



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**SISTEMAS DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO PARA USO EM TUBOS
DE CALOR EM ALUMÍNIO CONTENDO ÁGUA**

Marco Antonio Redi Gonçalves

Relatório Final de Iniciação científica do
Programa PIBIC, orientado pelo
Dr. José Eduardo May e
Dr. Rafael Lopes Costa

URL do documento original:

INPE

São José dos Campos

2022



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**SISTEMAS DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO PARA USO EM TUBOS
DE CALOR EM ALUMÍNIO CONTENDO ÁGUA**

Marco Antonio Redi Gonçalves

Relatório Final de Iniciação científica do
Programa PIBIC, orientado pelo
Dr. José Eduardo May e
Dr. Rafael Lopes Costa

URL do documento original:

INPE
São José dos Campos
2022

RESUMO

Tubos de calor são amplamente utilizados para troca de calor em diversas áreas da nossa sociedade, dentre elas em satélites espaciais. Comumente são utilizados tubos de calor de alumínio carregados com fluidos como acetona ou amônia, todavia pretende-se o uso de água como um possível substituto, devido suas melhores propriedades térmicas e baixo risco para operadores e para o meio ambiente. Contudo o alumínio em água é suscetível a corrosão, formando como subproduto óxido de alumínio e gases não condensáveis, como o hidrogênio gasoso que, com o tempo, impedem o funcionamento correto dos tubos. Desta forma, a utilização de uma camada anodizada combinada ao uso de inibidores de corrosão, como o dicromato de potássio, podem resultar na proteção contra a corrosão, podendo inibir ou retardar consideravelmente a formação destes gases. No entanto a influência dos diferentes parâmetros no processo da formação da camada anodizada de óxido de alumínio em contato com a solução inibidora de dicromato de potássio ainda não é totalmente compreendida. Desta forma, estudou-se por ensaios de imersão as taxas de corrosão de placas de alumínio em diferentes condições por 24 e 72h. Para isso, foram preparadas amostras de alumínio da liga 6061, as quais foram anodizadas, formando uma camada dupla porosa de óxido de alumínio, coloridas pelo processo de eletrocoloração a base de sulfato de estanho, com o intuito de preencher os poros, e posteriormente seladas para fechamento dos poros. As amostras foram comparadas as amostras de alumínio sem nenhum tratamento de superfície. Ambas as amostras, anodizadas ou sem tratamento, foram testadas por imersão em água, e em solução de dicromato de potássio. Foi observado um aumento na proteção a corrosão para as amostras submersas em dicromato, contudo para as amostras anodizadas notou-se uma grande variação de massa nos momentos iniciais, que se equilibrou com o tempo. Uma possível explicação seria o preenchimento e selagem ineficaz nos poros do óxido formado da anodização, expondo o metal base que com o tempo passivou. Desta forma concluiu-se que a o uso de ambas as formas de proteção a corrosão, quando em conjunto é promissor, contudo alguns parâmetros durante o processo de anodização, preenchimento e selagem dos poros devem ser otimizados.

Palavras-chave: corrosão, inibidores, alumínio, imersão, dicromato

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático de um tubo de calor do tipo termossifão trabalhando em regime	2
Figura 2: Diagrama de Pourbaix, ou diagrama de E-pH para o alumínio em água.....	3
Figura 3: Diagrama de Pourbaix, ou diagrama de E-pH para o alumínio em água a 100C°	4
Figura 4: Desenho esquemático de um tubo de calor com a formação de gases não condensáveis	4
Figura 5: Ensaio de corrosão por imersão em solução aquosa para amostras de alumínio	6
Figura 6: Extrato dos resultados obtidos para ganho de massa e para variação de pressão	7
Figura 7: Termossifões	8
Figura 8: Extrato dos valores de variação de pH e de potencial da solução para termossifões	9
Figura 9: Imagens de termografia IR obtidas após 30 minutos de funcionamento dos termossifões	10
Figura 10: Termossifões: a) Desenho esquemático; b) imagem do sistema real.....	10
Figura 11: Extrato dos valores de variação de pH e de potencial da solução para termossifões	11
Figura 12: Imagens de termografia IR obtidas após 24h de funcionamento dos termossifões em banho de silicone líquido.....	12
Figura 13: Diagramas de Pourbaix para o cromato, permanganato e água	13
Figura 14: Termossifão com região fria e a água condensada sem a presença dos íons inibidores	14
Figura 15: Aumento da potência na região quente para eliminação da descontinuidade do filme de solução.....	14
Figura 16: Sistema montado com mantas térmicas.	15
Figura 17: Valores de variação de pH e de potencial de solução para termossifões	15

Figura 18: Representação esquemática de uma estrutura dupla porosa atuando por capilaridade.	16
Figura 19: Dupla camada porosa antes e após contato com a solução.	17
Figura 20: Depósitos formados na região de vaporização em um tubo de calor.	17
Figura 21: Resultados de impedância eletroquímica para a amostra em alumínio 6061 anodizado em ácido sulfúrico a 90g/l.	18
Figura 22: Imagem por microscopia eletrônica de varredura da amostra de alumínio 6061 anodizado.	19
Figura 23: Resultados de impedância eletroquímica da amostra 6061 anodizada.	20
Figura 24: Camada anodizada e colorida observada por MEV.	20
Figura 25: Solução contendo níquel para deposição sobre alumínio.	21
Figura 26: Camada de níquel sobre alumínio.	21
Figura 27: Curva de polarização para o níquel.	22
Figura 28: Diagrama de Pourbaix para o alumínio em água e região de imunidade.	23
Figura 29: Fluxograma de preparação das amostras.	25
Figura 30: Imagem da superfície da amostra anodizada e colorida.	26
Figura 31: Defeito intencional provocado na superfície anodizada e colorida.	27
Figura 32: Sistema utilizado para os ensaios de imersão.	28
Figura 33: Evolução de taxa e variação de pH das amostras de Alumínio em função do tempo.	30
Figura 34: Resultados de evolução da taxa de corrosão e de variação de pH para amostras anodizadas e coloridas submersas em água em função do tempo.	32
Figura 35: Resultados de evolução de taxa de variação de pH das amostras anodizadas e coloridas submersas em solução de água e dicromato em função do tempo.	34

Lista de tabelas

Tabela 1: Soluções patenteadas.	5
Tabela 2: Soluções contendo cromatos e permanganatos estudadas.	5
Tabela 3: Composição nominal dos materiais.	24
Tabela 4: Soluções utilizadas nos ensaios de corrosão.	24
Tabela 5: Distribuição de amostras para os ensaios de imersão.	28
Tabela 6: Taxa de corrosão observada após 24h para o alumínio 6061 em meio aquoso contendo ou não inibidores.	29
Tabela 7: Taxa de corrosão observada após 72h para o alumínio 6061 em meio aquoso contendo ou não inibidores.	29
Tabela 8: Taxa de corrosão observada após 24h para o alumínio 6061 anodizado em meio aquoso contendo ou não inibidores.	31
Tabela 9: Taxa de corrosão observada após 72h para o alumínio 6061 anodizado em meio aquoso.	32
Tabela 10: Taxa de corrosão por 24 e 72h para amostras anodizadas e coloridas em meio contendo dicromato.	33

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Estado da arte.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
3. Metodologia	23
3.1. Materiais	23
3.2. Soluções.....	23
3.3. Superfícies	24

3.4. Aparato Experimental.....	26
4. Resultados e Discussões.....	27
5. Conclusões	33
6. Referências	34

1. Introdução

O Grupo de Controle Térmico da Divisão de Mecânica Espacial e Controle (DIMEC) do Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE) possui uma linha de pesquisa em tubos de calor de baixa pressão na qual foram estudadas combinações de tubos de calor fabricados em alumínio com e sem revestimentos internos carregados com fluido de trabalho acetona. Dado que a água apresenta propriedades térmicas melhores que a acetona e até superiores que amônia e um risco menor ao operador e ao ambiente, há o interesse em se estudar tubos de calor em alumínio carregado com água. Alumínio sem proteção e água é sabidamente um sistema incompatível para o uso em tubos de calor devido à rápida formação de gases não condensáveis (GNC), mas o uso de inibidores combinado a recobrimentos parece ser uma solução tecnológica a ser explorada. Este trabalho apresenta esta revisão bibliográfica, bem como os resultados preliminares encontrados em testes de corrosão por imersão de alumínio e alumínio anodizado em água e em soluções de dicromato e permanganato de potássio. Os resultados se mostraram promissores quando à combinação da anodização e dos inibidores na proteção contra corrosão do alumínio em água.

1.1. Estado da arte

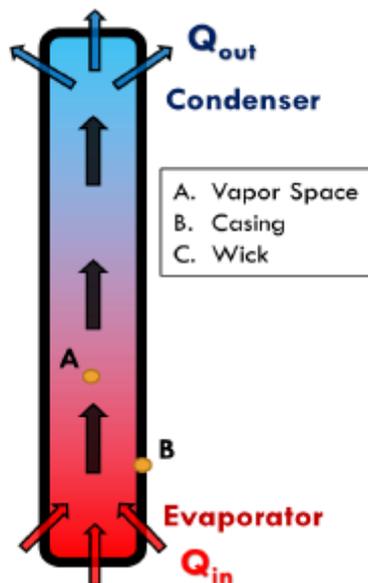
Neste contexto, identificou-se que o grupo de Transporte de Calor, do Departamento de Engenharia Mecânica e Aeroespacial, da Universidade da Califórnia (UCLA) de Los Angeles, liderado pelo Prof. PhD Ivan Catton, trabalhou por cerca de 6 anos se dedicando ao estudo de termossifões em cobre e alumínio, especificamente em soluções inibidoras de corrosão para tubos de calor em alumínio. Estes estudos resultaram em uma patente US 8,967.236 B2 [2015] e 3 relatórios para o Laboratório de Pesquisas da Diretoria de Veículos Espaciais da Força Aérea Americana, Q Yao and Y Catton [2016], “A Designer Fluid for Aluminum Phase Change Devices volumes I (General Inorganic Aqueous Solution (IAS) Chemistry), volume II (Aluminum Inorganic Aqueous Solutions (IAS) Chemistry and Experiments) e volume III (Performance

Enhancement in Copper Heat Pipes). Este grupo incluía além de Q Yao, MJ Stubblebine, SW Reilly, LA Amouzegar, alunos de doutorado do Prof. Ivan Catton. Atualmente, este grupo não existe mais e a UCLA extinguiu a linha de pesquisa nesta área. Contudo ele deixou contribuições importantes no sentido de avaliar o comportamento de diferentes inibidores de corrosão para tubos fabricados em alumínio e carregados com água.

2. Revisão Bibliográfica

De acordo com MJ Stubblebine et al. [2016], tubos de calor são meios efetivos de gerenciar o calor gerado por regiões quentes e transferi-lo para regiões mais frias. Em satélites, são comumente utilizados para resfriar pontos quentes gerados pela dissipação térmica em sistemas eletrônicos e equalizar a temperatura com pontos mais frios. A Figura 1 mostra um desenho esquemático de um tubo de calor do tipo termossifão trabalhando em regime.

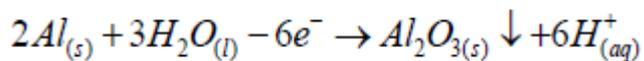
Figura 1- Desenho esquemático de um tubo de calor do tipo termossifão trabalhando em regime.



Na área espacial, tipicamente, são utilizados tubos de calor em alumínio preenchidos com amônia como fluido de trabalho. O alumínio é o material de eleição em função da sua relativamente baixa densidade e boa resistência mecânica e à corrosão. Além de ser compatível com os materiais de fabricação de estruturas em honeycomb, utilizados na

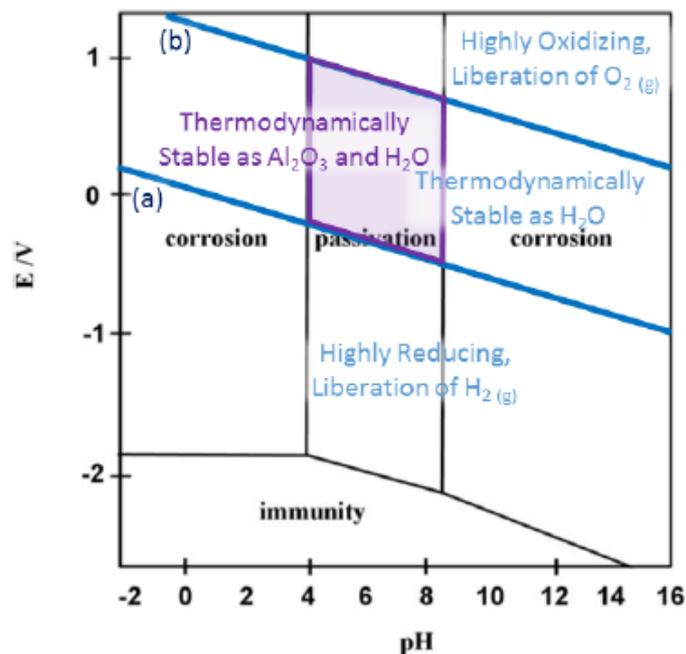
fabricação de painéis de fechamento em alumínio para satélites. Opcionalmente, a acetona é utilizada em substituição à amônia, dado que esta oferece riscos à saúde dos operadores e meio ambiente, trabalhando em altas pressões. Outros fluidos, como a água, são mais interessantes do ponto de vista térmico pois possuem bom calor específico e latente, ou seja, boa capacidade térmica, sem as questões ambientais e de segurança apresentadas acima, SW Reilly et al [2011].

Contudo, o alumínio metálico, na presença da água, se corrói formando óxido de alumínio e H⁺. Quando em água, estes íons H⁺ se combinam para formar o H₂ gasoso, que é um GNC. Conforme apresentado abaixo:



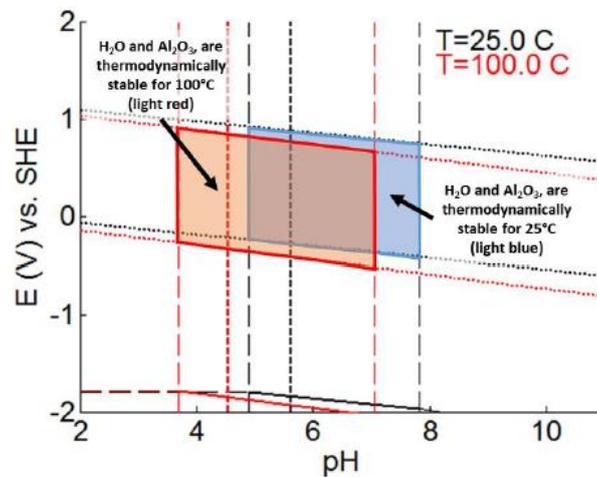
O diagrama de Pourbaix, ou diagrama de E-pH para o alumínio em água é mostrado na Figura 2. O diagrama de Pourbaix trata-se de um diagrama de equilíbrio termodinâmico. Ou seja, traz a informação de que a reação de formação dos compostos em cada região é espontânea, mas não traz a informação cinética, ou seja, qual a taxa de reação. Observa-se que somente em uma pequena região de pH e potencial o óxido de alumínio é estável. Em condições corriqueiras o alumínio imerso em água se oxida liberando H₂.

Figura 1- Diagrama de Pourbaix, ou diagrama de E-pH para o alumínio em água.



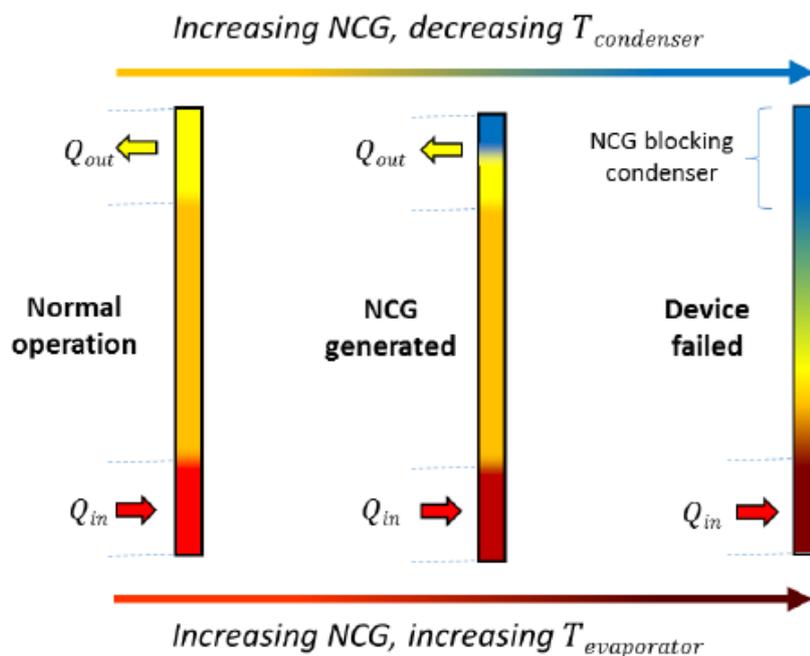
Entretanto, o aumento da temperatura resulta em um deslocamento da região de estabilidade termodinâmica para pH mais baixos. Assim, pH neutros ou levemente ácidos são preferíveis.

Figura 2- Diagrama de Pourbaix, ou diagrama de E-pH para o alumínio em água a 100C°.



O hidrogênio é um gás não condensável (NCG – non-condensable gas) o qual não possui boas propriedades térmicas e quando em grande volume interrompe o ciclo de troca térmica. A Figura 4 mostra um desenho esquemático de um tubo de calor com a formação de GNC onde nota-se claramente a formação de um bloqueio que pode impedir o dispositivo de funcionar.

Figura 3- Desenho esquemático de um tubo de calor com a formação de gases não condensáveis.



O trabalho de MJ Stubblebine et al. [2016] traz um amplo estudo no qual foram avaliadas diferentes soluções inorgânicas aquosas (IAS - Inorganic Aqueous Solutions) testadas como inibidores de corrosão em termossifões de alumínio. Neste estudo, ele analisou corpos de prova em alumínio testados por imersão nas soluções aquosas, bem como termossifões em alumínio preenchidos com estas mesmas soluções. Segundo o autor, soluções orgânicas se degradam significativamente com o tempo, não sendo adequadas à proteção por longos períodos.

As soluções estudadas são ricas em cromatos e permanganatos e geraram uma patente, US 8,967.236 B2 [2015]. A soluções patenteadas contém os compostos presentes na Tabela 1.

Tabela 1 – Soluções patenteadas, US 8, 967.236 B2 [2015].

Compostos	Fórmula
Permanganato de Potássio	KMnO_4
Dicromato de Potássio	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Óxido crômico	CrO_3
Cromato de prata	Ag_2CrO_4
Hidróxido de estrôncio	$\text{Sr}(\text{OH})_2$
Hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Hidróxido de sódio	NaOH
Ácido bórico	H_3BO_3
Metanol	CH_3OH

O permanganato e o dicromato atuam como inibidores, o óxido crômico e o cromato de prata atuam como estabilizadores de reação, os hidróxidos e o ácido bórico como corretores de pH e o álcool como tensoativo.

Neste trabalho foram avaliadas as soluções contendo cromatos e permanganatos nas concentrações da Tabela 2.

Tabela 2 – Soluções contendo cromatos e permanganatos estudadas

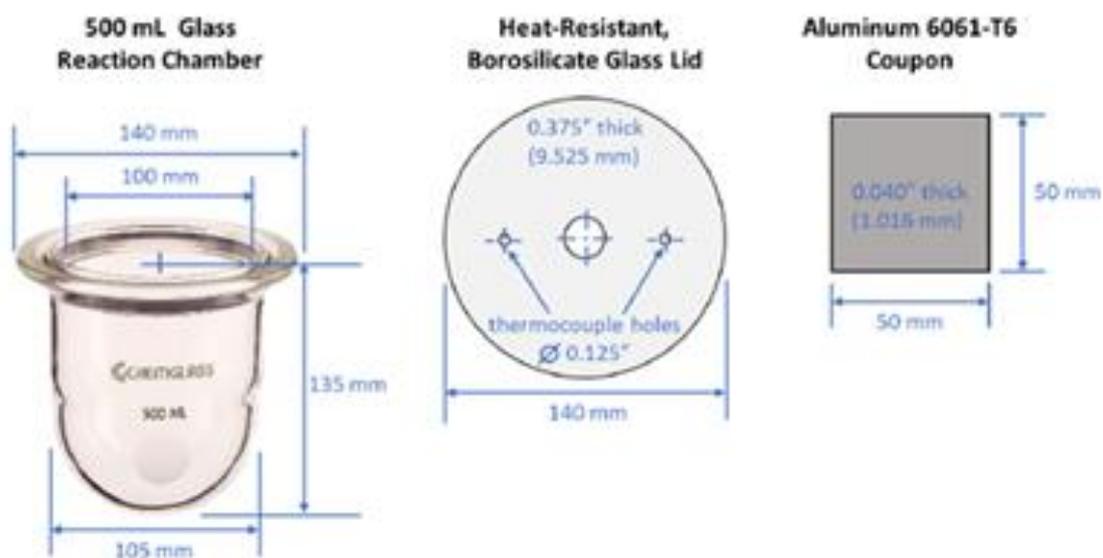
Compostos	Dicromato de Potássio (mmol/l)	Permanganato de Potássio (mmol/l)	Água destilada
Água destilada	-	-	Balanço
Mn-0	80	-	Balanço
Mn-1 Cr-1	80	2,5	Balanço
Mn-2 Cr-1	80	5,0	Balanço
Mn-3 Cr-1	80	8,35	Balanço

Mn-4 Cr-1	80	10,0	Balanço
Mn-3 Cr-3	240	8,35	Balanço

Fonte : MJ Stubblebine et al. [2016].

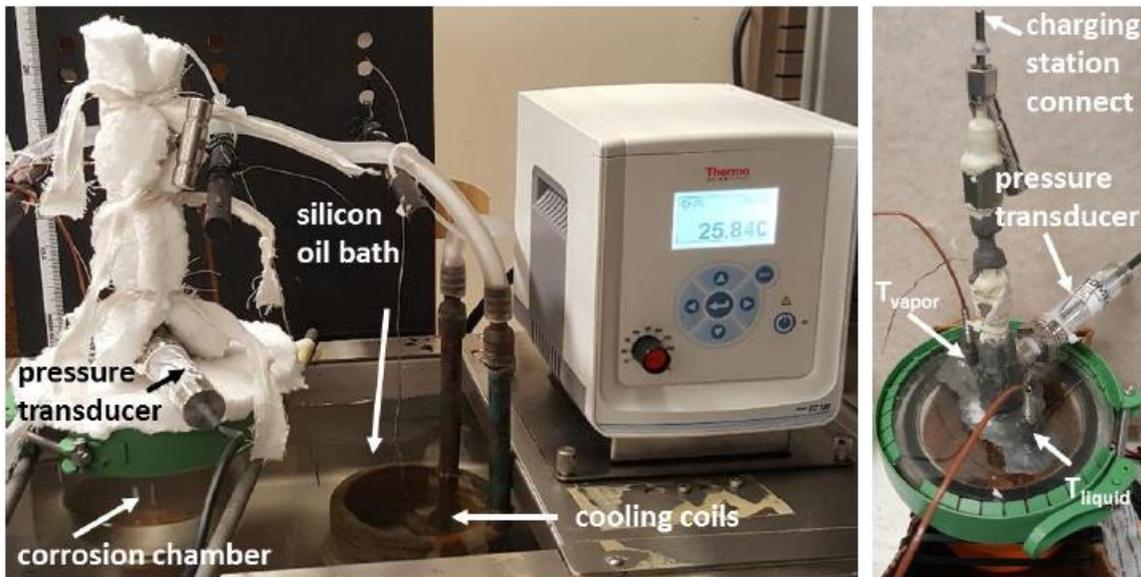
A Figura 5 mostra o sistema de avaliação de corrosão por perda de massa por imersão em solução utilizado.

Figura 4: Recipientes hermeticamente fechados.



Observa-se que se trata de um sistema fechado, no qual as amostras permanecem totalmente imersas na solução. O sistema montado possuía um transdutor de pressão que visava avaliar a eventual alteração de pressão devido a formação de gases voláteis não condensáveis (NCG – non-condensable gas). A medição de pressão inicial se deu a 30°C. O ensaio foi conduzido a 100°C para acelerar a taxa de corrosão mas reduzido para 30°C para a medição de pressão. A Figura 6 mostra os resultados obtidos para ganho de massa e para variação de pressão.

Figura 6 - Ensaio de corrosão por imersão em solução aquosa para amostras de alumínio.



Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016].

Observa-se que no sistema controle, contendo somente água, não há variação de massa, dado que nenhuma amostra foi imersa, contudo, o transdutor registrou uma variação de pressão devido ao aumento da temperatura e a formação de vapor de água durante o ciclo de aquecimento. Este valor foi tomado como referência de linha base.

Já para o sistema contendo uma amostra de alumínio imersa em água observa-se que houve um ganho de massa da ordem de 5mg e um aumento de pressão de cerca de 0,1psia. Este aumento de pressão foi atribuído a formação de gases não condensáveis, notadamente a formação do gás H₂. Com a utilização de uma solução contendo íons cromatos, observa-se que há uma diminuição no ganho de massa para cerca de 0,3mg e uma diferença de pressão observada da mesma ordem de grandeza do sistema de referência, sem amostras. Na sequência, um ensaio com uma solução contendo os mesmos íons cromato e íons permanganato apresentou um maior ganho de massa da ordem de 36mg e uma alta diferença de pressão da ordem de 0,22psia, o dobro da pressão observada para a amostra contendo somente água e alumínio. Neste caso, conclui-se que o permanganato na concentração avaliada acelerou o processo de formação e gases.

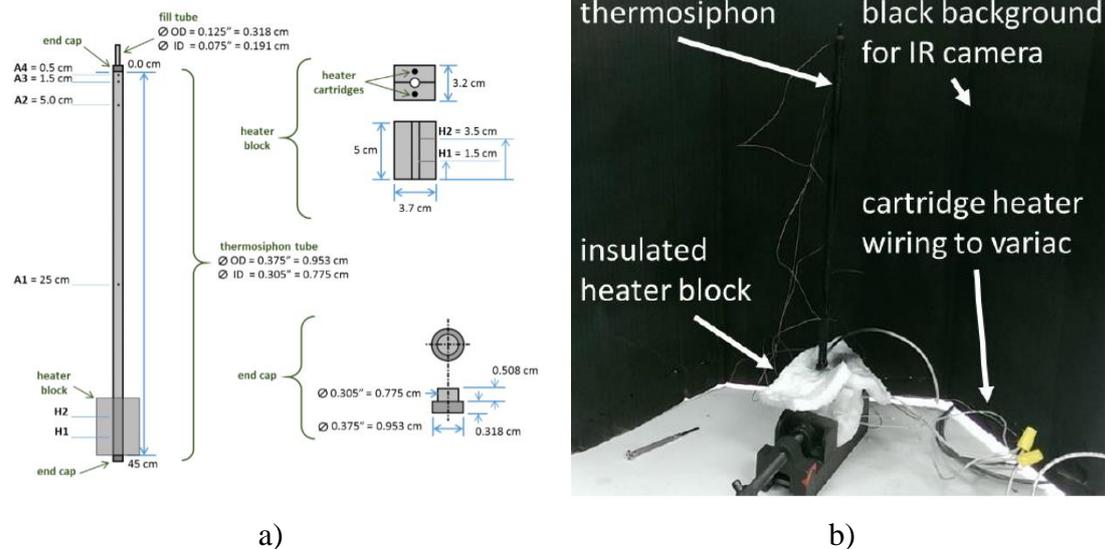
Figura 7 - Extrato dos resultados obtidos para ganho de massa e para variação de pressão

Metal/Fluid	Test #	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm (g)	%m change	P ₁ (psia)	T _{v1} (°C)	P ₂ (psia)	T _{v2} (°C)	ΔP (psia)
Water Only	1	0.0000	0.0000	0.0000	N/A	0.5698	28.9	0.5835	28.9	0.0137
	2	0.0000	0.0000	0.0000	N/A	0.5625	28.7	0.5718	28.5	0.0093
	3	0.0000	0.0000	0.0000	N/A	0.5763	28.5	0.5822	28.6	0.0060
	4	0.0000	0.0000	0.0000	N/A	0.5846	28.6	0.5911	28.6	0.0065
Al/Water	1	6.6208	6.6261	0.0053	0.080%	0.5404	28.4	0.6447	28.4	0.1043
	2	6.6025	6.6086	0.0061	0.092%	0.5657	28.7	0.6584	29.0	0.0927
	3	6.6164	6.6221	0.0057	0.086%	0.5789	28.9	0.6730	28.8	0.0941
Al/Mn-0,Cr-1	1	6.5880	6.5883	0.0003	0.005%	0.6013	29.4	0.6078	29.3	0.0065
	2	5.3213	5.3214	0.0001	0.002%	0.5691	28.5	0.5783	28.5	0.0092
Al/Mn-4,Cr-1	1	6.5877	6.6245	0.0368	0.559%	0.5821	29.0	0.8026	29.0	0.2205

Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016].

A Figura 7 mostra o desenho esquemático para a construção dos termosifões avaliados, assim como uma imagem do sistema real. Foi utilizada uma potência de 10W para o aquecimento da parte inferior (evaporador) do termosifão.

Figura 5- Termosifões: a) Desenho esquemático; b) imagem do sistema real,



Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016].

A Figura 8 mostra um extrato dos valores de variação de pH e de potencial da solução para os termosifões avaliados. Um sistema em cobre e água serviu como referência, dado que não apresenta variação de pH ou potencial da solução. Observa-se para o alumínio em água há uma variação de pH de 0,7, enquanto houve uma variação de potencial de até +240mV. Já para o alumínio em solução contendo cromato (80mmol/l) houve uma menor variação de pH (~0,5) e a variação de potencial tornou-se negativa (~-383mV), evidência do deslocamento das reações, o que inibe a formação de H₂. Mantendo a mesma quantidade de cromato e inserindo o permanganato na solução (2,5mmol/l-Mn-1) observa-se uma variação de pH ligeiramente maior (~0.68) e uma

variação de potencial também maior (~-676mV). O mesmo acontecendo para as concentrações de 5mmol/l (Mn-2) e 10mm/l (Mn-4).

Figura 6 - Extrato dos valores de variação de pH e de potencial da solução para termossifões,

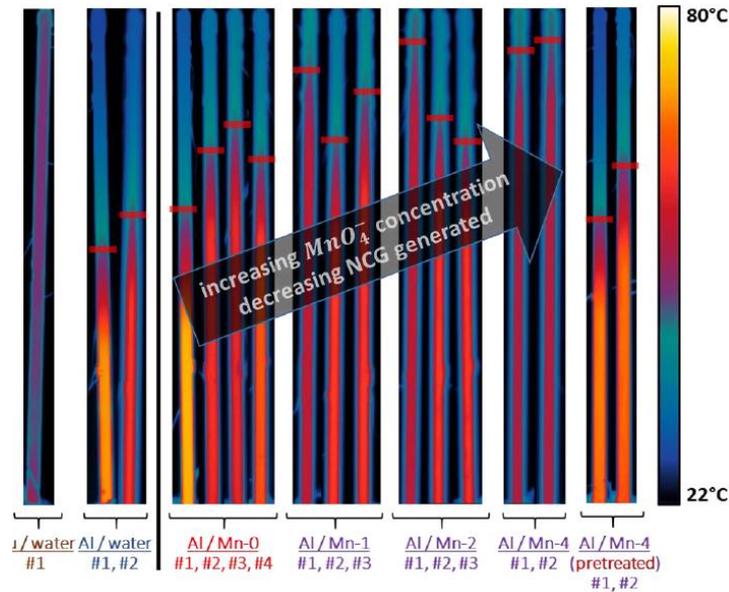
Metal/Fluid	Tube	Charge (g)	Initial pH	Final pH	Δ pH	Initial E (mV SHE)	Final E (mV SHE)	Δ E (mV SHE)	[Mn ⁺ 7] (mmol/L)	[Cr ⁺ 6] (mmol/L)	Mn ⁺ 7 (μ mol)	Cr ⁺ 6 (μ mol)
Aluminum H ₂ O	1	1.4344	7.00	7.74	0.74	-281	-97	184	-	-	-	-
	2	1.3042	7.00	7.14	0.14	-281	-38	243	-	-	-	-
Copper H ₂ O	1	1.1964	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	1.4009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aluminum Mn-0,Cr-1	1	1.2235	6.24	6.73	0.49	571	225	-346	-	79.99	0.00	97.87
	2	1.5451	6.24	6.74	0.50	571	243	-328	-	79.99	0.00	123.60
	3	1.4128	6.24	6.71	0.47	571	220	-351	-	79.99	0.00	113.02
	4	1.3602	6.24	6.74	0.50	571	188	-383	-	79.99	0.00	108.81
Aluminum Mn-1,Cr-1	1	1.4118	6.15	6.83	0.68	924	327	-597	2.49	80.02	3.51	112.97
	2	1.3882	6.15	6.70	0.55	924	274	-650	2.49	80.02	3.45	111.08
	3	1.4143	6.15	6.81	0.66	924	248	-676	2.49	80.02	3.52	113.17
Aluminum Mn-2,Cr-1	1	1.6439	6.07	6.68	0.61	939	444	-495	5.01	79.98	8.24	131.47
	2	1.4662	6.07	6.55	0.48	939	245	-694	5.01	79.98	7.35	117.26
	3	1.4346	6.07	6.58	0.51	939	246	-693	5.01	79.98	7.19	114.73
Aluminum Mn-4,Cr-1	1	1.4646	5.87	6.73	0.86	972	312	-660	10.00	80.01	14.64	117.18
	2	1.5026	5.87	6.66	0.79	972	379	-593	10.00	80.01	15.02	120.22
	3	1.5458	5.92	6.55	0.63	974	381	-593	10.01	79.48	15.48	122.87
	4	1.5002	5.92	6.50	0.58	974	377	-597	10.01	79.48	15.02	119.24

Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016].

A Figura 9 mostra imagens de termografia (imageamento no infravermelho) obtidas após 30 minutos de funcionamento dos termossifões.

Observa-se que após 30 minutos o termossifão em cobre e água de referência manteve sua performance, dado que não há processo de corrosão e formação de GNC neste sistema. Já o termossifão em alumínio e água pura apresentou a formação de CNG em grande volume. A adição de permanganato diminuiu a formação destes gases. Um teste de pré-tratamento com solução de cromato antes de carregá-lo com a solução e permanganato e cromato não se mostrou promissora na proteção inicial contra a corrosão e a formação de gases, se comportando similarmente à amostra contendo somente alumínio e água.

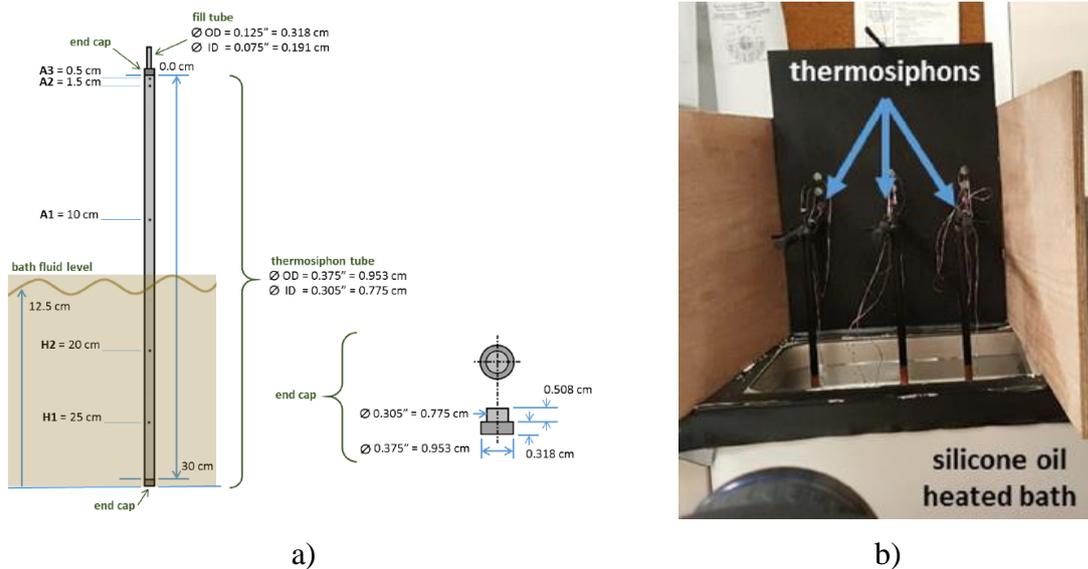
Figura 9: Imagens de termografia IR obtidas após 30 minutos de funcionamento dos termossifões



Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016].

Em experimento similar, o autor imergiu o termossifão em glicerina líquida, de maneira que parte maior do termossifão ficou em temperatura maior. A Figura 10 mostra o desenho esquemático e uma fotografia do sistema real montado.

Figura 7- Termossifões: a) Desenho esquemático; b) imagem do sistema real.



Fonte :MJ Stubblebine et al. [2016].

Neste teste observou-se o mesmo comportamento de mudança de pH e potencial da solução observado no teste com o aquecedor elétrico de 10 W. Contudo, a variação de pH foi menor. Adicionalmente, testou-se uma nova solução contendo permanganato (8,35mmol/l) e cromato (231mmol/l).

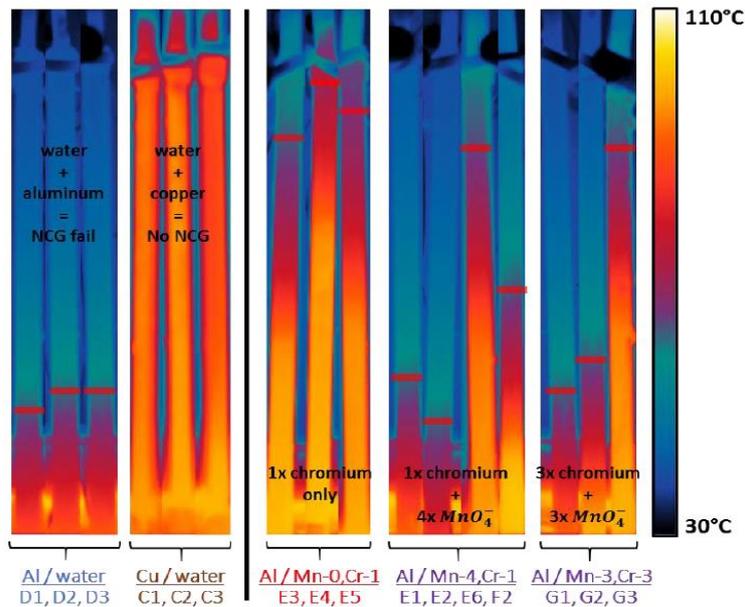
Figura 8- Extrato dos valores de variação de pH e de potencial da solução para termossifões

Metal/Fluid	Tube	Charge (g)	Initial pH	Final pH	Δ pH	Initial E (mV SHE)	Final E (mV SHE)	Δ E (mV SHE)
Al/H ₂ O	D1	3.0006	7.00	8.74	1.74	-281	454	735
	D2	3.0423	7.00	9.73	2.73	-281	462	743
	D3	2.9882	7.00	9.23	2.23	-281	424	705
Cu/H ₂ O	C1	3.0682	-	-	-	-	-	-
	C2	2.9487	-	-	-	-	-	-
	C3	2.8588	-	-	-	-	-	-
Al/Mn-0,Cr-1	E3	3.0017	6.33	6.46	0.13	524	497	-27
	E4	4.0762	6.33	6.44	0.11	524	520	-4
	E5	2.9995	6.33	6.52	0.19	524	480	-44
Al/Mn-4,Cr-1	E1	3.0966	5.92	6.36	0.44	974	499	-475
	E2	3.0911	5.92	6.39	0.47	974	520	-454
	E6	3.0965	5.92	6.80	0.88	974	493	-481
	F2	3.1701	5.92	6.61	0.69	974	506	-468
Al/Mn-3,Cr-3	G1	3.0382	6.23	6.54	0.31	981	453	-528
	G2	3.2081	6.23	6.50	0.27	981	496	-485
	G3	6.7926	6.23	6.55	0.32	981	501	-480

Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016].

Contudo, as imagens de infravermelho mostraram que o comportamento de formação de gases não condensáveis não foi melhor que as outras soluções, Figura 12.

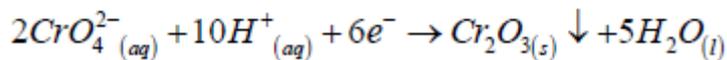
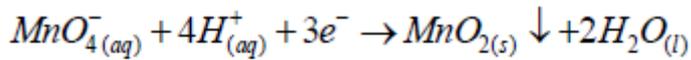
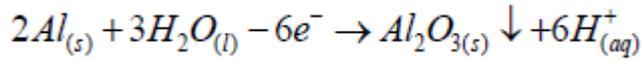
Figura 9- Imagens de termografia IR obtidas após 24h de funcionamento dos termossifões em banho de silicone líquido.



Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016].

Observa-se que após 24h de funcionamento os termossifões com permanganato apresentaram ampla faixa com GNC ao longo da região fria do tubo (superior).

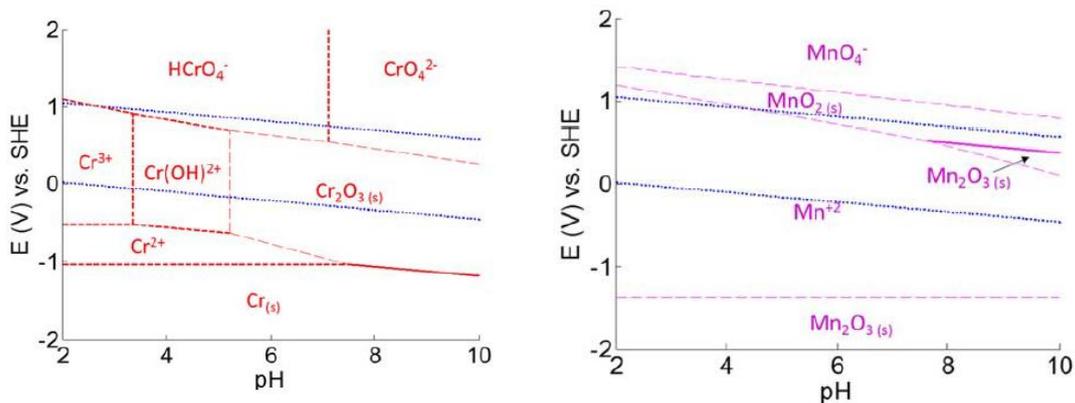
De acordo com o trabalho, a reação de oxidação do alumínio gera excesso de íons H⁺. Quando em água, estes íons se combinam para formar o H₂ gasoso, conforme abaixo:

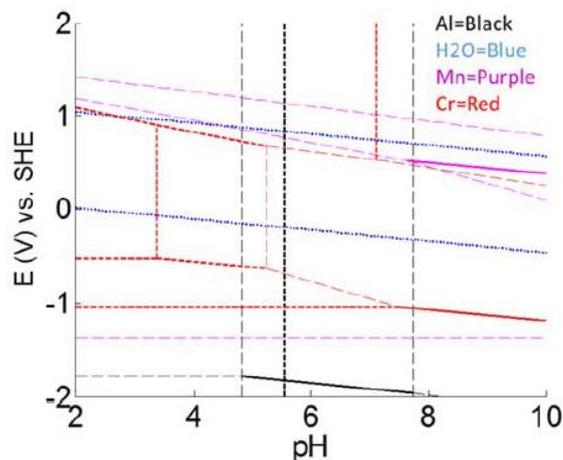


Assim, este é o processo de inibição de corrosão provocado por estes íons em solução.

Este processo de inibição de corrosão está associado ao deslocamento preferencial da equação de oxidação do cromato e do permanganato em detrimento da reação de formação do Hidrogênio gasoso, Stubblebine et al. [2019]. De acordo com M Kendig [2003] os cromatos são excelentes inibidores em condições neutras ou alcalinas pois suprimem a reação de catódica parcial. O processo envolve a redução de Cr⁶⁺ para Cr³⁺ e a formação irreversível de um óxido adsorvido à superfície. Os diagramas de Pourbaix abaixo mostram este comportamento termodinâmico no qual as linhas de formação de H₂ gasoso se encontram acima das linhas de redução dos cromatos e permanganatos.

Figura 10- Diagramas de Pourbaix para o cromato, permanganato e água.

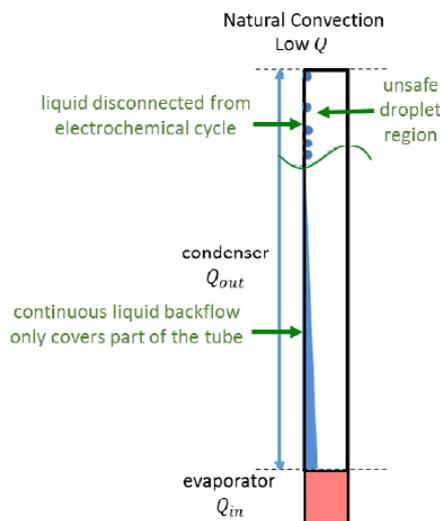




Fonte: Stubblebine et al. [2019].

Contudo, para que esta redução aconteça, todo o alumínio deve estar embebido em solução. Observa-se na Figura 14 que em um termosifão pode haver uma região fria na qual não há a presença da solução, ou melhor, uma região na qual a água condensada é pura, sem a presença dos íons inibidores.

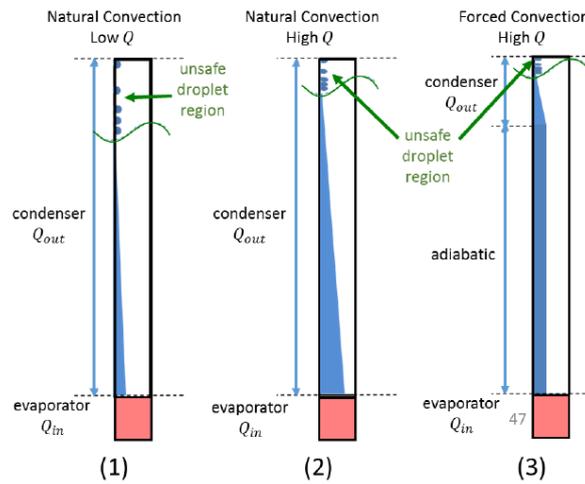
Figura 11- Termossifão com região fria e a água condensada sem a presença dos íons inibidores.



Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016].

Visando entender se tratava-se desta situação, foram acionadas potências maiores à região quente, de maneira a aumentar a região de convecção, eliminando a região de descontinuidade do sistema.

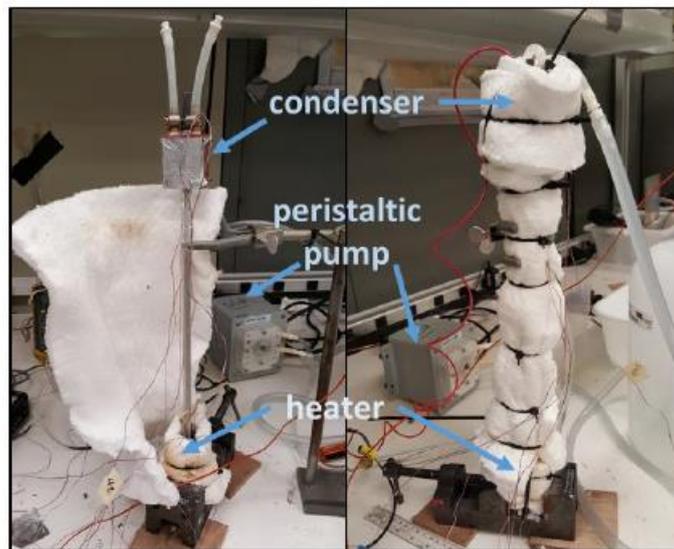
Figura 12- Aumento da potência na região quente para eliminação da descontinuidade do filme de solução.



Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016].

A Figura 16 mostra o sistema montado, com mantas térmicas visando reter o calor. Neste caso não foi possível utilizar a câmera térmica de infravermelho.

Figura 13- Sistema montado com mantas térmicas visando reter o calor



Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016].

Os testes realizados por até 7h de funcionamento não mostraram a formação de GNC, mantendo as características de redução da variação de pH e de potencial da solução.

Figura 14- Extrato dos valores de variação de pH e de potencial da solução para Termossifões.

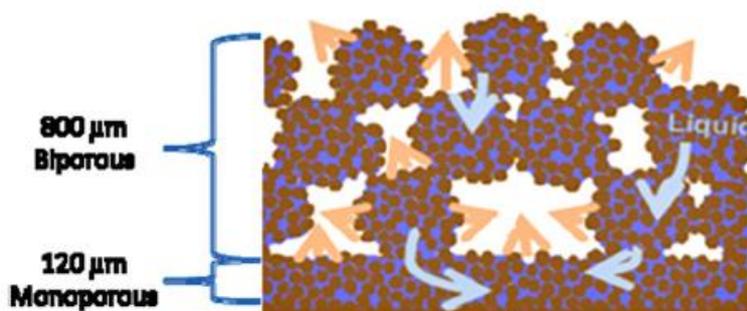
Metal/Fluid	Tube	Charge (g)	Initial pH	Final pH	Δ pH	Initial E (mV SHE)	Final E (mV SHE)	Δ E (mV SHE)	[Mn ⁺⁷] (mmol/L)	[Cr ⁺⁶] (mmol/L)	Mn ⁺⁷ (mmol)	Cr ⁺⁶ (mmol)
Al/H ₂ O	Q1	1.4624	7.00	7.71	0.71	-281	500	781	0.00	0.00	0.00	0.00
	Q2	1.4416	7.00	8.36	1.36	-281	478	759	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu/H ₂ O	R1	1.4499	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
	P1	1.3960	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
	P2	1.5800	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
Al/Mn-1,Cr-0	U1	1.4275	8.12	10.68	2.56	940	346	-594	2.78	0.00	3.97	0.00
	U2	1.4133	8.12	9.16	1.04	940	275	-665	2.78	0.00	3.93	0.00
Al/Mn-0,Cr-1	T5	1.2846	6.33	6.88	0.55	524	495	-29	0.00	79.56	0.00	102.21
	T6	1.4746	6.33	6.78	0.45	524	509	-15	0.00	79.56	0.00	117.32
Al/Mn-1,Cr-1	T1	1.4002	6.15	6.81	0.66	924	590	-334	2.49	80.02	3.48	112.04
	T2	1.5078	6.15	6.79	0.64	924	682	-242	2.49	80.02	3.75	120.65
Al/Mn-4,Cr-1	Q4	1.6491	5.92	6.81	0.89	984	585	-399	9.96	79.55	16.43	131.18
	Q5	1.4906	5.92	6.68	0.76	984	598	-386	9.96	79.55	14.85	118.57
	S1	1.4495	5.92	6.87	0.95	984	608	-376	9.96	79.55	14.44	115.30

Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016].

Como conclusão final o trabalho não recomenda o uso de solução aquosa contendo inibidores em termossifões de alumínio devido à dificuldade em garantir o fluxo contínuo de solução por toda a superfície. Contudo, o autor pontua que superfícies porosas que garantam um filme de solução por capilaridade podem ser exploradas, assim como a formação prévia de um filme espesso de óxido de alumínio protetor (tratamento superficial).

Em um trabalho anterior, SW Reilly et al. [2011] estudou a influência de uma estrutura dupla porosa na capilaridade do fluido aquoso inorgânico. Neste trabalho discutiu-se o aumento da drenagem do fluido pelo aumento da molhabilidade e da capilaridade. A Figura 18 traz uma representação esquemática de uma estrutura dupla porosa atuando por capilaridade. Contudo, uma observação foi feita em relação a possibilidade de degradação da solução aquosa inorgânica e a descontinuidade do filme capilar.

Figura 15- Representação esquemática de uma estrutura dupla porosa atuando por capilaridade.

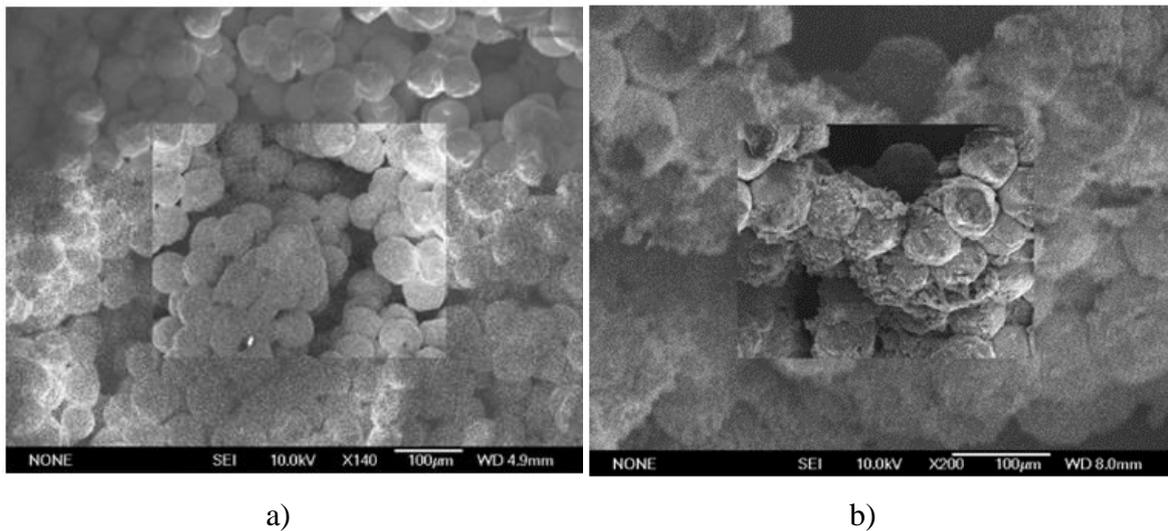


Fonte: SW Reilly et al. [2011].

Um dos problemas enfrentados por Stubblebine et al. [2016] foi a alteração da coloração da solução de permanganato e cromato, o que indicaria um consumo dos inibidores na formação dos óxidos de alumínio protetores. De acordo com o autor, após 2h de experimento a coloração amarelo avermelhada, característica do permanganato, e passou a um amarelo claro, característica do cromato, mostrando que ainda há a presença dominante do cromato.

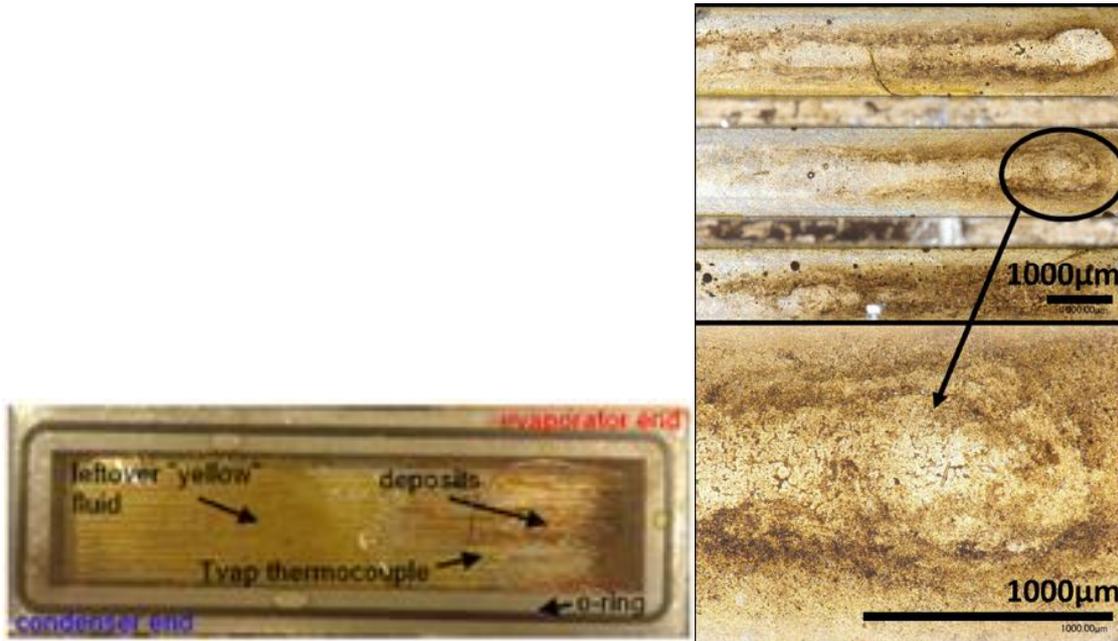
No estudo de SW Reilly et al. [2011], observou-se que as reações entre os compostos criam uma camada hidrofílica sobre a estrutura capilar de dupla camada porosa e não irão se depositar na superfície formando um óxido protetor. Assim, óxido formado pelas reações somente impedem a formação de H₂ mas não protegem a superfície de novos ataques. A Figura 19 mostra esta dupla camada porosa antes e após o contato com a solução inorgânica aquosa.

Figura 16- Dupla camada porosa a) antes e b) após o contato com a solução inorgânica aquosa.



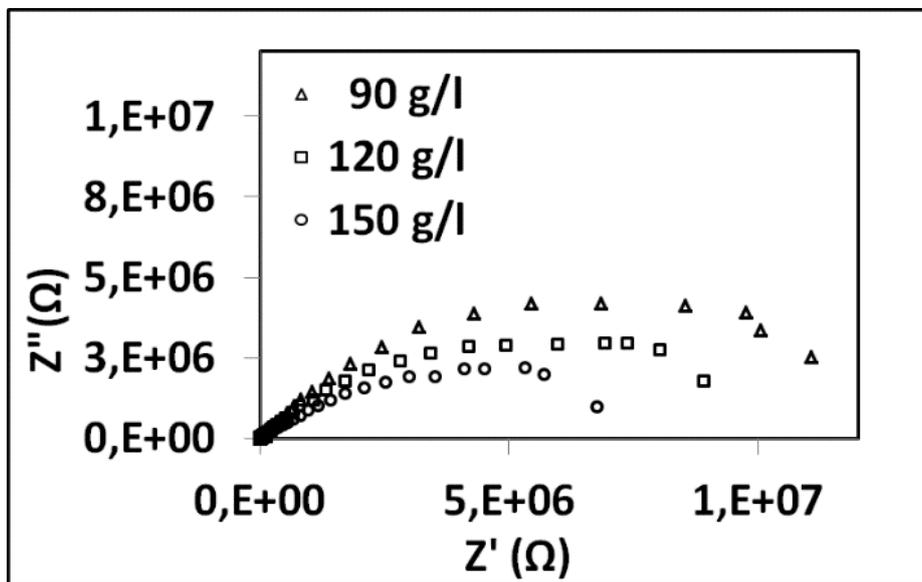
O mesmo ocorreu com Stubblebine et al. [2016], em seu experimento com tubos de calor contendo ranhuras. Ele observou depósitos sendo formados na área de evaporação mas estes depósitos não foram formados por toda a superfície, mas ficaram localizados.

Figura 17- Depósitos formados na região de vaporização em um tubo de calor.



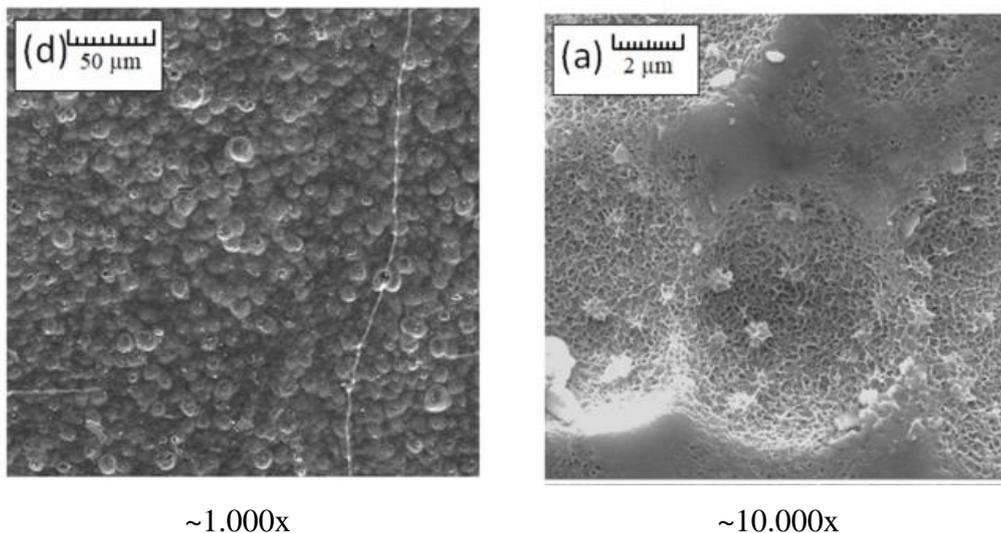
Isso leva a crer que uma proteção anterior, com a deposição de um recobrimento prévio, deve ser realizada de maneira a promover a proteção inicial do tubo de calor. Em trabalhos anteriores não publicados, o Grupo de Engenharia do Produto do INPE juntamente ao Laboratório de Superfícies do INPE, MA Horban [2020], realizaram estudos que mostraram promissores os resultados de resistência à corrosão de superfícies de alumínio anodizadas. Este trabalho evidenciou as condições ótimas para a formação de um óxido pouco poroso e sem defeitos, ou melhor, com defeitos que não chegam à superfície do metal. A Figura 21 mostra uma curva de impedância eletroquímica na qual é possível observar que a amostra anodizada em ácido sulfúrico a 90g/l por 40 minutos, de acordo com a norma ECSS-Q-ST-70-03C, é a que apresenta melhor comportamento protetivo, dado que o arco formado é o maior. Já a Figura 22 mostra a superfície desta amostra, bem como uma seção transversal do óxido.

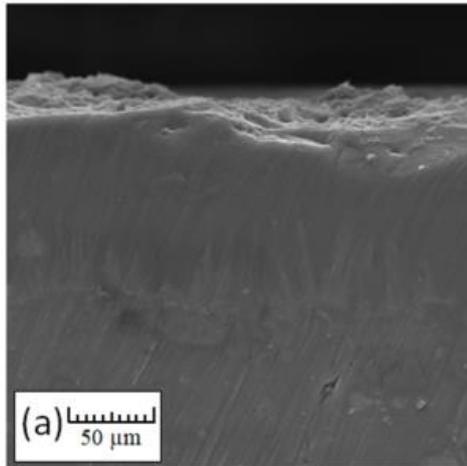
Figura 18- Resultados de impedância eletroquímica para a amostra em alumínio 6061 anodizado em ácido sulfúrico a 90, 120 e 150 g/l por 40min.



Fonte: MA Horban [2020].

Figura 19-Imagem por microscopia eletrônica de varredura a amostra em alumínio 6061 anodizado em ácido sulfúrico a 90 g/l por 40min



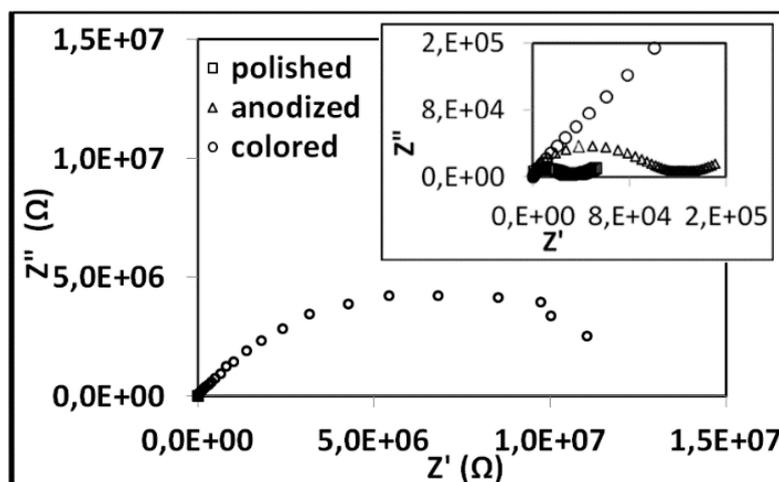


~1.000x

De acordo com a norma ECSS- Q- ST- 70- 03C, Fonte: MA Horban [2020].

A Figura 23 mostra os resultados de impedância eletroquímica a amostra em alumínio 6061 anodizada em ácido sulfúrico a 90g/l por 40min e esta mesma amostra colorida por sulfato de estanho. Observa-se que o processo de coloração aumenta significativamente a resistência à corrosão, dado que o sulfato de estanho preenche os poros da estrutura anodizada.

Figura 20- Resultados de impedância eletroquímica da amostra em alumínio 6061 anodizada em ácido sulfúrico a 90g/l por 40min e colorida.



Fonte: MA Horban [2020].

Figura 24 : Camada anodizada e colorida observada por MEV.

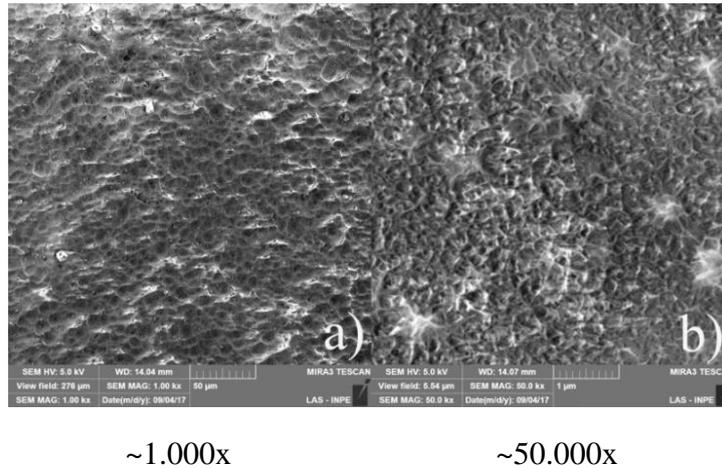


Imagem por microscopia eletrônica de varredura da camada anodizada em ácido sulfúrico a 90g/l por 40min e colorida por sulfato de estanho

Fonte: MA Horban [2020].

Observa-se que esta estrutura relativamente rugosa presente nas amostras anodizadas e coloridas pode contribuir em algum grau para a molhabilidade e a capilaridade da superfície. Contudo, estudos precisam ser realizados neste sentido.

Uma solução possível seria a formação de um recobrimento em níquel sobre a superfície do alumínio, como a apresentada por A Khiabani [2021]. O autor realizou uma deposição de níquel, em uma superfície previamente condicionada, a partir de cloreto e sulfato de níquel.

Figura 21- Solução contendo níquel para deposição sobre alumínio

Softener Substances ^a	Boric acid (H ₃ BO ₃)	Nickel chloride (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	Nickel sulfate (NiSO ₄ ·6H ₂ O)
50 g l ⁻¹	50 g l ⁻¹	100 g l ⁻¹	400 g l ⁻¹

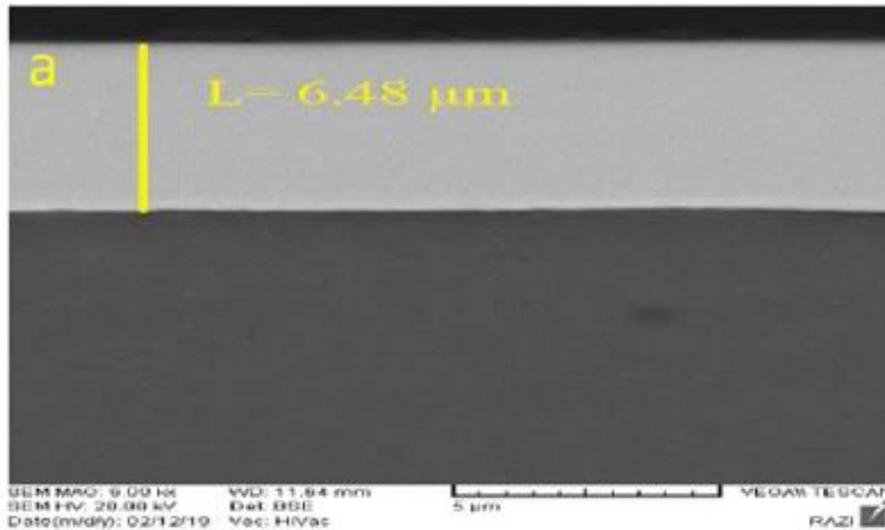
Saccharin was used as a softener to prevent the brittle behavior of nickel coating.

Fonte: A Khiabani [2021].

A Figura 26 mostra a camada de níquel de aproximadamente 6,5µ uniformemente distribuída sobre a superfície. A Figura 27 mostra uma curva de polarização (curva azul) para o níquel. Observa-se a ampla faixa de passivação

característica de recobrimentos protetores. Observa-se também correntes de corrosão passivas da ordem de 10^{-6} A/cm².

Figura 22- Camada de níquel de ~6,5µm sobre alumínio



Fonte: A Khiabani [2021].

Figura 23- Curva de polarização para o níquel (curva azul)

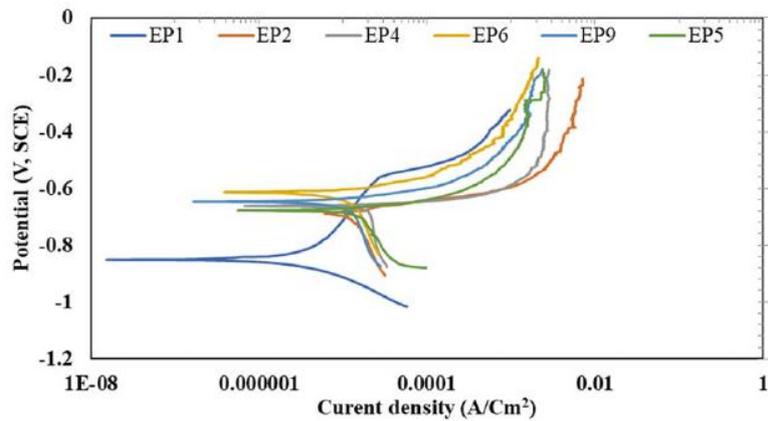


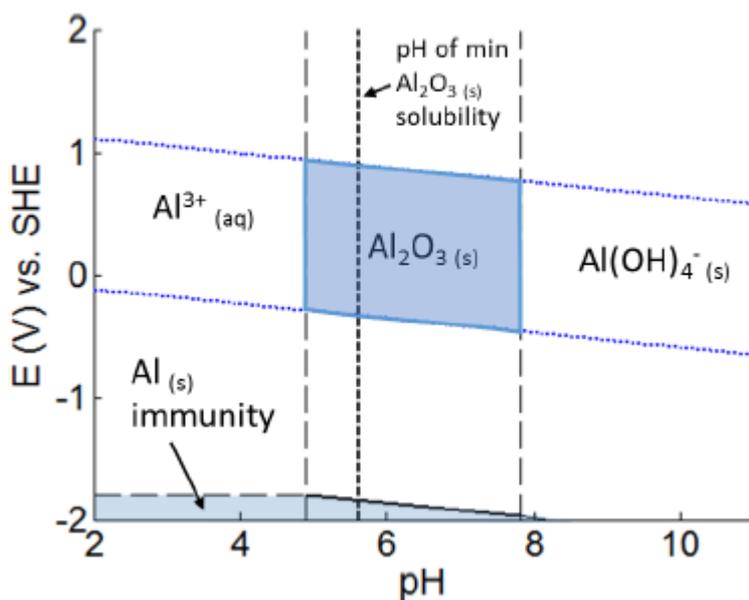
Table 6. Results extracted from the polarization tests.

Specimen	EP1	EP2
i_{corr} (A cm ⁻²)	3.80E-06	8.03E-06
E_{cor} (V)	-0.85	-0.683
R_p (Ω.cm ²)	12161.996	12031.0946

Fonte: A Khiabani [2021].

Outra possibilidade seria a proteção catódica por corrente impressa. O diagrama de Pourbaix, apresentado na Figura 28 evidencia que a aplicação de um potencial abaixo de -2V em pH neutro seria suficiente para manter o alumínio em uma região de imunidade, inibindo a formação de Hidrogênio gasoso. Contudo, do ponto de vista prático isso exigiria um consumo adicional de energia do satélite, eventualmente impactaria sobre a massa do equipamento, bem como iria contra a linha de desenvolvimento de equipamentos passivos, reduzindo a confiabilidade do dispositivo.

Figura 24- Diagrama de Pourbaix para o alumínio em água e a região de imunidade



Fonte: MJ Stubblebine et al. [2016]

Outros documentos do mesmo grupo foram consultados ([DR01] a [DR06]) como referência, continham dados similares aos encontrados nos documentos aplicáveis, mas são descritos no capítulo 4 Documentos de Referência de maneira a manter a rastreabilidade da revisão realizada.

O controle de versão do documento será realizado por um número de dois algarismos sendo que a emissão inicial será identificada pela versão 00. A cada revisão do documento, a nova versão será incrementada de uma unidade. Deve-se observar que o número da versão não faz parte do código do documento.

3. Metodologia

3.1. Materiais

Tubos de calor são construídos com perfis de alumínio 6063. Contudo, este material não se encontra disponível em chapas. Assim, foram estudadas amostras construídas em chapas de alumínio 6061. A Tabela 3 mostra a composição nominal de ambos os materiais.

Tabela 3 - Composição nominal dos materiais.

Elemento	6063	6061
Si (%)	0,20-0,60	0,40-0,80
Fe (%)	0,35	0,70
Cu (%)	0,10	0,15-0,40
Mn (%)	0,10	0,15
Mg (%)	0,45-0,9	0,8-1,2
Cr (%)	0,10	0,04-0,35
Zn (%)	0,10	0,25
Ti (%)	0,10	0,15
Al (%)	balanço	balanço

Observa-se que as diferenças entre o alumínio 6063 e o 6061 são os elementos de liga Fe e Cu que aparecem em maior quantidade na liga 6061. Estes elementos são responsáveis pelo aumento da resistência mecânica. Contudo, as fases formadas não chegam a alterar a sua resistência à corrosão significativamente.

3.2. Soluções

Foram preparadas soluções inorgânicas aquosas contendo cromato e permanganato nas concentrações explicitadas na Tabela 1.

Tabela 4 – Soluções utilizadas nos ensaios de corrosão.

Compostos	Dicromato Cr+6 (mmol/l)	Dicromato Cr+6 (g/l)	Dicromato de Potássio (g/l)	Permanganato Mn+7 (mmol/l)	Permanganato Mn+7 (g/l)	Permanganato de Potássio (g/l)	Volume (ml) Água destilada
Água destilada	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1.000
Mn-0 Cr-1	80	4,16	12,0	0,00	0,00	0,00	1.000
Mn-1 Cr-1	80	4,16	12,0	2,50	0,14	0,40	1.000
Mn-2 Cr-1	80	4,16	12,0	5,00	0,28	0,80	1.000

Observa-se que a concentração de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) não se altera, permanecendo em 12g/l. Já a concentração de permanganato foi de zero, 0,40 e 0,80g/l. Como meio de controle foi utilizada água deionizada.

O pH das soluções, quando necessário, foi ajustado para pH neutro = 6 com solução de NaOH.

3.3. Superfícies

Foram testadas três superfícies diferentes. A primeira trata-se de alumínio polido sem proteção. A superfície foi preparada com lixa grana #600 visando eliminar eventuais imperfeições, arranhões ou marcas.

A segunda trata-se de uma superfície anodizada a 90g/l de ácido sulfúrico por 40min, em densidade de corrente de $1.2A/dm^2$, de acordo com a norma ECSS-Q-ST-70-03C. A superfície foi preparada com Ridoline15 por 15 minutos e lavada em água deionizada em ultrassom por 15 minutos. Após a anodização a superfície foi colorida com sulfato de estanho a 19.0 g/L durante 20 minutos a 15V, e em seguida selada em água em ebulição por 60 minutos e seca.

Figura 29 - Fluxograma de preparação das amostras.



O desengraxe é responsável pela remoção de sujeiras causadas pelas etapas anteriores do processo, na maioria das vezes orgânicas, como óleos, graxas e ceras.

O fosqueamento é feito a partir da imersão em uma solução de NaOH e é responsável pela equalização da energia de toda a superfície do metal removendo riscos ou imperfeições, além de remover resíduos deixados pela lixa.

A neutralização é feita com uma solução de ácido nítrico para neutralizar a ação do Hidróxido de sódio

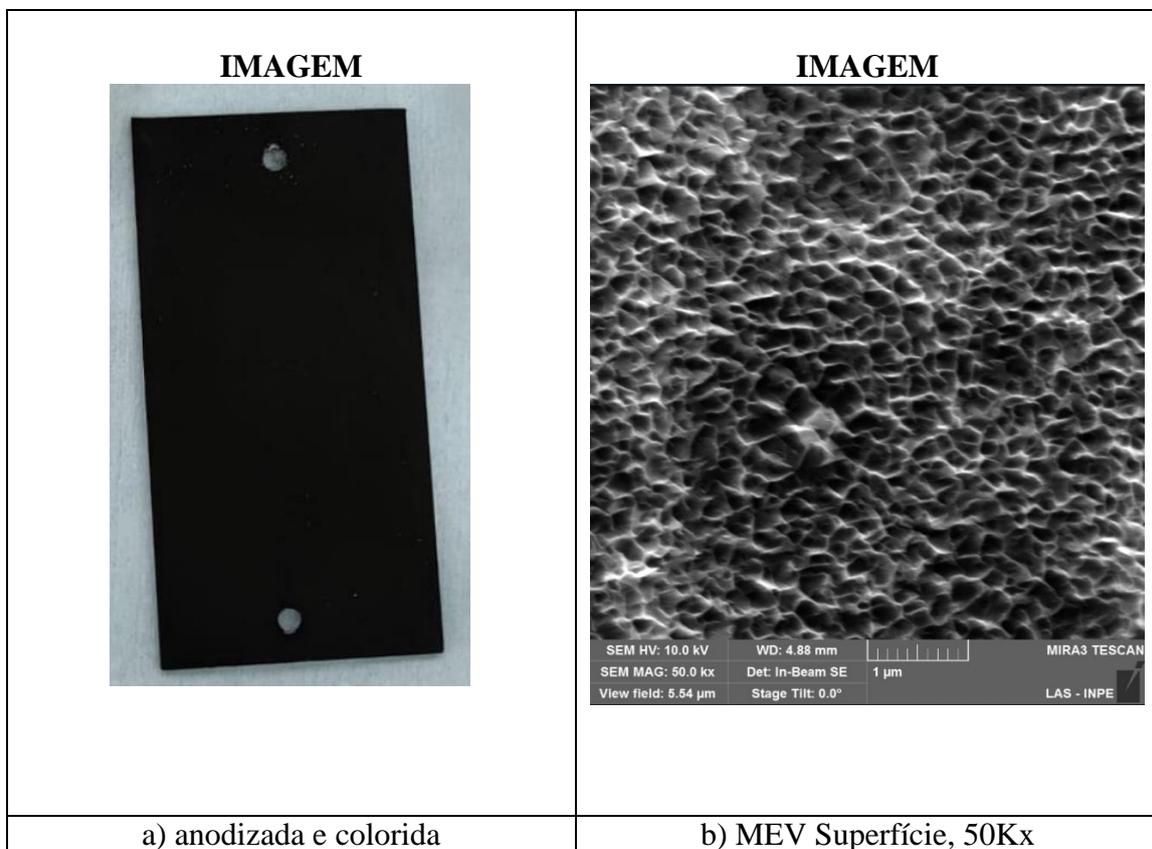
A anodização consiste na formação de uma camada de óxido de alumínio (alumina) de forma controlada, a fim de se obter uma proteção contra corrosão, esse processo é feito

a partir da imersão de uma chapa de alumínio em uma solução de H₂SO₄ e aplicar uma corrente.

Para fins de se obter uma melhor superfície o processo de colorização foi feito anteriormente ao de selagem.

A Figura 30 traz uma imagem da superfície anodizada e colorida de acordo com o procedimento exposto acima, bem como sua imagem superficial pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Figura 30 - Imagem da superfície: a) anodizada e colorida e do b) alumínio polido.



Esta segunda superfície também foi testada com uma marca intencional, visando expor o metal base, simulando um eventual defeito. Este defeito foi provocado com o auxílio de um estilete afiado na superfície anodizada. A Figura 31 mostra este defeito intencionalmente provocado.

Figura 31 - Defeito intencionalmente provocado na superfície anodizada e colorida.



3.4. Aparato Experimental

Visando avaliar o comportamento das superfícies de alumínio na presença de solução inorgânica aquosa, e também da água deionizada, as superfícies foram avaliadas pela técnica de perda de massa por imersão.

O ensaio de perda de massa por imersão foi realizado em amostras retangulares suportadas por um fio de teflon. Visando reproduzir as condições analisadas no ensaio eletroquímico e reproduzir as condições de trabalho dos tubos de calor, foram analisadas amostras total e parcialmente imersas em solução, contendo as superfícies preparadas, bem como amostras contendo um defeito propositalmente provocado. A Tabela 1 mostra a distribuição de amostras para os ensaios de imersão.

Tabela 5 - Distribuição de amostras para os ensaios de imersão.

Amostras	Soluções		Superfícies		
	Totalmente imersa	Água	Al polido	Al Anodizado e colorido	Al Anodizado e colorido c/ defeito
Mn-0 Cr-1					
Parcialmente imersa	Água	Al polido	Al Anodizado e colorido	Al Anodizado e colorido c/ defeito	
	Mn-0 Cr-1				

Figura 32: Sistema utilizado para os ensaios de imersão.

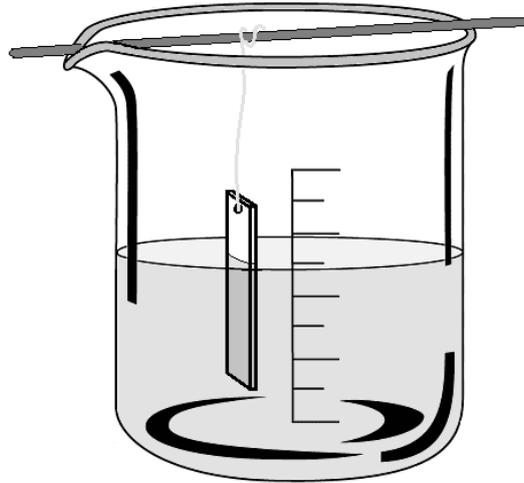


Figura 32, - A superfície aberta foi lacrada com filme de polietileno e uma tampa para proporcionar um ambiente hermeticamente fechado.

As amostras ensaiadas foram secas e pesadas no instante inicial, em 24h, 72h e 168h para avaliar a variação de massa observada no período. Adicionalmente, o pH da solução foi avaliado da mesma forma visando identificar uma alteração em seu valor inicial de 6.

4. Resultados e Discussões

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para a taxa de corrosão por imersão do alumínio 6061 em água por 24h. Adicionalmente, mostra a taxa de corrosão do mesmo alumínio em um meio aquoso contendo somente um inibidor de corrosão, o dicromato de potássio, e outro contendo dois inibidores, o dicromato de potássio e o permanganato de potássio. Observa-se também a variação de pH durante o ensaio.

Tabela 6 – Taxa de corrosão observada após 24h para o alumínio 6061 em meio aquoso contendo ou não inibidores.

Amostras 24h	Taxa de Corrosão ($\mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$)	\pm DP Taxa	\square pH	\pm DP pH
Alumínio + Água	1,86	0,33	0,25	0,06
Alumínio + Água + Dicromato	0,20	0,04	0,09	0,07
Alumínio + Água + Dicromato + Permanganato	1,82	0,71	0,10	0,03

Observa-se que a taxa de corrosão do alumínio em solução aquosa em meio contendo dicromato ($0,20 \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$) diminuiu quando comparada a taxa do alumínio em água

(1,86 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$). Isso mostra a eficiência do dicromato em atuar como inibidor de corrosão para o alumínio em água. Por sua vez o dicromato associado ao permanganato não mostrou esta eficiência, sendo a taxa de corrosão similar à taxa em água (1,82 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$).

Com relação a variação de pH, observa-se para o alumínio em água que houve uma variação positiva do pH (0,25), ou seja, houve aumento do pH inicial. Este aumento de pH se dá pela decomposição da água em H^+ e OH^- , e pela liberação do H^+ na forma de H_2 gasoso, restando em solução íons OH^- que aumentam o pH da solução. Já para a solução de dicromato observa-se que o pH também aumentou, mas de forma bem menos expressiva (0,09). O mesmo comportamento de pequena variação de pH é observado para o permanganato (0,10).

A Tabela 7 traz os resultados para as mesmas amostras após 72 horas de imersão.

Tabela 7 – Taxa de corrosão observada após 72h para o alumínio 6061 em meio aquoso contendo ou não inibidores.

Amostras 72h	Taxa de Corrosão ($\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$)	\pm SD Taxa	Δ pH	\pm SD pH
Alumínio + Água	1,02	0,23	0,67	0,02
Alumínio + Água + Dicromato	0,27	0,13	0,11	0,03
Alumínio + Água + Dicromato + Permanganato	1,14	0,19	0,09	0,01

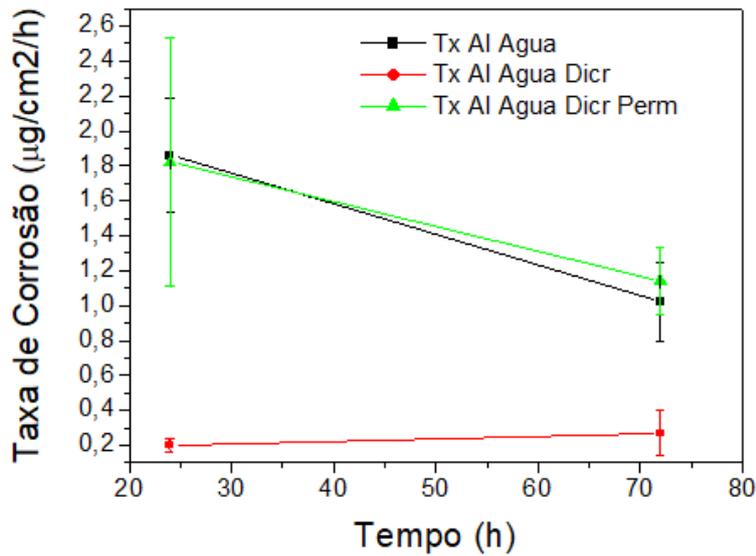
Observa-se após 72h o mesmo comportamento de redução da taxa de corrosão do alumínio em meio aquoso contendo dicromato. Assim como o mesmo comportamento de taxa de corrosão de mesma ordem de grandeza para o alumínio em meio de dicromato e permanganato quando comparado ao alumínio em água. Logo, a solução de dicromato e permanganato não se mostrou adequada como inibidor de corrosão nas condições avaliadas.

Com relação à variação de pH, nota-se que este evoluiu para de 0,25 para 0,67, ou seja, ficou ainda mais básico, evidenciando que a evolução de H_2 continua presente. Como visto na revisão bibliográfica, o acúmulo de gases não condensáveis em tubos de calor é o responsável pela falha do sistema de troca de calor por convecção interna. A variação de pH subiu levemente de 0,09 para 0,11 na solução contendo dicromato, contudo, o desvio padrão de ambos se sobrepõe, de maneira que podem ser considerados similares.

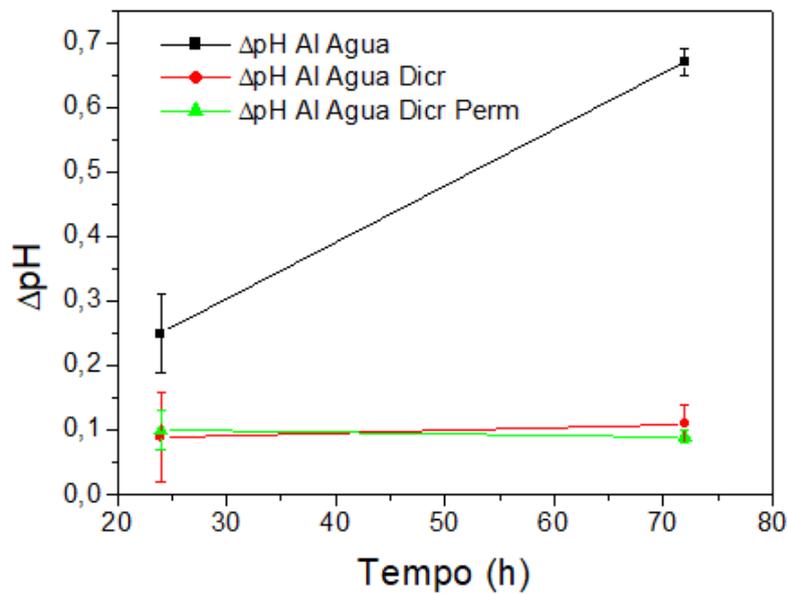
A Figura 33 mostra graficamente a evolução da taxa em função do tempo para cada uma das soluções (Fig33a) bem da variação de pH (Fig33b).

Figura 33: a) Evolução da taxa e b) variação de pH para amostras de alumínio em função

do tempo para cada uma das soluções.



a)



b)

Esta solução de dicromato e permanganato também foi avaliada por Stubblin [2016] em tubos de calor e o permanganato, por possuir um potencial de oxidação maior que o dicromato, foi adicionado à solução de dicromato com o intuito de promover uma proteção inicial até que fosse consumido e o dicromato passasse a atuar. Contudo, nos estudos do autor, o permanganato mostrou-se inconstante quanto aos resultados. Em nossos estudos, o permanganato mostrou-se ineficaz.

A Tabela 8 traz os resultados de taxa de corrosão em 24h para amostras anodizadas e anodizadas e coloridas.

Tabela 8 – Taxa de corrosão observada após 24h para o alumínio 6061 anodizado em meio

aquoso contendo ou não inibidores.

Amostras 24h	Taxa de Corrosão ($\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$)	\pm SD Taxa	\square pH	\pm SD pH
Al Anodizado + Água	5,55	0,78	-1,09	0,05
Al Anodizado + Colorido + Água	17,8	4,24	-1,21	0,14

Observa-se que para o alumínio somente anodizado a taxa de corrosão observada ($5,55 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$) em água é superior a taxa de corrosão para o alumínio não recoberto ($1,86 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$). O mesmo comportamento é observado para o alumínio anodizado e colorido ($17,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$). Contudo, uma diferença significativa é que a variação de pH se deu em direção oposta. Enquanto para o alumínio em água houve uma basificação da solução, no alumínio anodizado em água houve uma acidificação da solução. Este é um indicativo de que o mecanismo corrosão mudou, ou seja, as reações de óxido redução não são as mesmas. É um indicativo de que com a anodização não há a produção de hidrogênio gasoso (H_2).

A Tabela 9 traz os resultados de taxa de corrosão em 72h para amostras anodizadas e anodizadas e coloridas.

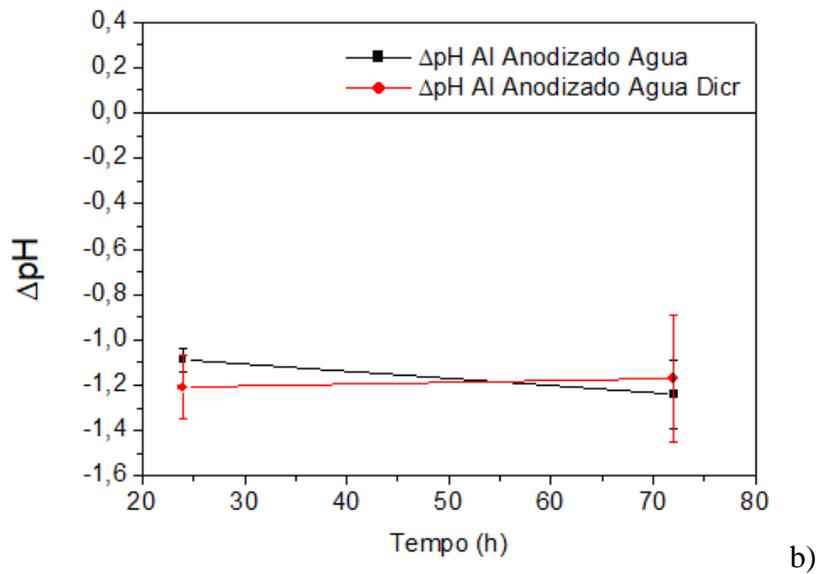
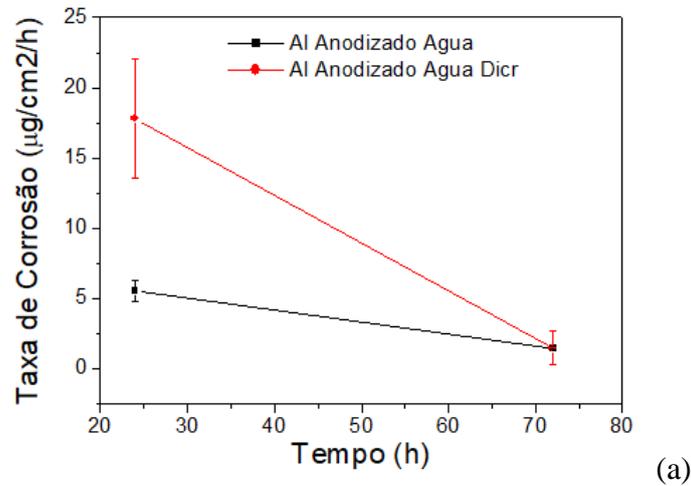
Tabela 9 – Taxa de corrosão observada após 72h para o alumínio 6061 anodizado em meio aquoso.

Amostras 72h	Taxa de Corrosão ($\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$)	\pm SD Taxa	\square pH	\pm SD pH
Al Anodizado + Água	1,49	0,13	-1,24	0,15
Al Anodizado + Colorido + Água	1,48	1,21	-1,17	0,28

O mesmo comportamento é observado para as amostras imersas por 72h. Contudo, as taxas de corrosão diminuem consideravelmente, apesar de uma discreta redução no pH.

A Figura 34 traz estes resultados de evolução da taxa de corrosão (a) e de variação de pH (b) para as amostras anodizadas observados graficamente.

Figura 34 – a) Evolução da taxa e b) variação de pH para amostras de alumínio anodizadas em função do tempo para cada uma das soluções.



A Tabela 10 mostra os resultados de taxa de corrosão por 24 e 72h para amostras anodizadas e coloridas em meio contendo dicromato.

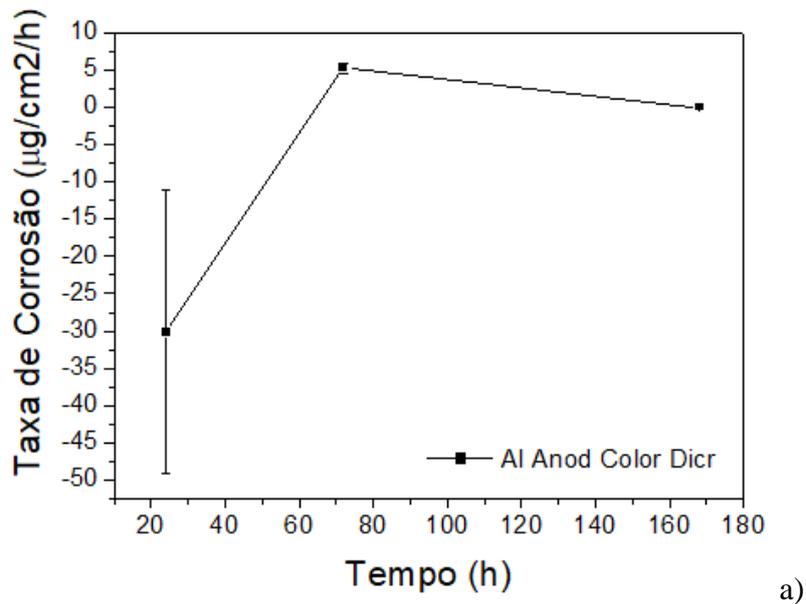
Tabela 10 - Taxa de corrosão por 24 e 72h para amostras anodizadas e coloridas em meio contendo dicromato.

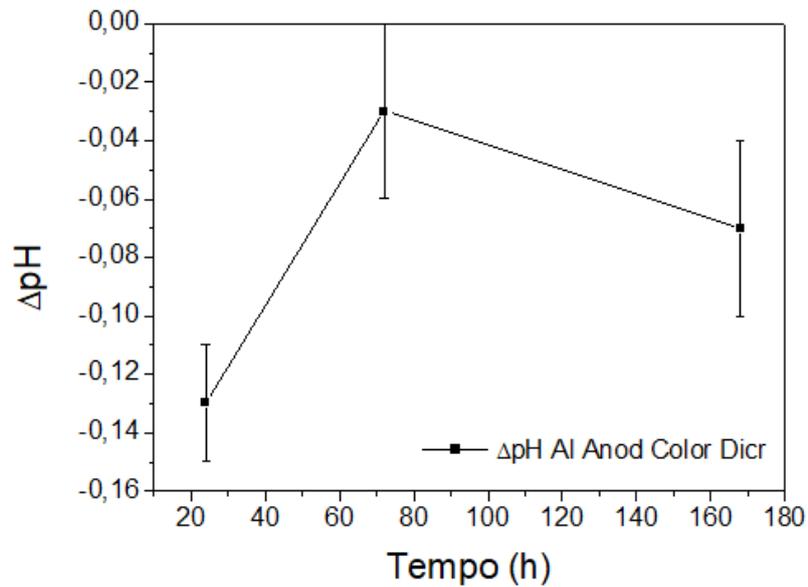
Amostras	Taxa de Corrosão ($\mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$)	\pm SD Taxa	\square pH	\pm SD pH
Al Anodizado + Colorido + Dicr 24h	-30,13	18,92	-0,13	0,02
Al Anodizado + Colorido + Dicr 72h	5,18	0,61	-0,03	0,03
Al Anodizado + Colorido + Dicr 168h	-0,05	0,02	-0,07	0,03

Ao introduzir dicromato à solução, o comportamento de taxa de corrosão se inverte, ao invés de obter uma taxa positiva, ou seja, ocorrer a oxidação do alumínio e a formação de uma camada de óxido aderente que resulte em ganho de massa, houve uma redução da massa em 24h, seguido de um aumento em 72h e de uma manutenção da massa em 168h. Observa-se, no entanto, que o pH se manteve relativamente estável, com discreta acidificação. Isso sugere que a camada formada está sendo afetada pela solução de dicromato mas estabiliza-se após 168h.

A Figura 35 mostra graficamente a evolução da taxa de corrosão (a) e da variação de pH (b) para amostras anodizadas e coloridas em meio contendo dicromato.

Figura 35: Evolução da taxa de corrosão (a) e da variação de pH (b) para amostras anodizadas e coloridas em meio contendo dicromato em função do tempo.





b)

Estudos por tempos mais prolongados irão indicar se este comportamento protetivo permanece por mais longo prazo, de forma que a garantir que não sejam formados gases não condensáveis (H_2).

Uma análise da superfície das amostras antes e após a imersão também será realizada no intuito de entender as alterações superficiais observadas quando da presença ou não de inibidores.

5. Conclusões

De acordo com os resultados preliminares dos ensaios, é possível concluir que a anodização associada ao uso do inibidor dicromato são promissoras na proteção contra corrosão do alumínio em água.

6. Referências

- I Catton et al. [2015] United States Patent US 8,967.236 B2. Inorganic aqueous Solution (IAS) for Phase-Change Heat Transfer Medium.
- Q Yao and Y Catton [2016]. A designer fluid for aluminum phase change devices. Volume I - General Inorganic Aqueous Solution (IAS) Chemistry
- Q Yao and Y Catton [2016] A designer fluid for aluminum phase change devices. Volume II Aluminum Inorganic Aqueous Solutions (IAS) Chemistry and Experiments
- Q Yao and Y Catton [2016]. A designer fluid for aluminum phase change devices. Volume III Performance Enhancement in Copper Heat Pipes
- MJ Stubblebine et al. [2016] Theoretical and Experimental Investigation of the Effects and Limits of using Inorganic Aqueous Solutions to Resist NCG Generation in Aluminum Thermosiphons. PhD thesis in Mechanical Engineering. University of California, UCLA, Los Angeles.
<https://escholarship.org/uc/item/4nk859pk>
- SW Reilly, et al. [2011] “Use of Inorganic Aqueous Solutions for Passivation of Heat Transfer Devices,” Proceedings of the Tenth International Heat Pipe Symposium, Taipei, Taiwan, pp. 153–157.
- MJ Stubblebine et al. [2019] A New Method for Evaluating Heat Pipe Fluid Compatibility. Applied Thermal Engineering. 101: 796-803 DOI: 10.1016/J.Applthermaleng.2016.04.020
- M Kendig et al. [2003] Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings. Corrosion—Vol. 59, No. 5. DOI: [10.5006/1.3277570](https://doi.org/10.5006/1.3277570).
- MA Horban [2020] Caracterização Eletroquímica e Termo Óptica do Alumínio Negro Anodizado. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais do INPE.
- A Khiabani et al [2021]. Effect of heat treatment on surface characteristics and corrosion behavior of nickel plated AA2024 aluminum alloy. Surf. Topogr.: Metrol. Prop. 9 (2021) 035048. <https://doi.org/10.1088/2051-672X/ac19a0>.

