

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Utilização de alumínio recoberto por aspersão térmica em tubulação de condensadores evaporativos

Baroni, L.F.S^a, Rovere, C.A^b, Kuri, S.E^c

Abstract

In evaporative condenser production, galvanized steel has become the most suitable material for piping system, since it has high corrosion resistance and relative low commercial value. With proper surface treatment, it is possible to make aluminum an efficient alternative to replace galvanized steel on these refrigeration equipments. Within 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 than galvanized steel. Surface coatings performance was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and open circuit potential (E_{oc}). Microstructural characterization of the coatings was made through scanning electron microscope (SEM) and confocal microscope. It was observed that a coating comprising a layer of aluminum AA1100 applied by arc spray with subsequent application of epoxy resin may be a good alternative for this application.

Keywords: *Aluminum, evaporative condenser, arc spray coating, epoxy coating, EIS.*

Resumo

Na fabricação de condensadores evaporativos, o aço galvanizado se consagrou como o metal mais apropriado para a construção da tubulação, uma vez que possui elevada resistência a corrosão e baixo valor comercial. Com o tratamento superficial adequado, é possível tornar o alumínio uma alternativa viável para a substituição do aço galvanizado nestes equipamentos de refrigeração. No presente trabalho, foram aplicadas as técnicas de aspersão térmica a arco elétrico e o recobrimento com resina anticorrosiva para se obter um material com maior resistência à corrosão e melhores propriedades térmicas. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e a obtenção dos potenciais a circuito aberto (E_{oc}) dos corpos de prova foram utilizadas para avaliar o desempenho dos diferentes tratamentos de superfície. A caracterização dos revestimentos foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal. Foi observado que um revestimento composto por uma primeira camada de alumínio AA1100 com subsequente aplicação de resina orgânica pode ser uma alternativa viável para a proteção da tubulação de condensadores evaporativos.

Palavras-chave: *Alumínio, condensador evaporativo, aspersão térmica a arco elétrico, revestimentos orgânicos, espectroscopia de impedância eletroquímica.*

INTRODUÇÃO

Existem inúmeros tipos de sistemas de refrigeração industrial existentes em diversos segmentos, como por exemplo, no processamento e conservação de alimentos, fabricação de produtos químicos, processos metalúrgicos, entre outros. No condensador evaporativo, o calor rejeitado pelo líquido refrigerante é transferido à água borrifada no exterior da tubulação, que por sua vez é resfriada por uma corrente contínua de ar na direção contrária (1).

Neste sistema de refrigeração, a tubulação que transporta o refrigerante atualmente é produzida em aço galvanizado, pois é um material que possui preço relativamente baixo e alta resistência à corrosão. Esta resistência apresentada pelo material que compõe a tubulação do condensador é de suma importância, uma vez que se encontra durante toda sua vida útil sendo borrifado por um jato de água com característica agressiva, contendo elevadas concentrações de sais, óxidos, hidróxidos e microorganismos (2), e geralmente apresenta pH alcalino. Assim, a utilização de um material com melhores propriedades térmicas, como o alumínio, revestido por uma estrutura que suporte a agressividade do meio, pode ser uma saída interessante para a substituição do aço galvanizado.

A utilização de recobrimentos de superfície através da técnica de aspersão térmica a arco elétrico (AS) vem sendo cada vez mais empregada por diversos segmentos, pois além de apresentar baixo custo, se mostrou eficiente em proteger componentes em ambientes agressivos (3). Uma das formas mais comuns de proteção de recobrimentos aplicados por AS é a que apresenta comportamento anódico, e na prática o revestimento age como metal de sacrifício na proteção eletroquímica do substrato (3,4). Alumínio e zinco são os metais mais utilizados para esta aplicação.

No presente trabalho, duas técnicas de recobrimento distintas serão utilizadas como tratamento de superfície da tubulação de alumínio: aspersão térmica a arco elétrico e recobrimento por aspersão com tinta anticorrosiva. Todas as amostras apresentarão um duplo revestimento superficial, sendo a primeira uma camada metálica aplicada por aspersão térmica e a segunda com a finalidade de fechar a porosidade deixada pela primeira camada.

Este estudo visa utilizar ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e dados de potencial a circuito aberto para estudar o comportamento de diferentes composições de camadas protetoras em substratos de alumínio. Para que fosse determinada a eficiência de cada uma delas, foram feitas medidas de potencial e impedância para amostras de aço galvanizado e alumínio sem recobrimento.

METODOLOGIA

Os corpos de prova foram confeccionados com substrato em alumínio da liga AA3003, devido a sua elevada resistência a corrosão e facilidade de conformação mecânica. O primeiro grupo de amostras foi alumínio comercialmente puro (AA1100) aplicado por aspersão térmica como primeira camada do revestimento, e a segunda camada foi uma resina de natureza epóxi com aditivo melamínico, aplicada manualmente por aspersão. Neste caso, a camada metálica

teve 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 amostrasteve como primeira camada uma liga de níquel-cromo (80Ni-20Cr), que teve a função de reduzir a área superficial do substrato em contato com a atmosfera, e a segunda camada foi composta por alumínio comercialmente puro (AA1100), sendo que ambas as camadas foram aplicadas por aspersão térmica. Esta segunda camada, além de fechar os poros da primeira, também atuou como proteção catódica. A Tabela 1 resume a composição dos corpos de prova estudados.

Tabela 1 - Configuração dos revestimentos aplicados nos diferentes corpos de prova.

AMOSTRA	REVESTIMENTO	QUANTIDADE RELATIVA	ESPESSURA 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

Todas as aplicações por aspersão térmica foram feitas manualmente, utilizando-se arames das ligas mencionadas acima com diâmetro de 1,6 mm. Antes da aplicação da primeira camada metálica, se fez necessário o jateamento com granalha de alumina 60 μm e a aplicação de uma fina camada de 80Ni-20Al como ligante em todos os corpos de prova.

A análise microestrutural das interfaces entre as camadas do recobrimento e entre o substrato e o recobrimento, antes e depois do ensaio eletroquímico, 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 térmica, a morfologia dos recobrimentos a arco elétrico e a forma de ataque do eletrólito ao revestimento utilizado. Além disso, a avaliação da superfície dos revestimentos foi feita por meio de microscopia confocal.

As amostras foram submetidas a ensaios eletroquímicos, onde 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 observou a estabilização dos valores medidos.

As duas análises eletroquímicas foram realizadas nas mesmas condições, utilizando-se células de três eletrodos em temperatura ambiente. Utilizou-se como referência um eletrodo de

calomelano saturado (SCE) e contraeletrodo de platina. A medida de E_{oc} era realizada imediatamente antes da impedância. O tempo de estabilização utilizado a cada medida foi de apenas 60 s, 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 sinal aplicado de 10 mV e varredura na faixa de frequência entre 10 mHz e 100 kHz. O intervalo de medida foi de 10 passos por década. O eletrólito utilizado no ensaio foi uma solução tampão de carbonato/bi-carbonato de sódio (pH=10,5), que foi mantida desaerada (sem agitação) e em temperatura ambiente durante todo o período.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise morfológica dos recobrimentos

Os recobrimentos foram analisados antes e depois dos ensaios eletroquímicos por microscopia eletrônica (MEV). As imagens obtidas são exibidas nas Figuras 1 e 2, e são referentes ao CP2 e CP5 respectivamente. Nota-se na Figura 1 que o revestimento epóxi obteve bom resultado na proteção do corpo de prova, protegendo inclusive o próprio alumínio aplicado por aspersão térmica. No entanto, analisando detalhadamente as imagens, percebe-se uma pequena área porosa na Figura 1b, onde foram encontrados produtos de corrosão localizados dentro dos poros, o que indica o início do processo corrosivo no alumínio aspergido.

A Figura 2 mostra que o grupo de amostras revestido por duas camadas aplicadas por aspersão térmica teve um desempenho muito inferior em relação ao grupo que utilizou resina epóxi no topo da amostra. O alumínio aspergido age como metal de sacrifício, e foi prontamente corroído pelo eletrólito. O pH de 10,5 da solução utilizada apresenta valor igual ao limite suportado pelo alumínio, segundo o *Diagrama de Pourbaix*, e a corrosão se torna termodinamicamente viável. Como a quantidade de óxido na camada de alumínio aspergido era elevada, esperava-se que houvesse algum retardo nesta reação, o que não ocorreu de fato.

No mecanismo de corrosão do alumínio em meio alcalino, os íons hidróxido (OH^-) devem atacar o metal gerando hidróxido de alumínio e posteriormente migrar para a interface metal-óxido dando continuidade à formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (6). Como a camada inicial de óxido em muitas regiões do alumínio aspergido era grande, esperava-se que esta reação fosse minimizada, ou pelo menos que o tempo necessário para que essa difusão ocorresse fosse maior do que o encontrado neste ensaio. 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 (5), e conseqüentemente houve a penetração de solução através dos contornos de partículas que se prosseguiu até a camada de NiCr.

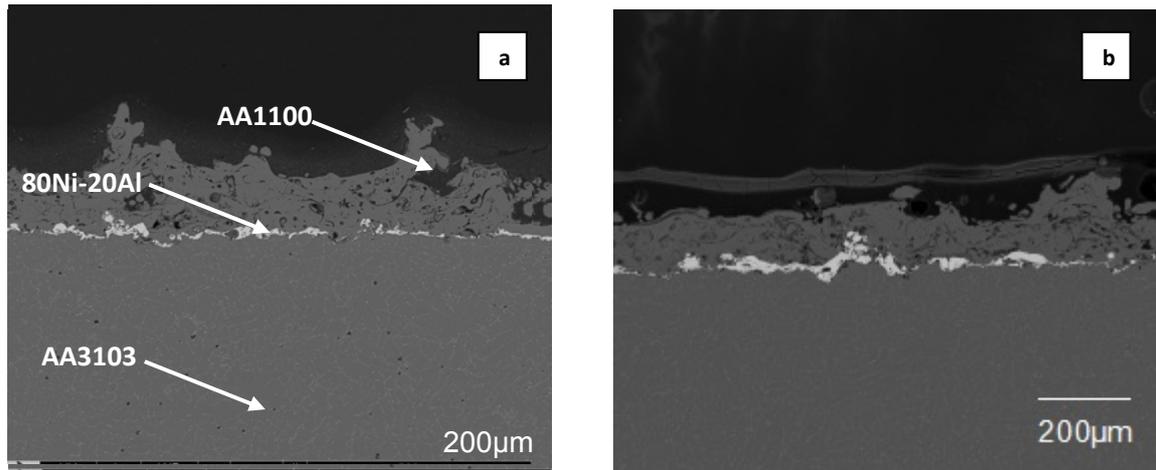


Figura 1 – Microestrutura do revestimento em CP2 (a) antes do ensaio eletroquímico e (b) depois do ensaio

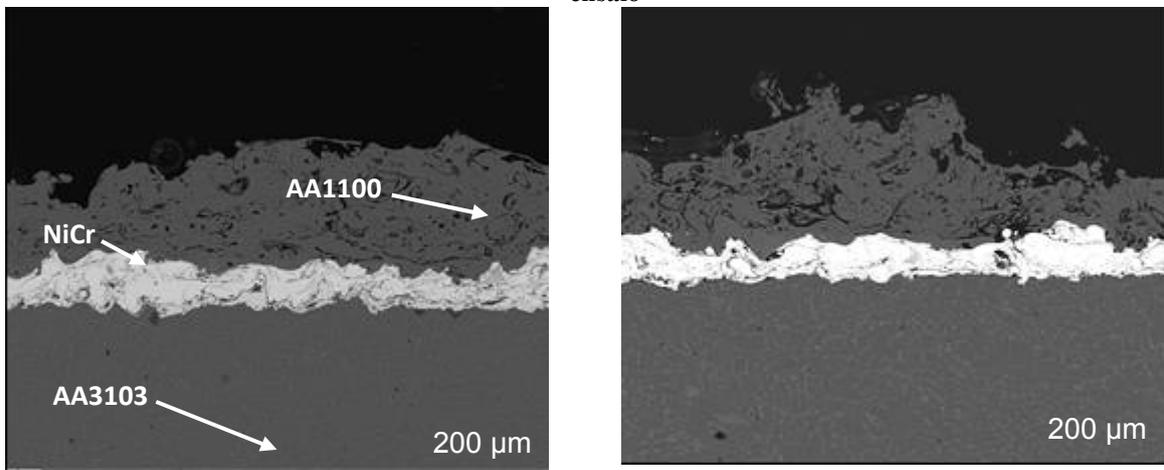


Figura 2 – Microestrutura do revestimento em CP5 (a) antes do ensaio eletroquímico e (b) depois do ensaio.

Análise superficial

Para a análise superficial foi utilizado o microscópio confocal, que fornece nítidas imagens topográficas dos corpos de prova. A Figura 3 é referente ao CP2, e mostra que houve uma alteração na morfologia do revestimento orgânico durante o ensaio. Esta alteração se deve à absorção da solução pelo revestimento, e ataque aos picos de alumínio aspergido que não foram recobertos. Produtos de corrosão são visíveis na superfície após ataque (Figura 3b).

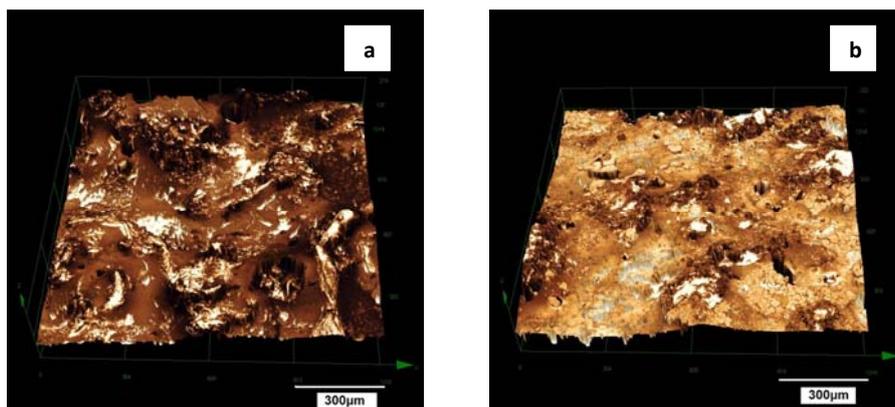


Figura 3 – Imagem da superfície de CP2 (a) antes do ensaio eletroquímico e (b) depois do ensaio.

A Figura 4 mostra que na superfície de CP5 o alumínio aspergido foi inteiramente consumido pela reação anódica com a solução, e o que se vê na Figura 4b é uma espessa camada de óxido de alumínio. As áreas mais escuras da Figura 4b mostra a camada de NiCr, em locais onde o alumínio aspergido apresentava baixa espessura.

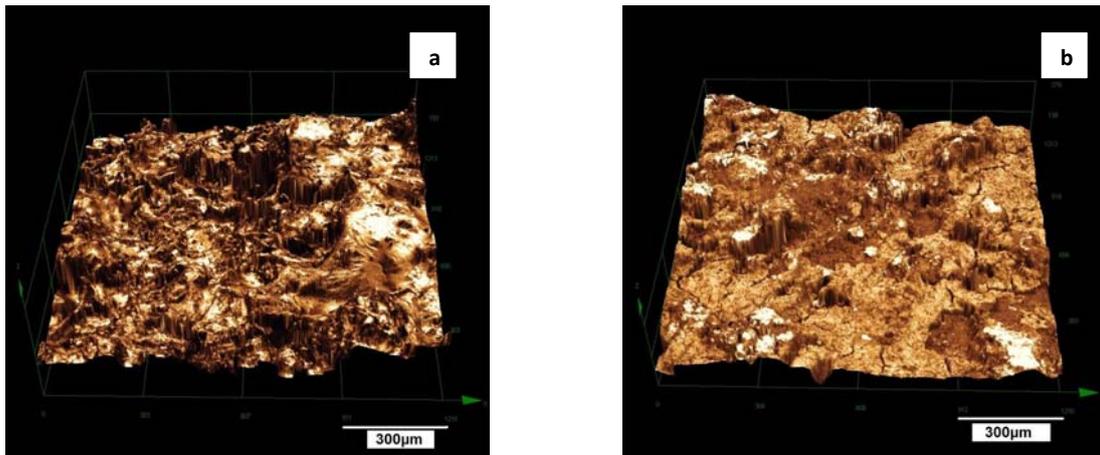


Figura 4 – Imagem da superfície de CP5 (a) antes do ensaio eletroquímico e (b) depois do ensaio.

Ensaio de potencial a circuito aberto

Conforme mencionado anteriormente, neste ensaio foram analisadas também amostras de alumínio sem revestimento (AL) e de aço galvanizado (AG), a título de comparação com as amostras recobertas. Na Figura 5, nota-se que E_{oc} das amostras de alumínio, recobertas ou não, apresentaram um período de aumento antes da estabilização devido ao crescimento da camada passiva do metal. A amostra de aço galvanizado teve comportamento diferente, e se manteve estável durante todo o período do ensaio. O CP5 apresentou menor E_{oc} que AL, indicando que houve proteção catódica durante o ensaio (7). O valor obtido para CP2 corresponde com valores encontrados por MENEZES (8), que chega a $-1,0V$ (SCE) para amostras recobertas com epóxi em diferentes meios corrosivos. O aumento inicial se deve à absorção da solução pelo revestimento. Por ter como principal mecanismo a proteção por barreira, era esperado encontrar um valor maior que o de CP5 e AL (7) para esta amostra.

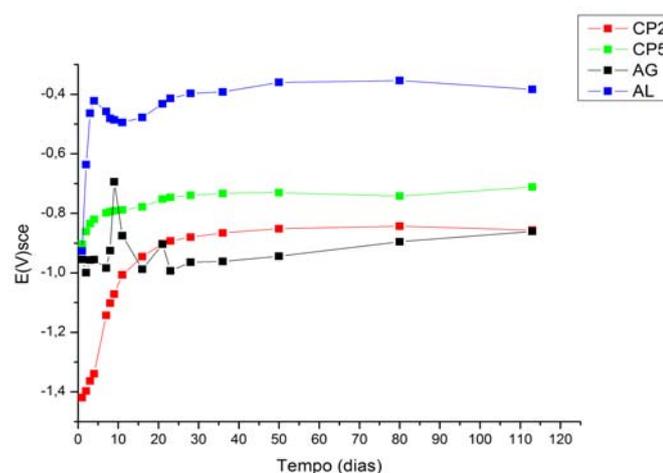


Figura 5 – Gráfico do potencial a circuito aberto das amostras CP2, CP5, AG e AL.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de impedância mostram resultados mais coerentes em relação ao comportamento das amostras, e a Figura 6 exhibe os resultados da variação do módulo da impedância ao longo do tempo. No gráfico, AG diferencia-se das outras amostras por ter uma queda abrupta em $|Z|$ após 25 dias de ensaio, o que deve ter sido ocasionado por um defeito na superfície do revestimento. A impedância de CP5 permaneceu inferior a AL, confirmando a boa proteção galvânica deste revestimento (7), e não foi observado um aumento significativo no início do ensaio pois a camada de alumínio aspergido já possuía espessa camada de óxido. O valor de $|Z|$ em CP2 foi superior a AL no início do ensaio, indicando que o mecanismo de proteção por barreira esperado para esta amostra atuou de forma satisfatória.

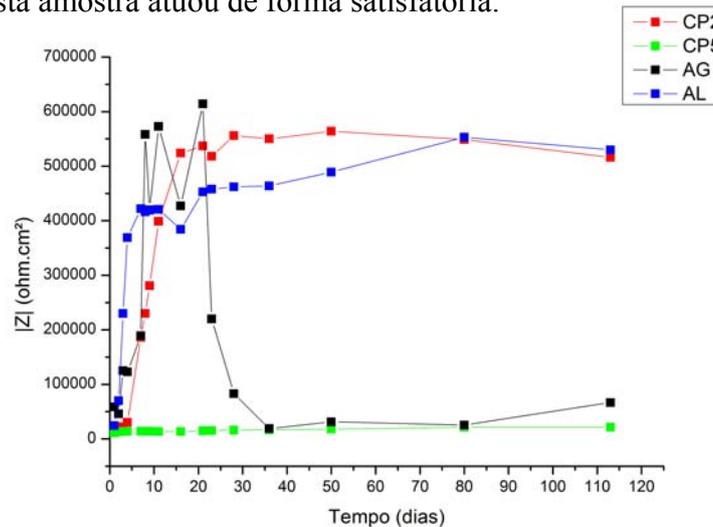


Figura 6 – Gráfico do módulo da impedância das amostras CP2, CP5, AG e AL.

Os diagramas de Nyquist estão apresentados na Figura 7. Os valores absolutos encontrados são análogos aos da Figura 6, porém apresentam informações importantes acerca da reação ocorrida em cada amostra. Na Figura 7c percebe-se que houve uma mudança no mecanismo de corrosão de CP2 após sete dias de ensaio, com a redução de dois para um arco capacitivo. Este fato é explicado pela saturação do revestimento epóxi pela solução, que atacou pequenas quantidades de fases ativas do revestimento neste período (5). As amostras AL e AG apresentaram comportamento puramente capacitivo ao longo de todo o ensaio, com elevados valores de $|Z|$. A amostra CP5 apresentou dois arcos capacitivos incompletos ao longo do ensaio, mostrando que o revestimento atua como proteção catódica ao substrato, e não tem função de proteção por barreira como as outras amostras estudadas.

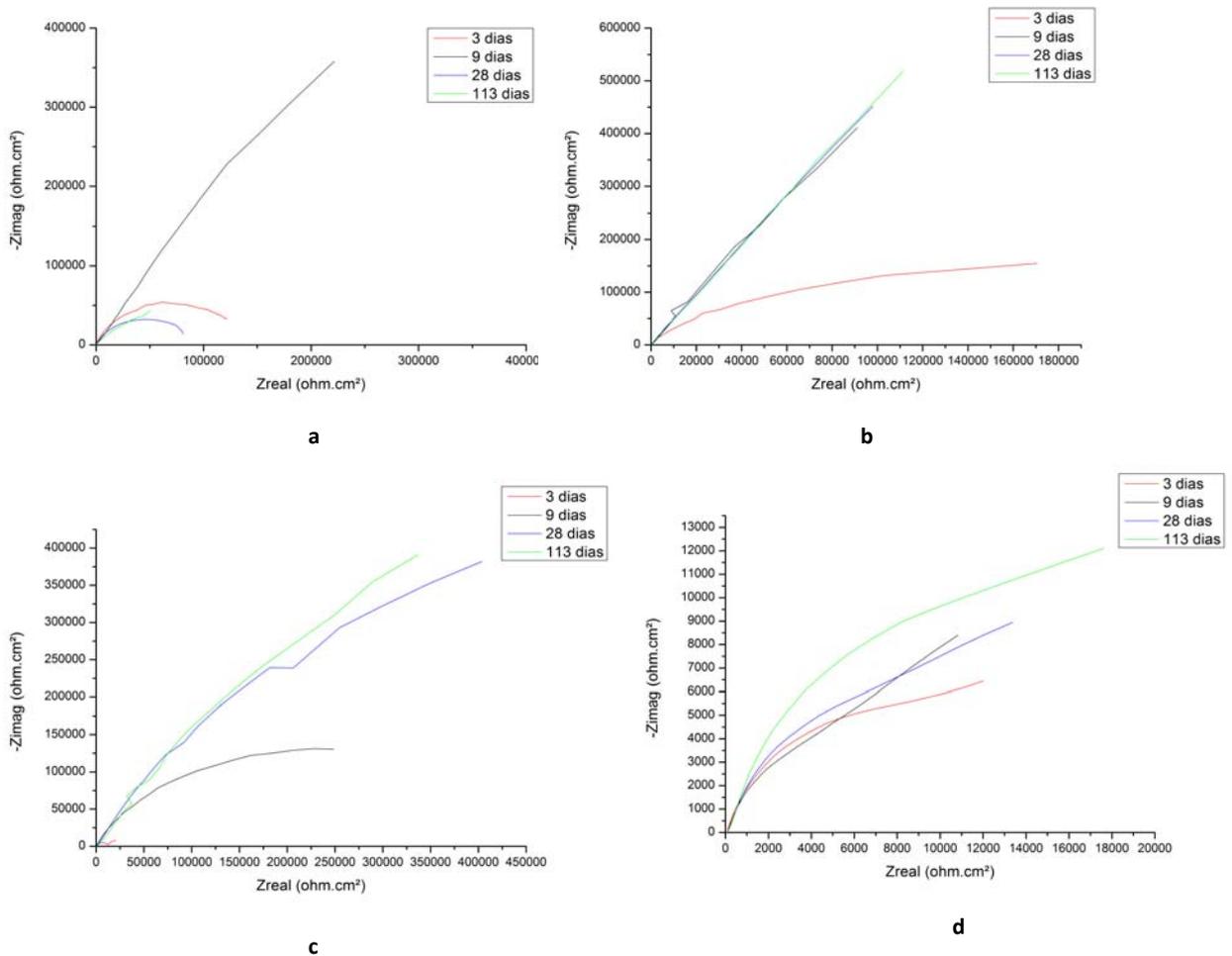


Figura 7 – Diagramas de Nyquist das amostras (a) AG; (b) AL; (c) CP2 e (d) CP5

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos pelos ensaios eletroquímicos realizados no presente trabalho permitem concluir que o revestimento composto por uma camada de NiCr e uma de alumínio AA1100 por aspersão térmica não são efetivos para a proteção de tubos de alumínio expostos a um ambiente alcalino com pH acima de 10,5, como em tubulações de condensadores evaporativos. Contudo, o revestimento composto por uma camada de alumínio AA1100 por aspersão térmica com posterior aplicação de resina epóxi melamínica pode ser uma alternativa viável para esta aplicação. Contudo, outros ensaios complementares devem ser realizados para garantir o bom desempenho do revestimento. 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.

5 – REFERÊNCIAS

- (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, J. **Tratamento de água de resfriamento.** Araraquara, 1994.
- (3) PAWLOWSKI, L. **The science and engineering of thermal spray coatings.** John Wiley & Sons, 2008. 626 p.
- (4) BUNSHAH, R.F. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings.** R.F. Bunshah, Park Ridge. p. 740 – 762, 1994.
- (5) 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, v. 52, p. 1052 – 1059, 2010.
- (6) PYUN, S.I.; MOON, S.M. **Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution.** Journal of Solid State Electrochem, v. 4, p. 267 – 272, 2000.
- (7) SHREEPATHI, S; BAJAJ P; MALLIK, B.P. **Eletrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism.** Electrochimica Acta, v. 55, p. 5129 – 5134, 2010.
- (8) 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.