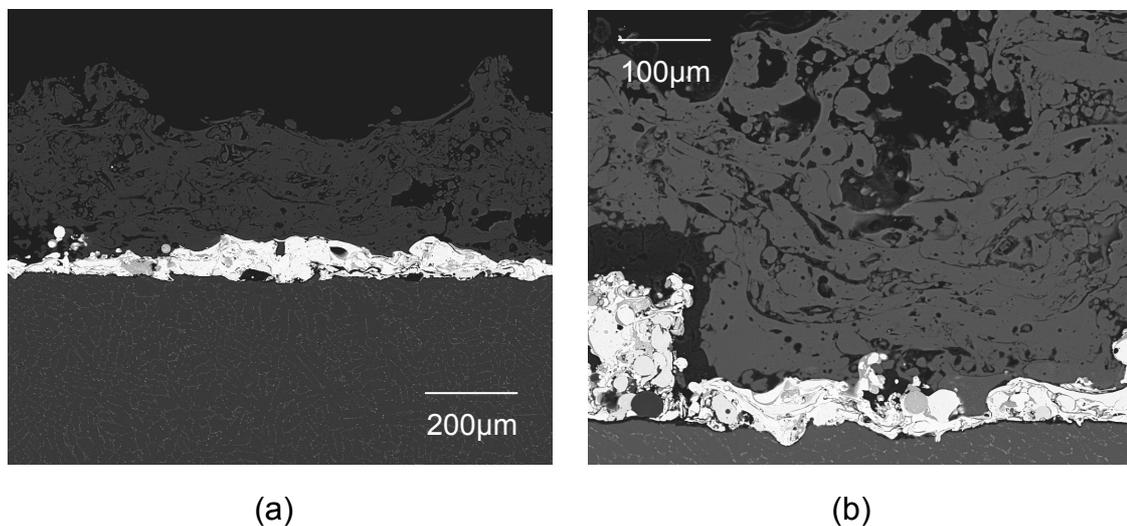


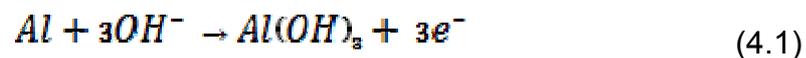
Figura 4.12 A figura (a) mostra que em CP6 também houve alguns pontos de corrosão; a figura (b) mostra detalhes de um destes pontos, expondo a camada de NiCr

A Figura 4.11 mostra que o comportamento de CP5 se assemelha ao CP4, pois suas camadas de alumínio possuem praticamente a mesma

espessura. O CP6, ilustrado na Figura 4.12, possui camada de alumínio aspergido mais espessa, e mesmo assim a camada de NiCr não está integralmente protegida do eletrólito.

Nas amostras com revestimento duplex, a camada superior de alumínio aspergido age como metal de sacrifício, sendo a proteção catódica o principal mecanismo de proteção do substrato. Como o eletrólito utilizado possuía pH acima do suportado pelo alumínio (seção 2.2.3), a corrosão se torna termodinamicamente viável, porém como a quantidade de óxido nesta camada é elevada, esperava-se que houvesse algum retardo na reação, o que não ocorreu de fato.

Pelo mecanismo de corrosão em meio alcalino apresentado na seção 2.2.4, os íons hidróxido devem atacar o metal gerando hidróxido de alumínio que ficará aderido à camada passiva, e posteriormente ocorrerá a dissolução do filme pelo ataque de OH^- sobre o $\text{Al}(\text{OH})_3$, com formação de íons aluminato. As reações envolvidas neste processo são:



Como a camada inicial de óxido em muitas regiões da camada de alumínio aspergido era grande, esperava-se que esta reação fosse minimizada, ou pelo menos que o tempo necessário para que a difusão de OH^- pela camada passiva ocorresse fosse maior do que o encontrado.

O que pode ter ocorrido no revestimento de alumínio foi a corrosão preferencial dos contornos entre as partículas aspergidas, justamente onde se encontra a maior concentração de óxidos. Possivelmente nestas áreas foram criadas microcélulas de corrosão galvânica [29], e conseqüentemente houve a

penetração de solução através dos contornos de partículas que se prosseguiu até a camada de NiCr.

As análises de EDS realizadas nos revestimentos de alumínio indicam que a quantidade de oxigênio está entre 5% e 12% em peso, conforme exemplo da Figura 4.13. Este valor pode ser insuficiente para que seja adicionado o efeito protetivo esperado para a camada aspergida de alumínio AA1100.

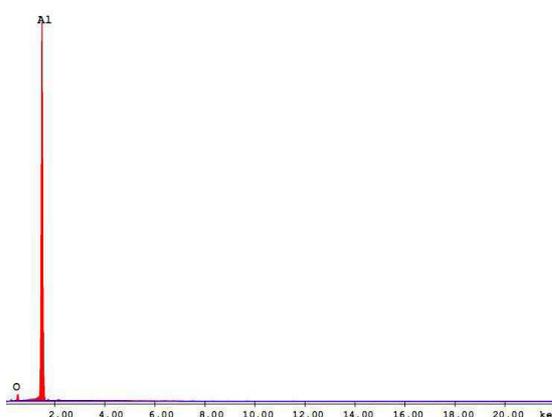


Figura 4.13 EDS realizado para a amostra CP5. As outras amostras apresentaram quantidade de óxido similar.

4.1.3 Análise Superficial

Foram realizadas análises superficiais nas amostras CP1 a CP6 após o ensaio eletroquímico. Além disso, CP2 e CP5 foram analisados antes e depois do contato com o eletrólito para que houvesse uma comparação das condições das superfícies. As Figuras 4.14 a 4.19 apresentam as imagens superficiais obtidas pela microscopia confocal.

A Figura 4.14 mostra que o CP1 não foi totalmente recoberto pela resina epóxi, deixando uma área relativamente grande desprotegida. As imagens de MEV mostram que esta amostra sofre um ataque corrosivo maior do que CP2 e CP3. A variação da espessura da camada também é maior em

CP1, o que reforça o fato que a aplicação da resina foi baixa, deixando os picos de alumínio maiores em relação à parte mais baixa da superfície, conforme observado na Figura 4.14(d).

As Figuras 4.14 e 4.15 indicam que houve acúmulo de produtos de corrosão principalmente em CP1, porém também pode ser observado em menor quantidade em CP2. Nas figuras, os produtos de corrosão e as áreas protegidas pelo epóxi estão indicados por setas. Em CP3 foi evidenciado que não houve pontos de ataque do eletrólito sobre o revestimento, o que foi confirmado nas imagens de MEV.

Todas as figuras com menor área apresentadas foram obtidas pela junção da varredura de quatro imagens complementares, e por isso, possui elevada área de cobertura. Estas apresentam coloração diferenciada pois foram varridas por laser, uma ferramenta da microscopia confocal, e não foi possível processar as cores reais como nas imagens com maior área. Além disso, são apresentadas imagens topográficas com indicação da variação de espessura em cada uma das amostras.

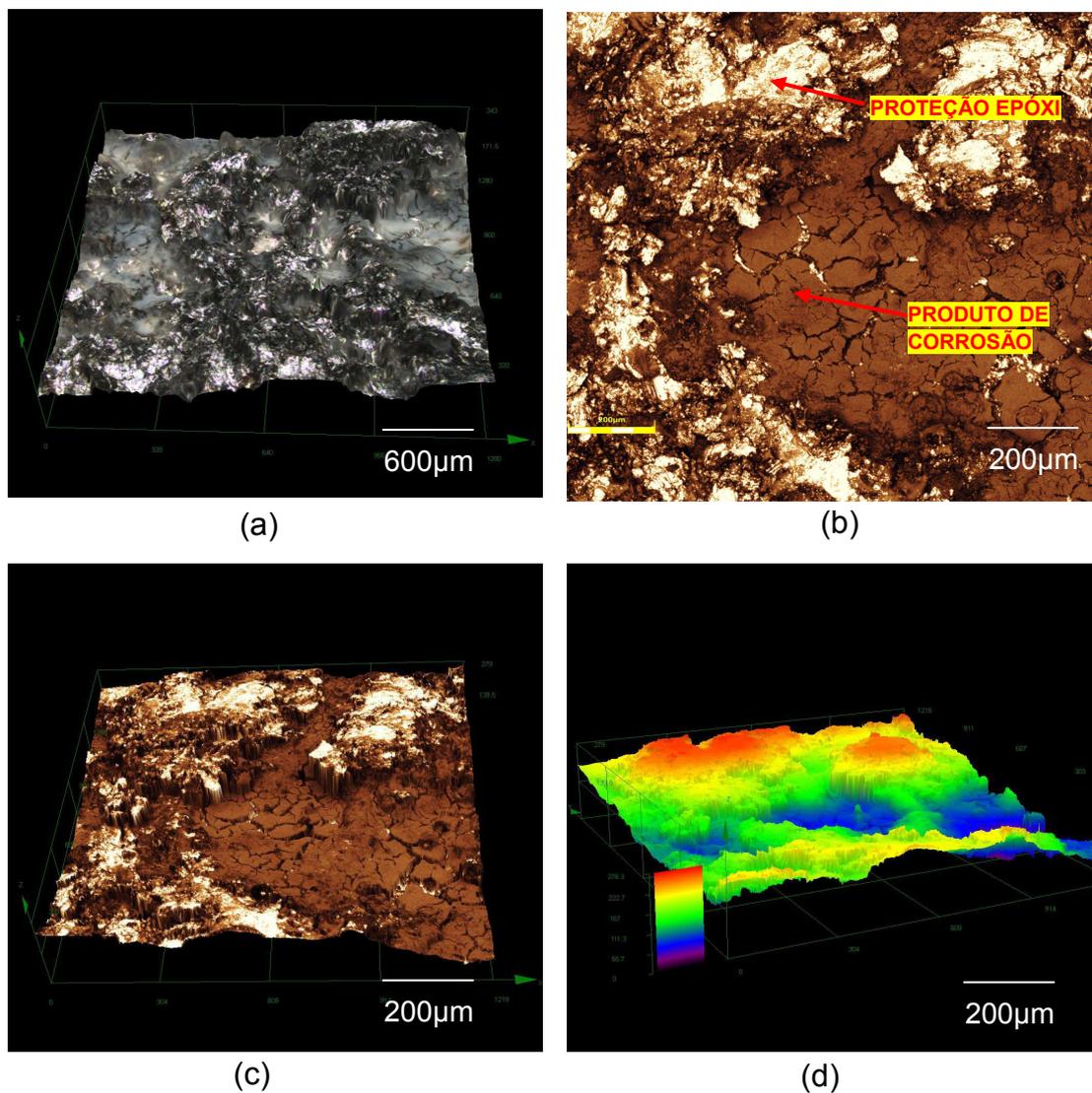


Figura 4.14 Vistas da superfície de CP1 onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.

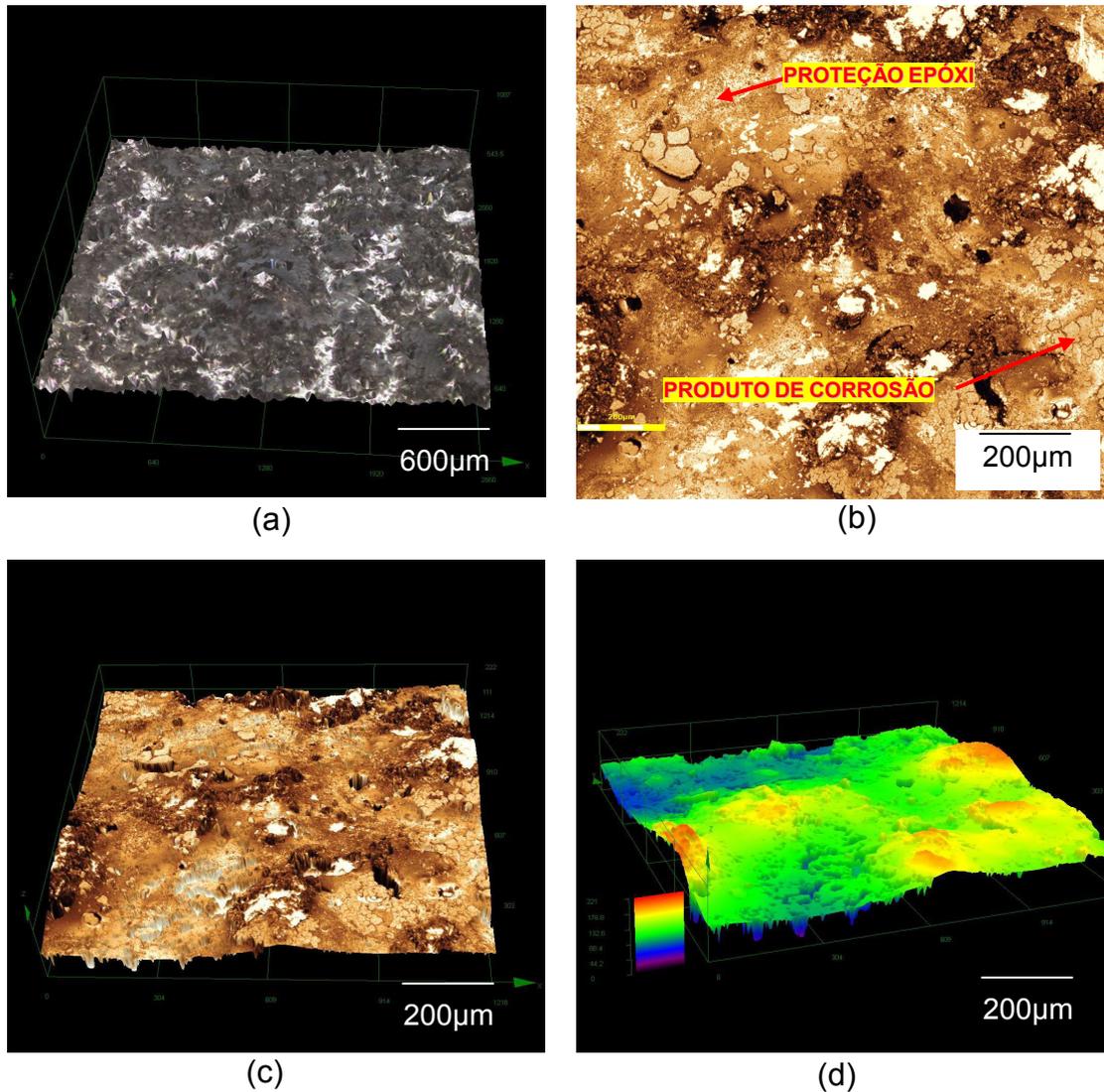


Figura 4.15 Vistas da superfície de CP2 onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.

As Figuras 4.15 e 4.16 indicam que a aplicação de resina foi maior em CP3 do que em CP2, sendo que ambos deveriam ter espessura de camada semelhante. A aplicação manual da resina gerou esta diferença, que também deverá ser percebida nos ensaios eletroquímicos.

O ataque corrosivo do eletrólito nestes dois corpos de prova mostrados nas Figuras 4.8 e 4.9 mostram que ambos foram protegidos pelo epóxi de forma eficiente, não apresentando áreas de corrosão significativas.

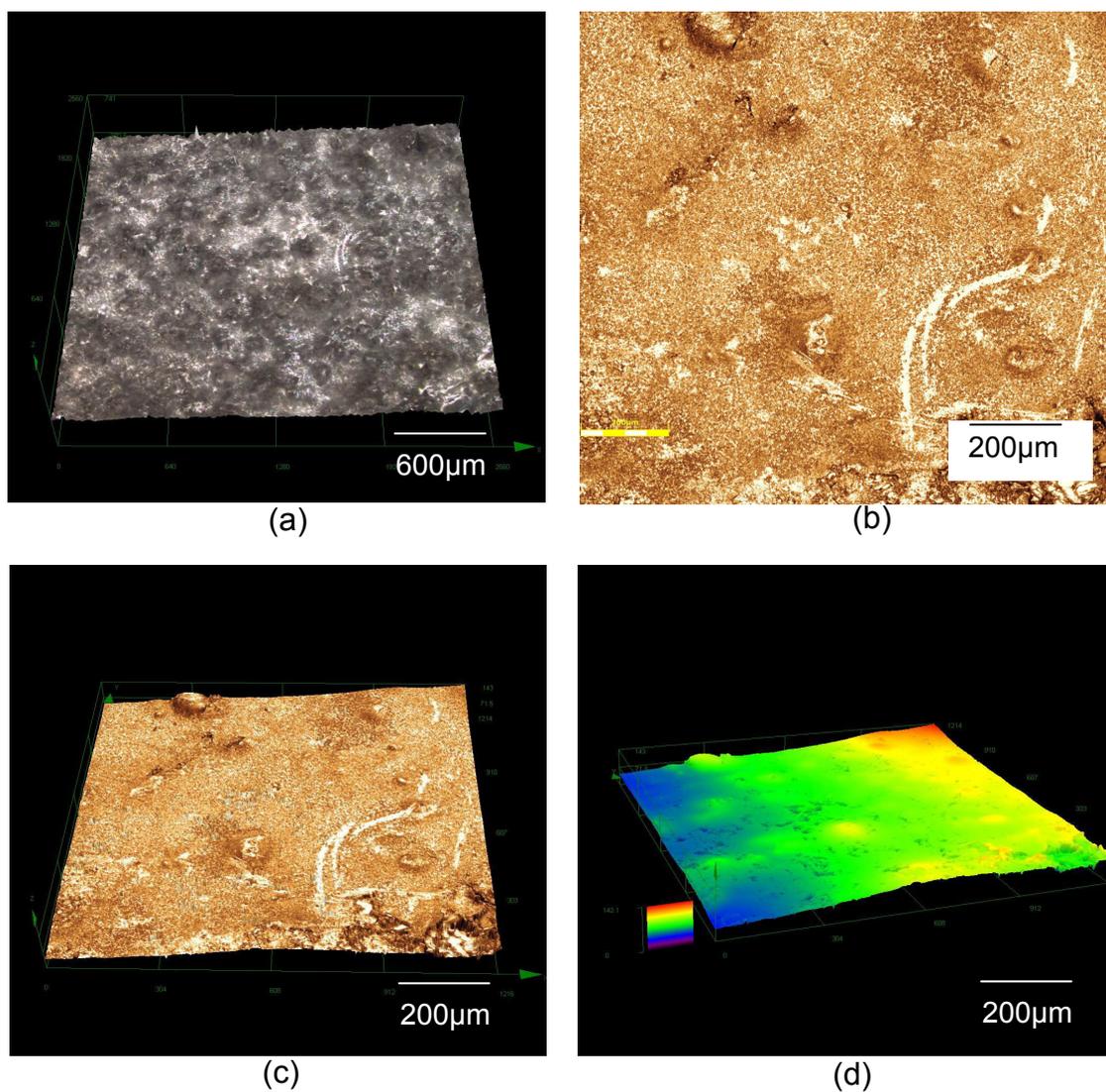


Figura 4.16 Vistas da superfície de CP3 onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.

A Figura 4.16(d) mostra uma baixa variação de espessura da camada de revestimento, indicando que a resina epóxi no CP3 aplicada cobriu todos os picos e preencheu todos os vales formados no processo de aspensão térmica.

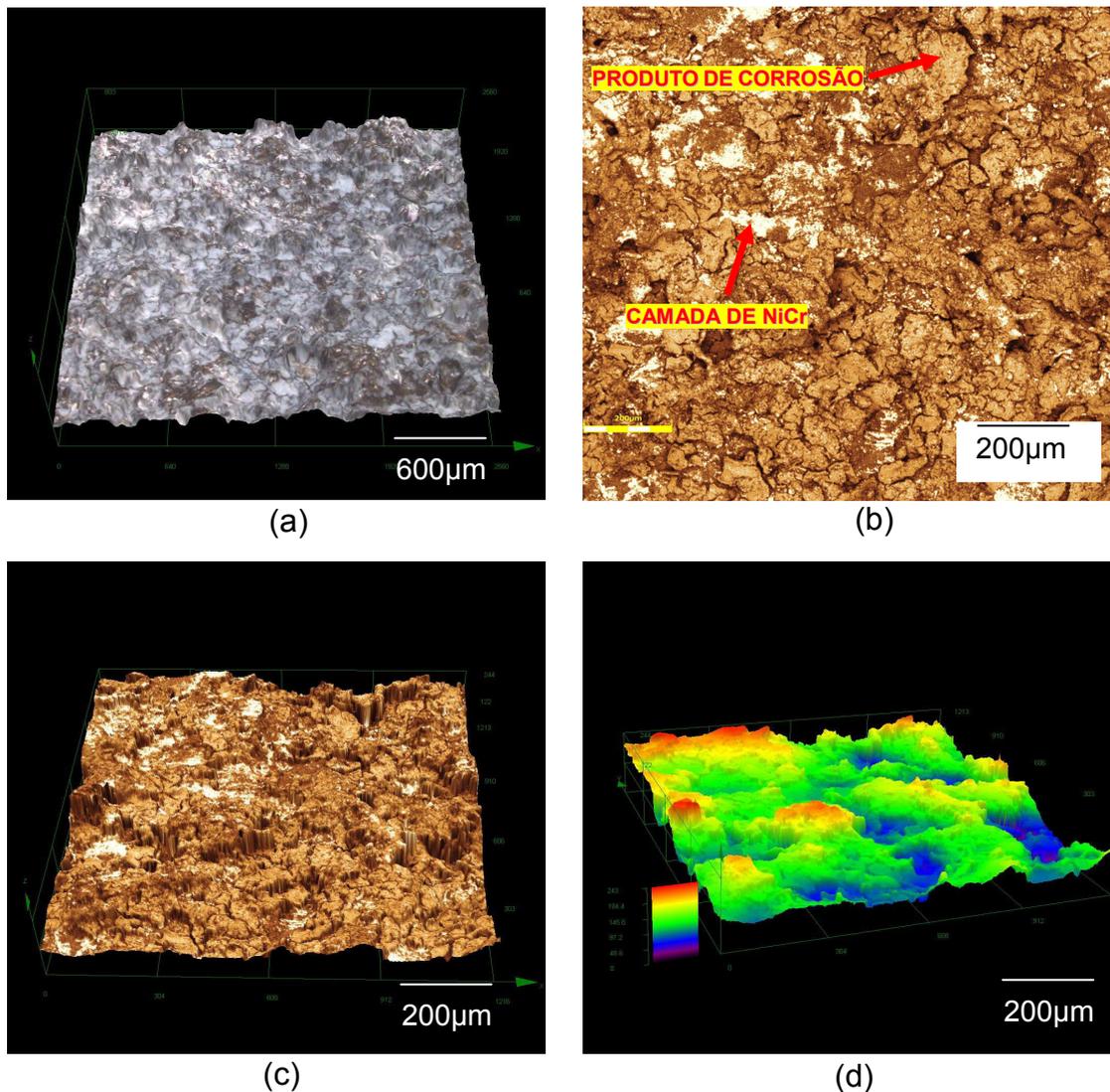


Figura 4.17 Vistas da superfície de CP4 onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.

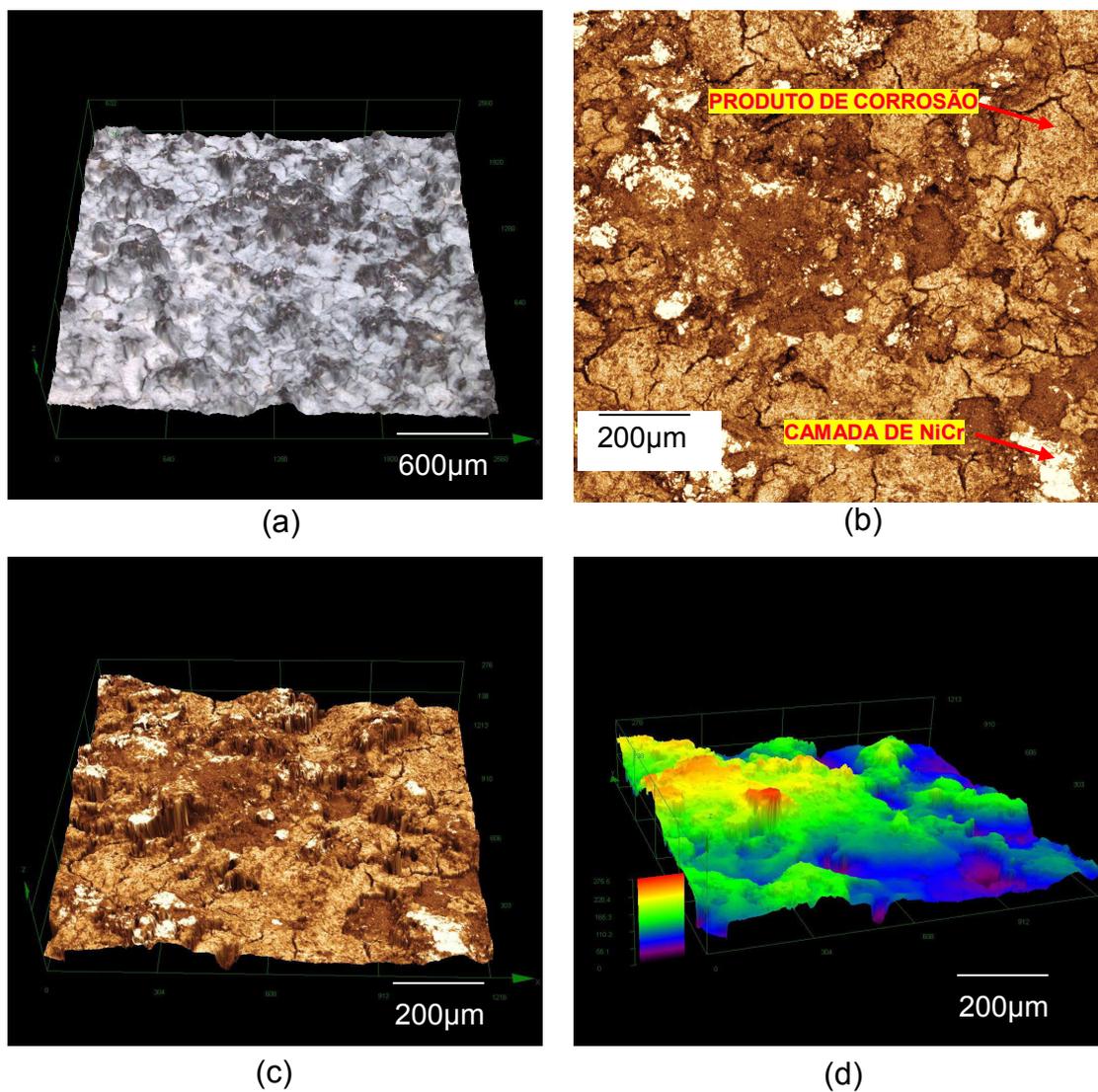


Figura 4.18 Vistas da superfície de CP5 onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.

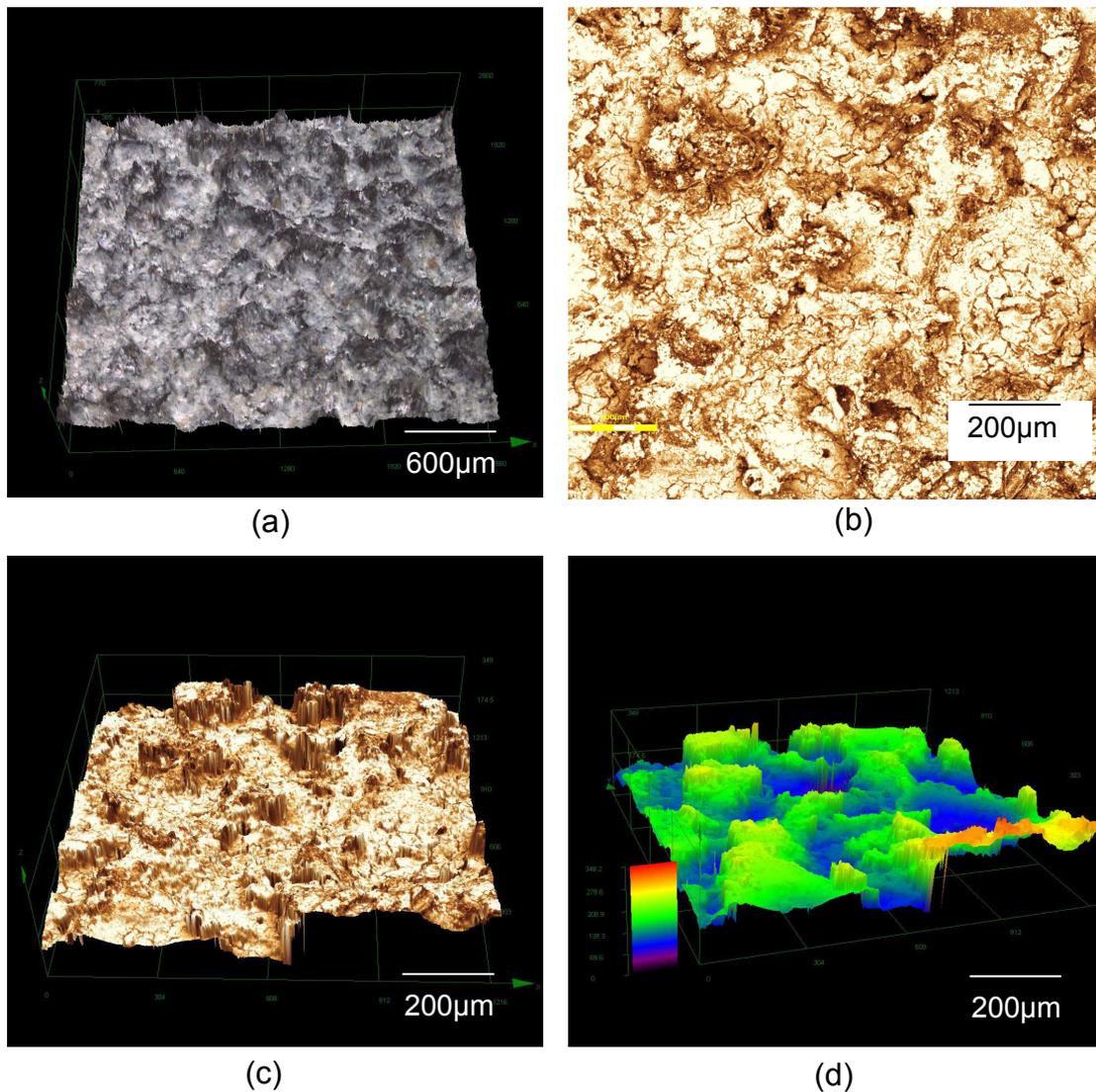


Figura 4.19 Vistas da superfície de CP6 onde (a) possui área de 2,56 x 2,56 mm; (b) e (c) possuem área de 1,20 x 1,20 mm; e (d) é a imagem topográfica da superfície do corpo de prova, com a mesma ampliação das duas anteriores.

A Figura 4.19(d) nos permite verificar que a amostra CP6 apresentou maior rugosidade superficial que as outras amostras devido à alta camada de alumínio aplicada em sua superfície, enquanto CP4 e CP5 mostraram superfícies bastante semelhantes, onde é possível identificar pequenas área da camada de NiCr nestas duas amostras. Este fato foi confirmado pela microscopia eletrônica, enquanto em CP6 esta camada fica mais protegida durante o ensaio.

Na Figura 4.19, a luminosidade da imagem tirou a percepção da quantidade de produto de corrosão presente na superfície de CP6.

4.1.3.1 Comparação das Superfícies Antes e Depois do Ensaio Eletroquímico

Foram analisadas no microscópio confocal as imagens de CP2 e CP5 antes do ensaio com ataque pela solução eletrolítica, representando um corpo de prova para cada tipo de revestimento estudado. As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam as imagens obtidas.

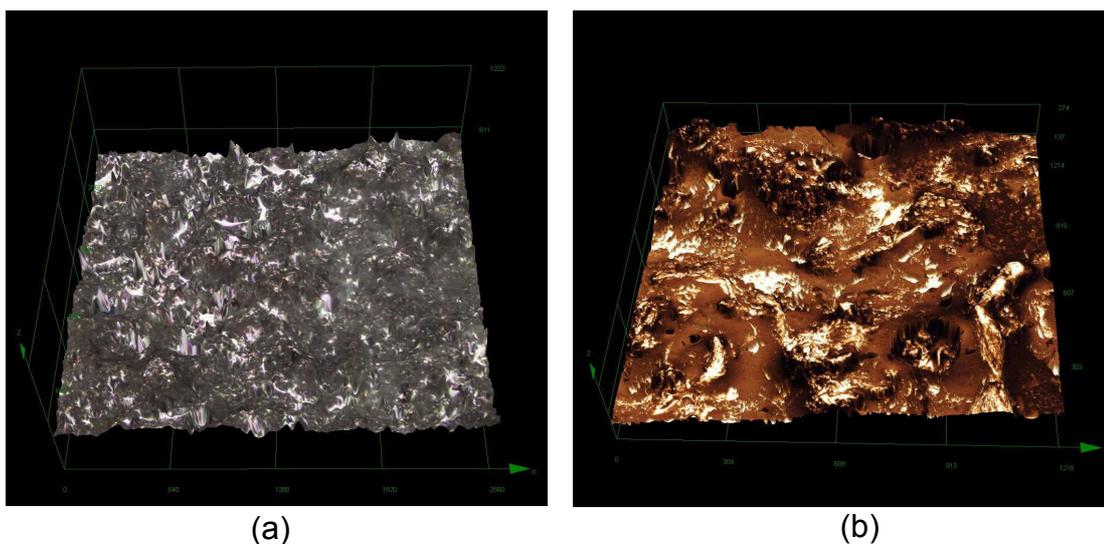


Figura 4.20 Imagens obtidas antes do ensaio eletroquímico. (a) CP2 - área 2,56 x 2,56 mm e (b) CP2 - área 1,20 x 1,20 mm.

Na Figura 4.20 observa-se que não existe a presença de uma camada de óxido de alumínio como indicado na Figura 4.15(b). A resina epóxi também se encontra intacta, com aparência superficial lisa.

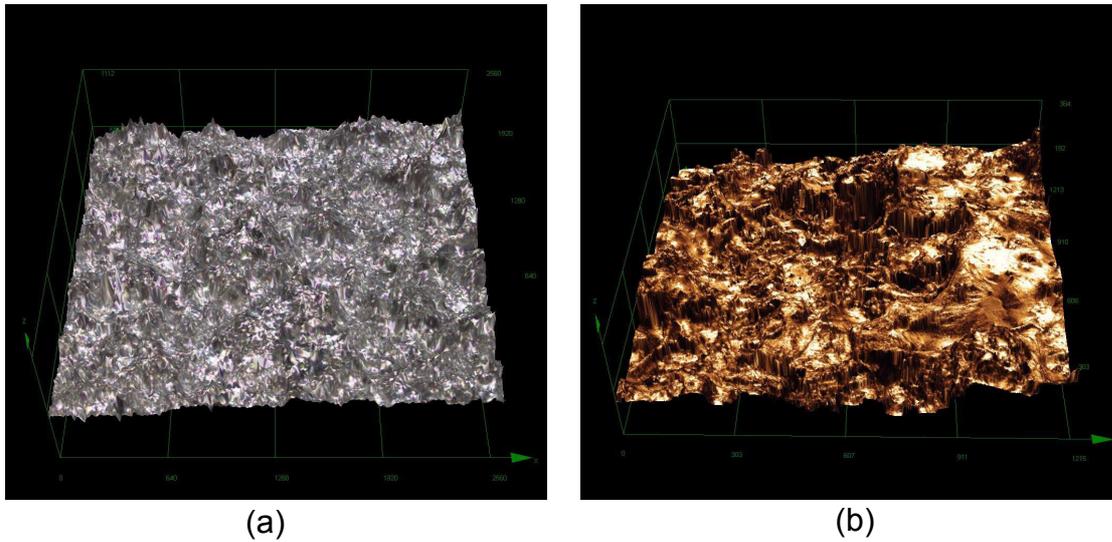


Figura 4.21 Imagens obtidas do CP5 antes do ensaio eletroquímico. (a) CP5 - área de 2,56 x 2,56 mm e (b) CP5 - área de 1,20 x 1,20 mm.

No CP5 a maior diferença encontrada após o ensaio foi a presença de produtos de corrosão na superfície da amostra. Conforme observado nas imagens feitas por MEV, houve acúmulo de hidróxido de alumínio na superfície e dentro dos poros formados na camada protetora.

Outra diferença encontrada foi a maior rugosidade nos corpos de prova antes do ensaio. Em CP5 a diferença foi mais significativa, uma vez que a remoção de material pela corrosão do eletrólito foi mais acentuada.

4.2 Ensaio Eletroquímicos

Nesta seção, serão discutidos os resultados encontrados nas medidas de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.2.1 Potencial de Circuito Aberto (E_{oc})

Os resultados estão separados em três gráficos de $E(V)_{sce} \times T$ (dias) para facilitar a visualização das curvas. Conforme mencionado na seção 3.3.2 o tempo para esta medida foi de 60 segundos, precedendo a medida de EIE.

A Figura 4.22 mostra o gráfico do potencial de circuito aberto das amostras CP1, CP2 e CP3. Em todas as amostras existe um período de aumento do potencial, seguido da estabilização dos valores.

O CP1 possui o valor mais baixo entre as oito amostras analisadas, com início em -1,4 V e estabilização em -1,04 V. O valor inicial do CP1 é igual ao valor inicial do CP2, mesmo o primeiro apresentando menor camada de revestimento orgânico, porém o patamar de CP2 está em -0,84 V. O CP3 apresenta maior valor de E_{oc} , com valor inicial de -1,1 V e estabilizando-se em -0,65 V. Este valor só é mais baixo que a amostra AL, referente ao alumínio não recoberto.

Conforme visto na seção 4.1.3 (Figuras 4.15 e 4.16) o CP3 apresentou maior camada de resina epóxi do que CP2, devido a uma falha na aplicação, pois ambos deveriam ter valores similares. Isto levou a um aumento no potencial da amostra, conforme observado na Figura 4.22.

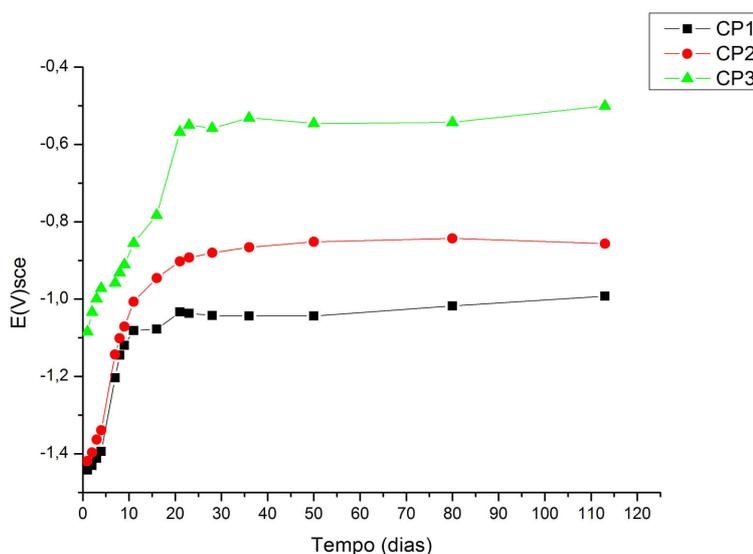


Figura 4.22 Gráfico de E_{oc} de CP1, CP2 e CP3.

Estes valores estão bem próximos aos encontrados por *Menezes, D.D.* [22] que fez as medidas de amostras similares em água do mar e solução de cloreto. Os valores encontrados no caso de amostras com revestimento de alumínio recoberto por resina epóxi estavam na faixa entre $-1,5 V_{sce}$ e $-0,9 V_{sce}$.

A Figura 4.23 mostra o gráfico do potencial de circuito aberto das amostras CP4, CP5 e CP6. Nota-se que neste caso também existe um período de aumento do potencial, seguido da estabilização dos valores. Este grupo de amostras apresentou valores intermediários quando comparados ao grupo revestido com epóxi, porém com variação menor entre as amostras.

Os valores encontrados para CP4 e CP5 podem estar associados ao contato do eletrólito com a camada de NiCr, uma vez que são maiores do que CP6, onde este contato foi menor. Assim, a formação do par galvânico em CP4 e CP5 pode ter acelerado o processo de corrosão observado.

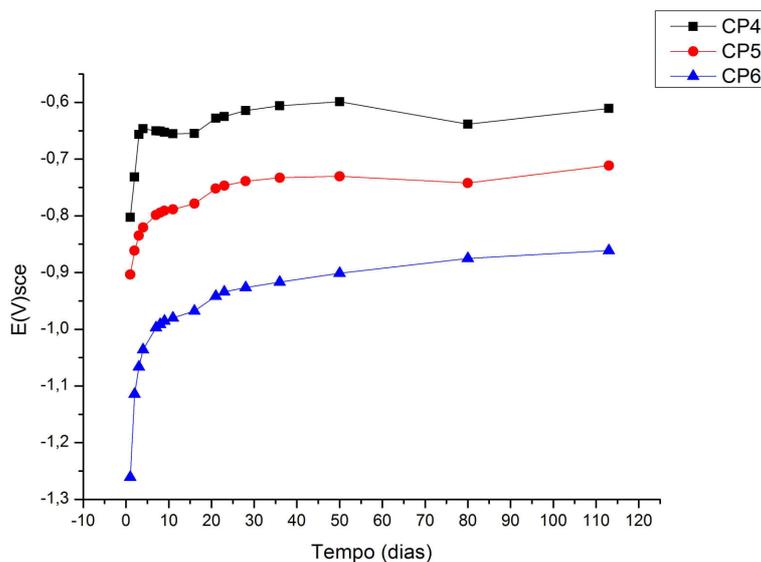


Figura 4.23 Gráfico de E_{oc} de CP4, CP5 e CP6.

O valor encontrado para CP6, entre $-1,2 V$ e $-0,9 V$ se aproxima de CP2, mesmo com características de superfície totalmente diferentes. As amostras CP4 e CP5 apresentam comportamento diferente, com menor

variação entre o valor inicial de E_{oc} em $T=0$ e o patamar após a estabilização do sistema. Seus valores de E_{oc} após estabilização foram de aproximadamente -0,6 V e -0,8 V, respectivamente.

Por fim, a Figura 4.24 apresenta os resultados obtidos para as amostras AG e AL. Em relação ao resto das amostras, temos que AL possui o maior valor absoluto de patamar (-0,4 V) e AG é maior apenas que CP1 (-0,7 V). A amostra de alumínio puro apresentou a maior variação de potencial nos primeiros dias de ensaio, enquanto o aço galvanizado não apresentou variação significativa.

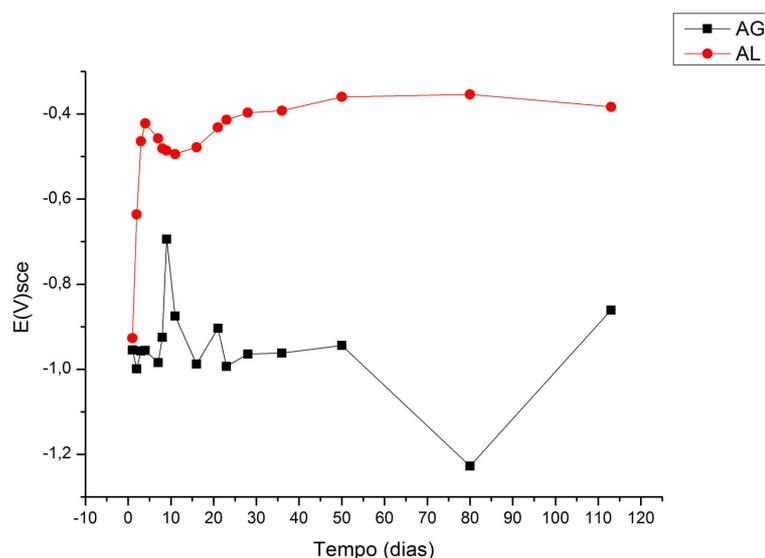


Figura 4.24 Gráfico de E_{oc} de AG e AL.

Estes comportamentos antagônicos indicam que o crescimento da camada passiva é o principal responsável pelo aumento de E_{oc} nas medidas realizadas. Como os corpos de prova CP1 a CP6 são recobertos por aspersão térmica de alumínio, todos eles já possuem óxido de alumínio intrínseco em sua superfície, portanto a camada passiva não deve exercer influência no potencial tão acentuada como na amostra AL. Já o aço galvanizado não

apresenta crescimento de camada passiva, portanto a variação nos primeiros dias de ensaio é menor. Após a estabilização da camada, uma pequena variação em E_{oc} ainda pode ser encontrada nas amostras de alumínio, devido aos processos de depassivação e repassivação irregulares [29] por consequência do ataque dos íons OH^- no revestimento de alumínio.

Com a comparação entre todos os corpos de prova, observamos que CP1 e CP3 possuem valores extremos de potencial, com as outras amostras apresentando valores intermediários. Isto indica que a presença de epóxi na superfície do metal exerce grande influência no comportamento eletroquímico, pois a quantidade de epóxi utilizada no recobrimento destas amostras é bem diferente, conforme pode ser observado na seção 4.3.1, onde CP1 possui menor e CP3 maior camada de resina.

Os valores absolutos obtidos após estabilização de E_{oc} estão resumidos na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 Resumo dos valores de E_{oc} obtidos nos patamares após a estabilização do sistema.

Amostra	$E_{oc} (V)_{sce}$
CP1	-1,04
CP2	-0,86
CP3	-0,54
CP4	-0,63
CP5	-0,73
CP6	-0,88
AG	-0,95
AL	-0,42

A análise dos gráficos de E_{oc} x Tempo e dos resultados da Tabela 4.1 com base no diagrama de Pourbaix (Figura 2.6) mostra que nenhuma amostra apresentou potencial na região de estabilidade do metal do diagrama para $pH=10,5$ (abaixo da linha 3, reação 2.8), que possui valor de $-2,15 V_H$. Isto é

mais um indicativo de que o mecanismo de proteção catódica oferecido pelos corpos de prova CP4 a CP6 não são 100% eficazes para proteger o substrato de alumínio.

Outro ponto a ser comentado sobre os valores de E_{oc} é que não houve discrepância significativa entre as amostras dos dois grupos de revestimento utilizados. Uma hipótese para o comportamento similar das medidas de potencial estaria relacionada com o fato de que o potencial (como medido) representa o estado eletroquímico da superfície da amostra como um todo, no meio considerado. Entretanto, a superfície pode apresentar pequenas áreas com potencial distinto, caso seja realizado um mapeamento de potencial [22], o que não fez parte do escopo deste trabalho.

4.2.2 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Conforme indicado na seção 3, o ensaio de impedância eletroquímica foi realizado com os mesmos corpos de prova utilizados nas medidas de potencial de circuito aberto, sendo iniciado após estabilização do potencial. O ensaio teve duração de 113 dias com a superfície recoberta em contato com a solução tampão carbonato-bicarbonato de sódio a temperatura ambiente, e foi mantida sem agitação e tampada com rolha durante o tempo de ensaio.

Esta seção será dividida em duas partes, sendo a primeira dedicada à análise qualitativa do ensaio eletroquímico, com a apresentação e discussão dos diagramas de *Nyquist* e *Bode*. Na segunda parte será apresentado um modelo de circuito equivalente para a análise quantitativa e obtenção de alguns valores dos parâmetros que compõem o sistema estudado.

4.2.2.1 Análise Qualitativa

As Figuras 4.25 a 4.32 são os Diagramas de *Nyquist* e *Bode* obtidos pelas medidas de impedância das amostras estudadas. Novamente as amostras serão divididas entre os grupos de diferentes recobrimentos para facilitar as análises posteriores.

As Figuras 4.25 a 4.27 indicam que houve uma drástica mudança no sistema estudado após alguns dias de ensaio. Esta mudança foi maior em CP1 e CP2, onde no início do ensaio eram observados dois arcos capacitivos bem definidos, e após certo período foi reduzido para apenas um arco. CP3 também sofreu esta alteração, porém foi menos intensa, uma vez que os arcos capacitivos do início do ensaio eram incompletos. Uma possível explicação para este fato, é que no início do ensaio a camada epóxi reage com o eletrólito e ocorre no sistema a dissolução de algumas fases ativas da superfície do revestimento [29]. Desta forma, a partir do momento em que há saturação da camada de revestimento pelo eletrólito, tem-se um aumento imediato na curva de impedância do sistema, e o revestimento passa a ter um comportamento capacitivo.

Outro fator que pode ser responsável pela permanência de apenas um arco capacitivo nas amostras revestidas com epóxi é a desaeração parcial do eletrólito [31], que por não ter sofrido agitação teve seu oxigênio consumido durante o ensaio baixando sua concentração na solução.

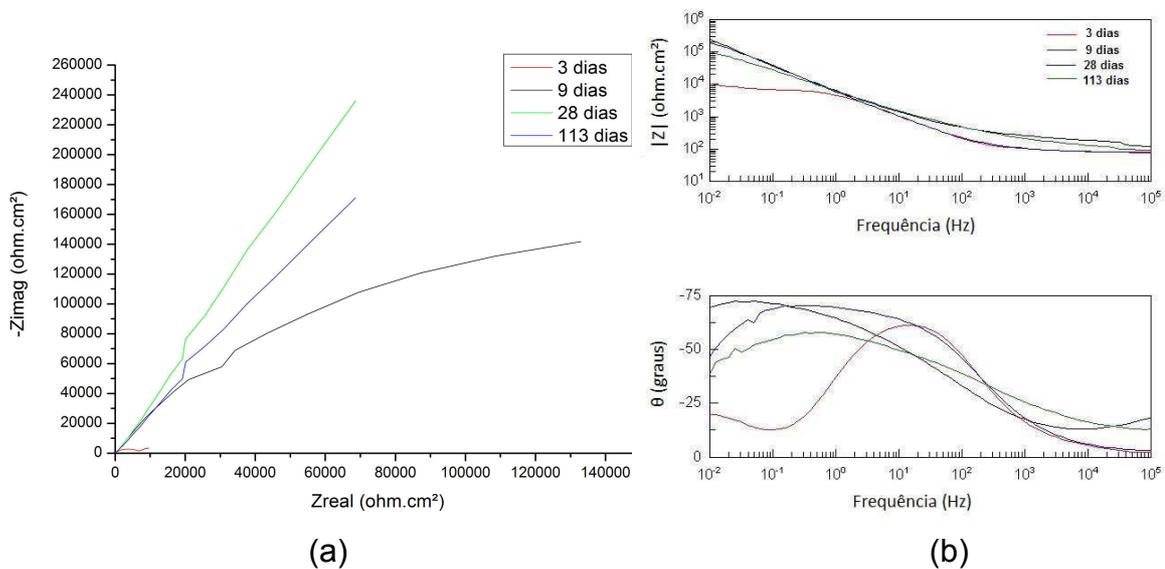


Figura 4.25 Resultados obtidos para CP1 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.

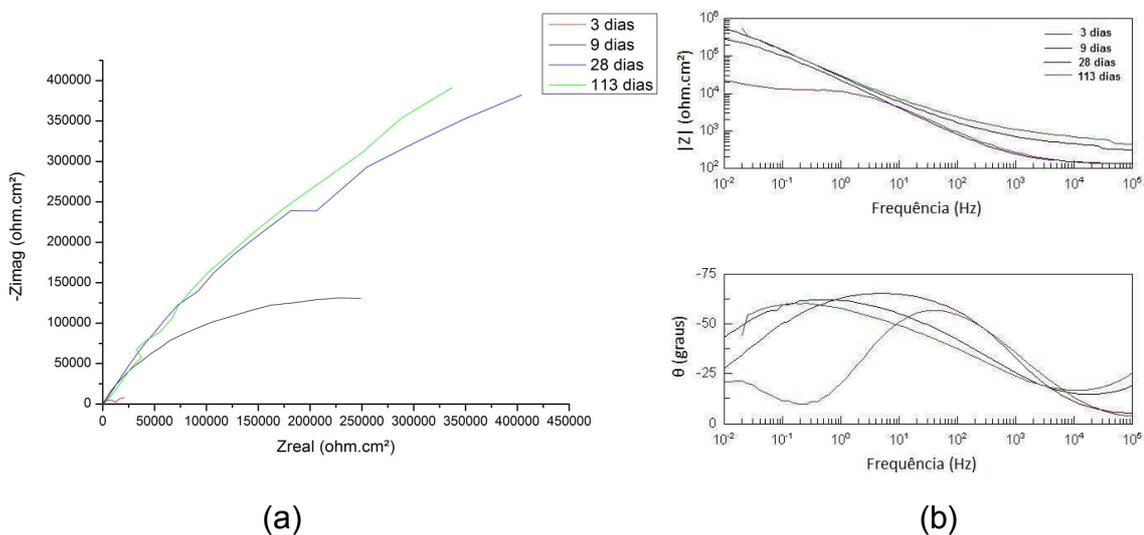


Figura 4.26 Resultados obtidos para CP2 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.

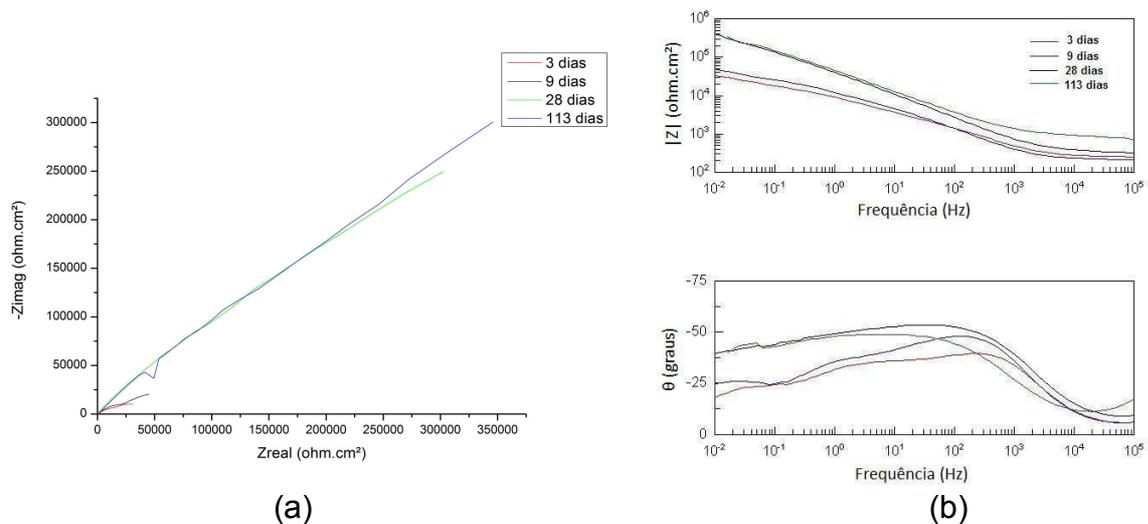


Figura 4.27 Resultados obtidos para CP3 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.

As amostras CP1 e CP2 possuem grande semelhança em comportamento, porém não em valores. Os aumentos na impedância foram observados no sétimo dia de ensaio para ambas as amostras, porém os valores medidos antes e depois deste aumento eram sempre duas vezes maior em CP2 em relação a CP1. Já o CP3 teve este mesmo aumento observado apenas no 21º dia de ensaio. Conforme ilustrado na seção 4.1.3, as imagens das superfícies deixam claro que CP3 possui uma quantidade de resina epóxi maior que as outras amostras, o que justifica esta diferença de comportamento observada nas medidas de impedância.

O comportamento predominantemente capacitivo exibido após a saturação do revestimento indica que a resina epóxi possui boa capacidade de proteção por barreira [28]. O diâmetro do arco apresenta, porém, variações diferentes para os três corpos de prova. Como a área de cobertura da resina em CP1 é relativamente pequena, a formação de produtos de corrosão do alumínio também auxilia na proteção do substrato e pode ser responsável pelo pequeno desvio no arco do Diagrama de Nyquist, que pode ser observado também na amostra CP2.

A amostra CP2 apresenta constante aumento no valor de $|Z|$, o que mostra uma boa eficiência da resina e que apesar de conter uma pequena área do revestimento metálico sem cobertura, a amostra se manteve protegida ao longo do ensaio. A amostra CP3 possui a maior área de cobertura pela resina, e o diâmetro do arco se estabilizou após 28 dias de ensaio. Não se observa nesta amostra o desvio no Diagrama de Nyquist como nas amostras CP1 e CP2, justamente pela elevada área de cobertura da resina epóxi.

As Figuras 4.28 a 4.30 apresentam os resultados obtidos para CP4 a CP6, respectivamente. Em relação ao comportamento dos revestimentos no sistema estudado, nota-se que CP4 e CP5 apresentam dois arcos capacitivos em todas as medidas, porém eles vão ficando menos definidos ao longo do tempo. Já CP6 apresenta apenas um arco capacitivo desde a primeira medida realizada. Este comportamento pode ser observado tanto nos Diagramas de Nyquist quanto Bode.

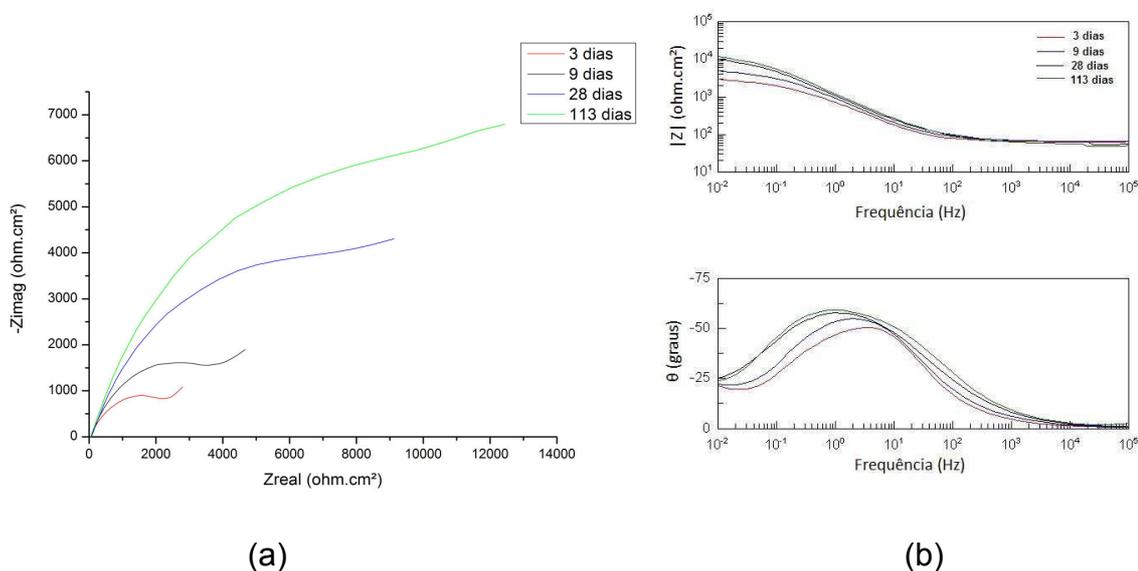


Figura 4.28 Resultados obtidos para CP4 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.

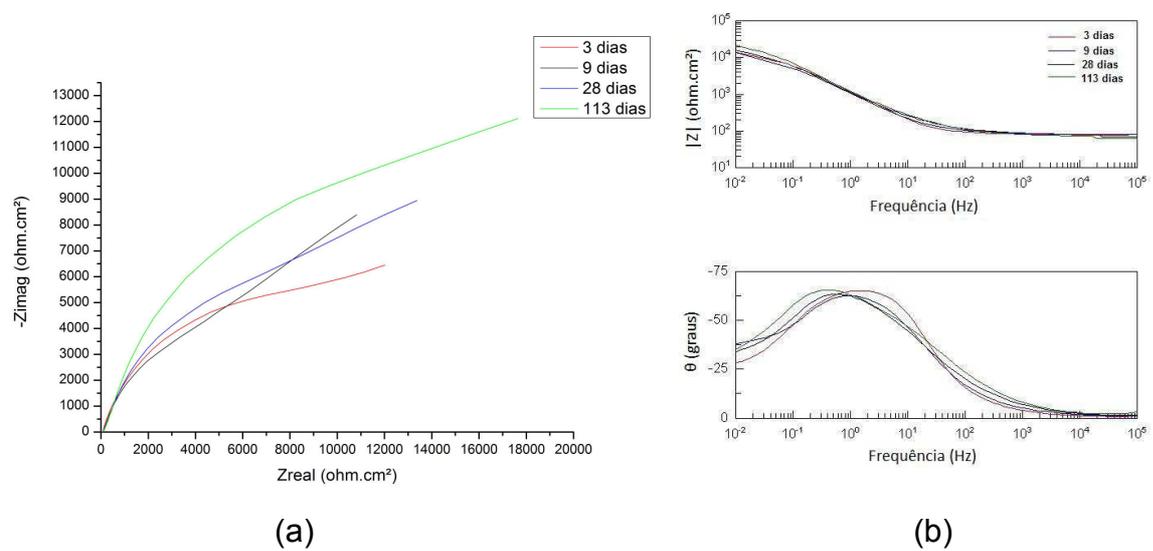


Figura 4.29 Resultados obtidos para CP5 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.

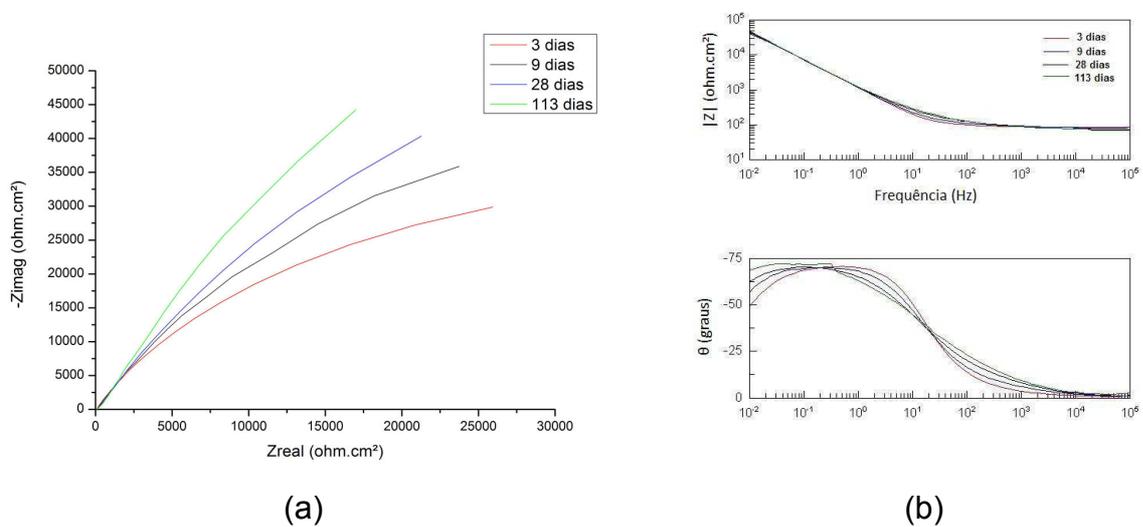


Figura 4.30 Resultados obtidos para CP6 (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.

A presença de dois arcos capacitivos nos diagramas apresentados para CP4 e CP5 indica que existe um mecanismo de proteção catódica atuando no

sistema [28], devido à natureza da camada superior de alumínio aspergido. Além disso, o arco referente a baixas frequências mostra que houve penetração do eletrólito no revestimento pelos defeitos presentes formando microcélulas galvânicas de corrosão localizada [33]. Outra grande diferença no mecanismo de proteção deste grupo de amostras é a grande quantidade de produtos de corrosão formado nos poros das camadas aplicadas por aspersão térmica. Este acúmulo irá agir como uma barreira extra ao eletrólito durante a penetração no sentido do substrato [33].

A dissolução local gerada pelo eletrólito durante a penetração pelo revestimento gera uma resposta capacitiva de alta magnitude, que em Nyquist aparece como um grande arco capacitivo incompleto em baixas frequências [29], conforme observado nas Figuras 4.28 e 4.29. Além disso, os produtos de corrosão localizados nos poros podem gerar impedância de Warburg no sistema, que indica a restrição do transporte iônico entre a solução e o metal. Esta espécie de impedância é criada quando a transferência de carga é influenciada por um processo de difusão de comprimento semi-infinito [29].

Os valores de impedância das amostras deste grupo são consideravelmente menores do que o grupo com resina epóxi. Este comportamento já era esperado, uma vez que o mecanismo de proteção neste caso é a catódica. Alguns autores informam que valores de impedância menores que $10^7 \Omega\text{cm}^2$ representam baixa proteção à corrosão, porém esta comparação deve ser feita apenas para revestimentos com características de proteção por barreira [28], pois na prática se observa inúmeros revestimentos metálicos, principalmente compostos por zinco e alumínio, que possuem valores de impedância de algumas ordens de grandeza menores que estes protetores por barreira.

Em relação aos três revestimentos duplex apresentados, o CP6 possui maior impedância que as outras duas amostras. A Figura 4.30(a) mostra apenas um arco capacitivo para esta amostra, e este comportamento é indicado como sendo característico do alumínio puro [32]. Uma hipótese para explicar este comportamento é a maior camada de alumínio aspergido

apresentada por CP6, onde o eletrólito praticamente não entra em contato com o NiCr.

As Figuras 4.31 e 4.32 apresentam os Diagramas de Nyquist e Bode para as amostras padrão AG e AL. Novamente observa-se comportamentos diferentes das amostras padrão para o restante das amostras revestidas.

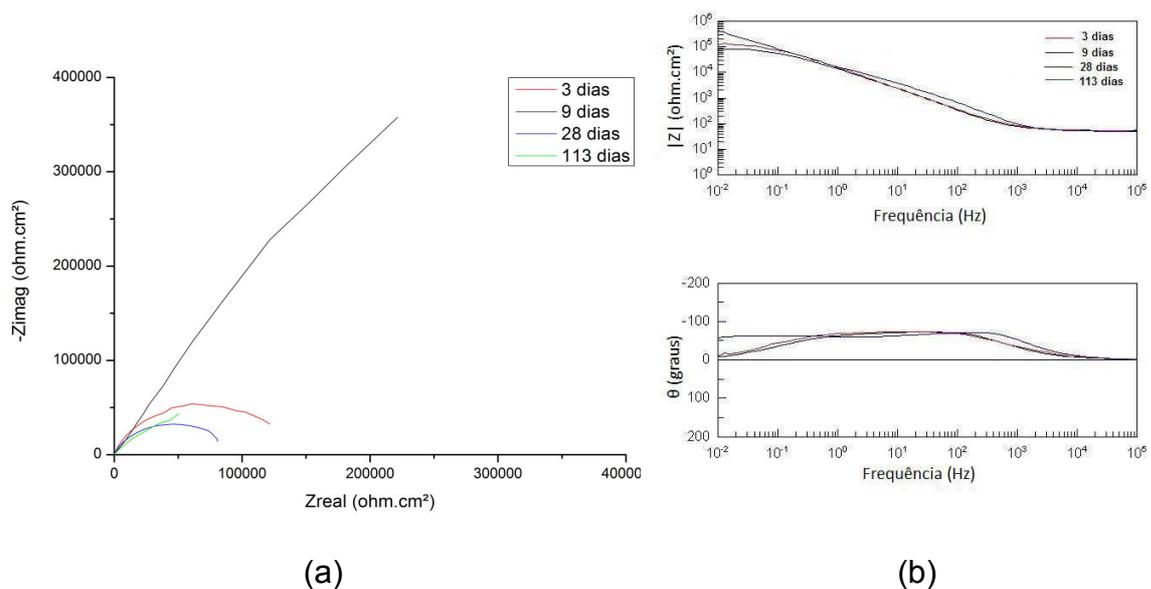


Figura 4.31 Resultados obtidos para a amostra padrão AG (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.

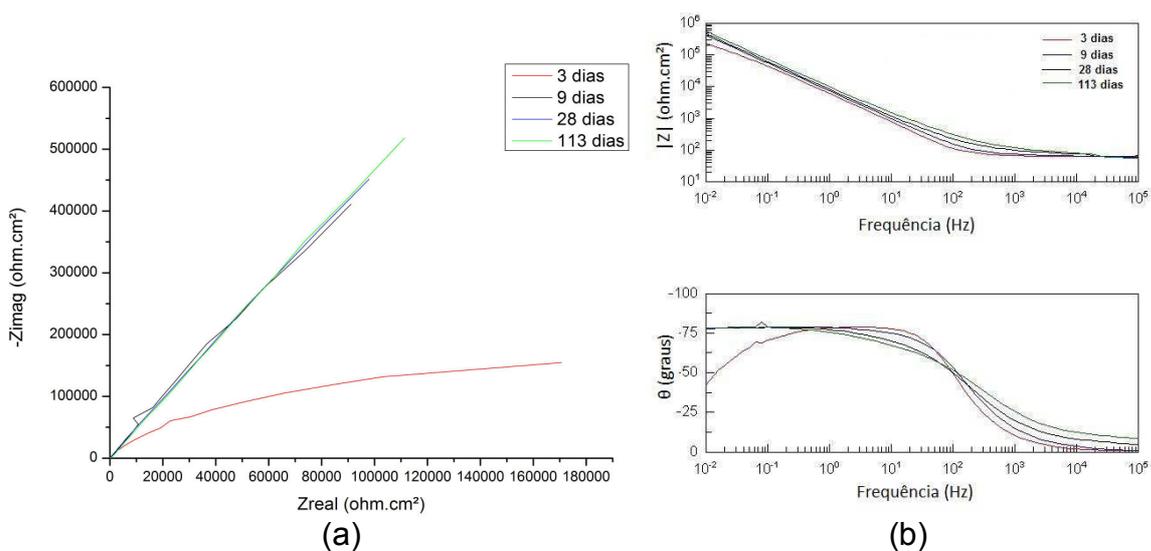


Figura 4.32 Resultados obtidos para a amostra padrão AL (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode.

A amostra AG apresenta a maior redução de impedância ao longo do ensaio entre todas as amostras estudadas. O zinco utilizado na galvanização possui efeito protetor catódico similar ao do alumínio, portanto não era esperado que ocorresse esta redução acentuada [32]. Após o término do ensaio, foi verificada a existência de um pequeno risco na amostra, responsável por facilitar a penetração da solução até a chapa de aço, e iniciar o processo de corrosão precocemente. Até a ocorrência da queda na impedância desta amostra, ela apresentou o maior valor de $|Z|$ entre todas as amostras, indicando alta eficiência na proteção do substrato.

Esperava-se porém que nesta amostra ocorresse a formação de dois arcos capacitivos, assim como as amostras revestidas pela camada duplex. Este fato também não ocorreu, e não se sabe por que foi observado um comportamento puramente capacitivo, onde a proteção por barreira não deveria ser o principal mecanismo de proteção.

A amostra padrão de alumínio possui um comportamento diferente, porém também apresenta comportamento puramente capacitivo, com a formação de uma linha reta no Diagrama de Nyquist. A diferença para a amostra AG, porém, é que após três dias de ensaio, houve a estabilização da impedância, que não mostrou mais variação durante os 113 dias. A camada passiva formada na superfície do alumínio pode explicar a estabilização do valor de $|Z|$, e a ausência do duplo arco capacitivo é característica do alumínio [32].

A Tabela 4.2 apresenta o resumo dos resultados dos ensaios eletroquímicos realizados. Nesta tabela se encontra o ranking do desempenho das amostras com relação à proteção à corrosão, onde 1 representa o melhor revestimento e 6 o pior deles.

Tabela 4.2 Resumo dos resultados dos ensaios eletroquímicos.

Amostra	Revestimento	Quantidade	$E_{oc} (V)_{sce}$	$ Z (\Omega cm^2)$	$R_p (\Omega cm^2)$	Ranking
CP1	EPÓXI	BAIXO	-1,04	1,84E+05	1,75E+06	3
CP2	EPÓXI	INTERMEDIÁRIO	-0,86	5,16E+05	1,73E+06	2
CP3	EPÓXI	ALTO	-0,54	4,58E+05	1,26E+09	1
CP4	ALUMÍNIO	INTERMEDIÁRIO	-0,63	14168	9498	6
CP5	ALUMÍNIO	INTERMEDIÁRIO	-0,73	21401	210	5
CP6	ALUMÍNIO	ALTO	-0,88	47380	1,09E+09	4
AG	-	-	-0,95	66783	2,36E+05	-
AL	-	-	-0,42	5,30E+05	7,32E+11	-

4.2.2.2 Análise Quantitativa

A técnica de EIE permite que uma grande quantidade de dados numéricos significativos seja extraída do ensaio eletroquímico, porém a interpretação destes dados merece uma atenção especial. Para isto, geralmente são utilizados os circuitos equivalentes, que compreendem a montagem de elementos comuns de circuitos elétricos de forma a modelar as características físico-elétricas da interface eletrodo-solução [33].

A partir dos circuitos equivalentes é possível quantificar os valores de cada um dos elementos elétricos, e assim obter informações do comportamento das amostras ao longo do tempo de ensaio. Neste trabalho, os parâmetros analisados foram R_s , C_{coat} , R_{pore} , C_{dl} e R_{ct} , que correspondem à resistência da solução, capacitância do revestimento, resistência dos poros presentes no revestimento, a capacitância da dupla camada elétrica e a resistência à transferência de carga, respectivamente. Nos circuitos os capacitores serão substituídos pelo elemento CPE, amplamente utilizado para modelar circuitos reais uma vez que leva em consideração a heterogeneidade do sistema.

Os parâmetros C_{coat} e R_{pore} compreendem a capacitância e resistência do revestimento, contemplando a presença de defeitos como poros e microtrincas, que são facilitadores da penetração do eletrólito no revestimento,

e R_s é a resistência apresentada pela solução eletrolítica. Estes três valores são obtidos em altas frequências. Os parâmetros C_{dl} e R_{ct} representam a capacitância e resistência do substrato, e são obtidos nas medidas em baixa frequência [30,31].

Foram utilizados dois circuitos para modelar os sistemas estudados, e o critério para avaliar a acurácia dos modelos foi a obtenção do teste de Qui Quadrado da ordem de 10^{-3} ou inferior.

A Figura 4.33 ilustra os circuitos utilizados, onde o modelo da Figura 4.33(a) será denominado *modelo 1* e o da Figura 4.33(b) *modelo 2*. Estes modelos são semelhantes, e mesmo sendo geralmente utilizados para modelar circuitos com duas constantes capacitivas, foram bem aceitos quando apenas uma constante era encontrada. Em alguns casos, os dois circuitos mostraram bom ajuste nas curvas do gráfico, e o escolhido foi o que apresentou menor Qui Quadrado. Algumas amostras tiveram diferentes circuitos para diferentes dias mesmo apresentando mecanismo de corrosão similar, fato que não pôde ser explicado.

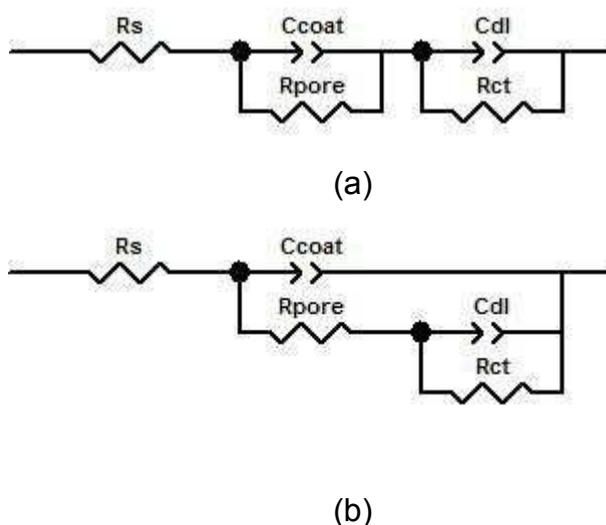


Figura 4.33 Circuitos equivalentes das amostras estudadas. São denominados (a) modelo 1 e (b) modelo 2.

A Tabela 4.3 resume os dados obtidos experimentalmente. Nota-se que dois circuitos não apresentaram Qui Quadrado menor que 10^{-3} , quais sejam CP1 em 113 dias e AL em 113 dias. Foram utilizados outros modelos na tentativa de obter-se um melhor resultado em termos de acuracidade, porém em nenhum caso houve sucesso. Nota-se ainda que alguns dados diferem-se dos valores encontrados para a mesma amostra em diferentes dias, como no caso de R_s de CP2 em 28 dias; R_{ct} de CP4 em 3 dias; R_{pore} de CP4 em 9 e 113 dias; e R_{ct} de CP5 em 28 e 113 dias. Estes erros foram associados à extrapolação das curvas do Diagrama de Nyquist até o eixo Z_{real} .

Tabela 4.3 Dados numéricos dos elementos dos circuitos equivalentes.

Dias	Amostra	Modelo	Qui Quadrado	R_s (Ω cm ²)	R_{pore} (Ω cm ²)	C_{coat} (F/cm ²)	R_{ct} (Ω cm ²)	C_{dl} (F/cm ²)
3	CP1	2	3,67E-03	85	7442	3,37E-05	6,51E+03	2,90E-03
9	CP1	1	4,45E-04	77	1612	6,98E-04	4,12E+05	3,89E-05
28	CP1	1	3,41E-04	6	1,E+10	9,92E-04	9,66E+12	3,78E-05
113	CP1	1	1,80E-01	93	56630	9,36E-05	1,75E+06	8,57E-05
3	CP2	2	2,21E-03	178	9471	9,57E-06	1,03E+04	1,15E-03
9	CP2	1	1,13E-03	112	37	1,15E-04	3,71E+05	1,17E-05
28	CP2	1	1,14E-03	0	2397	2,75E-04	1,39E+06	9,58E-06
113	CP2	1	4,65E-04	123	9842	6,41E-05	1,73E+06	1,16E-05
3	CP3	2	1,08E-03	251	759	3,27E-06	5,97E+04	4,90E-05
9	CP3	1	5,17E-03	195	67081	8,15E-05	1,31E+04	1,70E-05
28	CP3	2	6,51E-04	315	28397	4,97E-06	6,96E+06	5,36E-06
113	CP3	2	9,20E-04	114	1265	4,36E-06	1,26E+09	4,04E-06
3	CP4	2	1,18E-03	64	2479	3,33E-04	6,46E+11	4,85E-03
9	CP4	1	4,31E-04	65	2,E+11	1,89E-03	3,20E+03	3,10E-04
28	CP4	1	2,43E-03	59	6339	3,22E-04	2,30E+11	9,58E-04
113	CP4	1	3,04E-03	36	2,E+18	7,85E-04	9498	2,93E-04
3	CP5	2	2,34E-03	80	11235	1,81E-04	23435	8,34E-04
9	CP5	2	5,97E-03	83	13658	2,32E-04	13511	1,78E-03
28	CP5	1	6,04E-03	77	5909	3,87E-04	9,12E+11	4,99E-04
113	CP5	1	3,99E-03	57	29878	2,04E-04	210	1,87E-03
3	CP6	2	5,54E-04	85	53	1,59E-04	96770	3,64E-05
9	CP6	2	4,47E-04	83	44	6,59E-05	1,53E+05	1,32E-04
28	CP6	2	6,00E-03	78	86	6,26E-05	3,92E+05	1,33E-04
113	CP6	2	5,35E-03	73	187	8,35E-05	1,09E+09	1,18E-04
3	AG	2	6,60E-04	54	38	1,12E-06	1,45E+05	1,29E-05
9	AG	2	4,60E-03	53	6	2,60E-07	3,24E+18	1,60E-05
28	AG	2	3,42E-03	52	18	1,37E-06	90127	1,44E-05
113	AG	2	2,17E-03	51	3	4,25E-06	2,36E+05	3,69E-05
3	AL	2	2,02E-03	63	25	5,02E-06	3,86E+05	2,85E-05
9	AL	2	3,95E-04	64	42	1,73E-05	1,99E+07	9,57E-06
28	AL	2	6,81E-03	62	53	4,62E-06	1,44E+09	1,96E-05
113	AL	2	1,19E-02	51	78	4,62E-06	7,32E+11	1,59E-05

Nos dados que dizem respeito ao substrato, C_{dl} e R_{ct} , todas as amostras revestidas, com exceção de CP6, mostram uma redução na capacitância ao longo do tempo, e existe uma tendência ao aumento da resistência. Estes fatores podem ser explicados pela redução da área superficial após iniciada a oxidação do alumínio com formação de produtos de corrosão bloqueando os poros das amostras [35], impedindo o contato do eletrólito com o substrato. Isto acontece também no grupo de amostras recobertas com epóxi, pois em algumas regiões da superfície da amostra não houve cobertura da resina. O aumento de E_{oc} observado nas Figuras 4.21 e 4.22 reforça esta hipótese.

Alterações em C_{coat} indicam mudança na camada passiva do material. O comportamento de CPE neste caso depende da distribuição da resistividade no filme passivo, entre as interfaces metal-óxido e óxido-eletrólito, devido às características semicondutoras do filme [31]. Desta forma, os valores de C_{coat} aumentam no início e diminuem ao fim do ensaio, o que pode ser explicado pela abertura da porosidade com aumento de área superficial no início, e bloqueio dos poros por produtos de corrosão no fim do ensaio [34].

Era esperado que os valores de R_{pore} fossem maiores no grupo das amostras com revestimento duplex, pois estes possuem estruturas mais abertas [30]. Este fato não foi observado, e existe uma tendência de valores maiores para as amostras recobertas por epóxi.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pelos ensaios eletroquímicos realizados no presente trabalho permitem que seja concluído que:

- 1- A amostra CP3 teve o melhor desempenho entre todos os revestimentos estudados.
- 2- O revestimento composto por uma camada de alumínio AA1100 por AS com posterior aplicação de resina epóxi melamínica pode ser uma alternativa viável para esta aplicação.
- 3- O revestimento composto por uma camada externa de alumínio AA1100 por AS não é efetivo para a proteção de tubos de alumínio expostos a um ambiente alcalino com pH acima de 10,5, como em tubulações de condensadores evaporativos.
- 4- Os ensaios de potencial de circuito aberto tiveram resultados condizentes com a impedância eletroquímica.
- 5- A camada de NiCr não permitiu a passagem da solução e protegeu o substrato, porém não se pode afirmar que esta camada irá suportar a agressividade do ambiente dos condensadores.
- 6- O aço galvanizado apresentou uma queda de rendimento possivelmente por um defeito na camada de zinco superficial, e ficou abaixo da expectativa na proteção do substrato.
- 7- O alumínio puro apresentou bons resultados de E_{oc} e $|Z|$, com valores superiores aos das amostras recobertas. Portanto apenas com os testes realizados, não se pode afirmar que houve eficácia nos revestimentos estudados.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Utilizar solução eletrolítica retirada em campo com características mais agressivas, com elevado pH e alta concentração de cloretos.
- 2- Realizar ensaios complementares, como polarização anódica e névoa salina dos revestimentos recobertos com resina epóxi.
- 3- Remodelar os circuitos equivalentes para obter dados mais confiáveis de resistência e capacitância dos revestimentos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SALVADOR, F. Projeto de um sistema de refrigeração industrial com 'set-point' variável. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Sistemas) – Departamento de Engenharia Eletrônica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

[2] TROVATI, Joubert. Tratamento de água de resfriamento. Araraquara, 1994.

[3] MANSKE, K.A.; REINDL, D.T.; KLEIN, S.A.; Evaporative condenser control in industrial refrigeration systems. International Journal of Refrigeration, vol. 24, p. 676-691, 2001.

[4] http://www.refrigeracao.net/Topicos/condensador_3.htm. Acessado em 09/08/2012.

[5] DAVIS, J.R. Corrosion of aluminum and aluminum alloys. ASM International, 1999. 313 p.

[6] VARGEL, C. Corrosion of aluminium. Elsevier, 2004. 626p.

[7] ASM Metals handbook, vol. 13. Corrosion: fundamentals, testing and protection. ASM International, 2003.

[8] GHALI, E. Corrosion of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance and testing. John Wiley & Sons, 2010. 640 p.

[9] ZHANG, J.; KLASKY, M.; LETELLIER, B.C. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. Journal of Nuclear Materials 384, p. 175-189, 2008.

[10] PYUN, S.I.; MOON, S.M. Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution. Journal of Solid State Electrochem 4, p.267-272, 2000.

- [11] PYUN, S.I.; MOON, S.M. The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminium in alkaline solution. *Electrochimica Acta* 44, p. 2445-2454, 1999.
- [12] Handbook of thermal spray technology. ASM International, 2004.
- [13] PAWLOWSKI, L. The science and engineering of thermal spray coatings. John Wiley & Sons, 2008, 626 p.
- [14] ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/corrosao_prominp/aspersao%20termica.pdf. Acessado em 14/09/2012.
- [15] Eletric arc wire spray solutions. Issue 3, Sulzer Metco, 2010.
- [16] SCHWEITZER, P. A. Corrosion-Resistant Linings and Coatings. Marcel Dekker Inc., 2001, 427 p.
- [17] WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. Edusp, 2003, 166 p.
- [18] TSAI, C.H.; MANSFELD, F. Determination of coating deterioration with EIS: Part II. Development of a method for field testing of protective coatings. *Corrosion Science*, 49, p. 726-737, 1993.
- [19] Técnica de impedância eletroquímica – revisão bibliográfica.
- [20] ISHIKAWA, K; TOBE, S; KITAMURA, Y. Resistance of thermal sprayed duplex coating composed of Al and Ni-Cr alloy against aqueous corrosion. Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 May, 1998, Nice, France.
- [21] BLANN G.A. Standardization of metallographic practices for thermally sprayed coatings in the automotive industry. Buehler Ltd., Laboratory, Services & Materials Analyses. Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 May, 1998, Nice, France.
- [22] MENEZES, D.D. Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pelas técnicas de arco elétrico e chama convencional em

meio cloreto. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

[23] BLANK, W.J; HE, Z.A; PICCI, M. Catalyses of the Epoxy-Carboxyl Reaction, King Industries Inc, Journal of Coating Technology 74, p. 926, 2002.

[24] SMITH, W.F; HASHEMI J. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos materiais, Mc Graw Hill Brasil, 2013, 734 p.

[25] FERNANDES, J.C.B; KUBOTA L.T. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. Instituto de Química, UNICAMP, 2000.

[26] OLIVEIRA, A.M.P. Alcalinidade e dureza das águas. Kurita Soluções de Engenharia para Tratamentos de Águas Industriais, Artigo Técnico, 2007.

[27] <http://www2.iq.usp.br/bioquimica/index.dhtml?pagina=1857&chave=7xu>. Acessado em 09/10/2013

[28] SHREEPATHI, S; BAJAJ P; MALLIK, B.P. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism. Electrochimica Acta, 55, p. 5129 – 5134, 2010.

[29] VERDIAN, M.M; RAEISSI, K; SALEHI, M. Corrosion performance of HVOF and APS thermally sprayed NiTi intermetallic coatings in 3.5% NaCl solution. Corrosion Science, 52, p. 1052 – 1059, 2010.

[30] GUILERMANY, J.M; FERNANDEZ, J; DELGADO, J; BENEDETTI, A.V; CLIMENT, F. Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr₃C₂-NiCr coatings. Surface and Coating Technology, 153, p. 107 – 113, 2002.

[31] MARCELIN, S; PÉBÈRE, N; RÉGINER, S. Electrochemical characterization of a martensitic stainless steel in a neutral chloride solution. Electrochimica Acta, 87, p. 32 – 40, 2013.

[32] KATAYAMA, H; KURODA, S. Long term atmospheric corrosion properties of thermally sprayed Zn, Al and Zn-Al coatings exposed in a coastal area. *Corrosion Science*, 76, p. 35 – 41, 2013.

[33] LIU, C; BI, Q; LEYLAND, A; MATTHEWS, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modeling. *Corrosion Science*, 45, p. 1243 – 1256, 2003.

[34] WANG, Y; TIAN, Y; ZHANG, T; YANG, Y. Microstructure spallation and corrosion of plasma sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13\%\text{TiO}_2$ coatings. *Corrosion Science*, 51, p. 2924 – 2931, 2009.

[35] SOBRAL, A; RISTOW W; AZAMBUJA, D; COSTA, I; FRANCO, C. Potentiodynamic testes and electrochemical impedance spectroscopy of injection molded 316L steel in NaCl solution. *Corrosion Science*, 43, p. 1019 – 1030, 2001.

[36] DAMOS, F.S; MENDES, R.K; KUBOTA, L.T. Aplicações de CQM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. *Química Nova*, Vol.27, N°6, p. 970 – 979, 2004.