

ANODIZAÇÃO PROCESSADA POR CORRENTE CONTÍNUA E PULSADA DE UMA LIGA AL-SI 6,75% TRATADA TERMICAMENTE¹

Natal Nerímio Regone²
Célia Marina Alvarenga Freire³
Margarita Ballester³

Resumo

O objetivo deste trabalho foi encontrar um processo térmico para a liga Al-Si 6,75% que causasse a dispersão do elemento de liga (Si) visando superar as dificuldades na anodização da mesma. As amostras foram colocadas em um forno a 540°C durante 12 horas, e depois imersas em água em ebulição. Após o tratamento térmico, o óxido formado nas amostras foi retirado na lixa de 1200 mesh. A seguir, as amostras foram anodizadas durante 30 minutos, usando-se corrente pulsada e contínua em solução de 6% em volume de H₂SO₄ e 5% em massa de H₂C₂O₄ a 22°C. A espessura e uniformidade do filme de óxido formado foram observadas em secção transversal por microscopia ótica após embutimento da amostra. Sem o tratamento térmico na liga Al-Si o filme anódico processado por corrente contínua ou pulsada teve variação de espessura. Foi constatado que o tratamento térmico efetuado provoca a dispersão do Si na matriz metálica de Al, levando a formação de um filme anódico mais uniforme. A uniformidade do filme anódico é ainda maior quando a corrente pulsada é utilizada.

Palavras-chave: Anodização; Tratamento térmico; Ligas de Al-Si.

ANODIZING PROCESSED BY DIRECT AND PULSED CURRENT OF AI-SI ALLOY 6.5% HEAT TREATED

Abstract

The purpose of this work was to find a heat treatment process to Al-6.75% Si alloy that makes the dispersion of Si element in order to overcome the difficulties in the anodizing process. Samples were put in an oven at 540°C during 12 hours, and afterwards immersed in boiling water. After heat treatment, the thermally formed oxide was removed with sandpaper. The alloys were anodized during 30 minutes using pulsed and direct current in H₂SO₄ (6% volume) and H₂C₂O₄ (5% weight) solution at 22°C. The film thickness and uniformity of anodic oxide film were observed in cross section by optical microscopy. Without heat treatment of the Al-Si alloy, the anodic film formed by direct or pulsed current has non-uniform thickness. It was found that heat treatment leads to dispersion of silicon particles in Al matrix. And that the formed anodic film is more uniform film. The film uniformity is even better when pulsed current is used.

Key words: Anodizing; Heat treatment; Al-Si alloys.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro Metalúrgico. Professor Assistente Doutor. UNESP.

³ Engenheira Química. Professora Livre Docente. UNICAMP.

⁴ Física. Professora Livre Docente. UNICAMP.

1 INTRODUÇÃO

A anodização dura produz camadas de óxido mais espessas, aderentes, mais resistentes à corrosão, e à abrasão e apresentam a dureza mais elevada. O processo é geralmente utilizado no tratamento superficial das ligas de alumínio que contêm menos que 5% de cobre e menos que 7% de silício.⁽¹⁾

As camadas de óxido crescidas sobre alumínio podem através da anodização dura atingir espessuras entre 50 µm e 700 µm a partir de uma ampla variedade de eletrólitos, desde que, os efeitos das variáveis do processo sejam cuidadosamente selecionados.^(1,2) Estes valores são bem mais significativos em relação aos que são encontrados na anodização convencional, para um mesmo tempo de duração do processo.

Na anodização da liga Al-Cu surge uma irregularidade na espessura da camada de óxido das amostras. Esta variação de espessura decorre da presença da fase θ (CuAl_2) dispersa na matriz de Al-Cu. Para minimizar, mas não eliminar as contribuições da fase θ desenvolvidas durante a fundição da liga Al-Cu, as amostras são tratadas termicamente.^(3,4)

O aquecimento da liga Al-Cu na faixa de 500°C a 540 °C por um período de duas horas permite que se dissolva a fase θ . O resfriamento da liga em água à temperatura ambiente gera a formação da estrutura monofásica, inibindo a formação da estrutura intermediária CuAl_2 . Este processo cria uma liga mais dúctil e levemente mais dura, que permite ser trabalhada em condições a frio, ser forjada ou laminada.⁽⁵⁾

No processo de crescimento de filme anódico em uma liga Al-Si-Cu Fratila-Apachitei e outros cientistas verificaram a entrada de partículas de Si na camada de óxido, concomitante à formação de uma camada de óxido não uniforme.⁽⁶⁾

As ligas de Al-Si são aplicadas na indústria automobilística, mecânica, naval, e aeronáutica. Pelo alto crescimento da utilização das ligas Al-Si, o processo de oxidação eletrolítica a plasma foi usado para avaliar a formação de um revestimento em uma liga Al-Si 6,5-7,5% e mostrou que as partículas de silício podem oxidar e se misturar ao revestimento.⁽⁷⁾

No trabalho de Mehl foi verificado um tratamento térmico da liga Al-Si onde a liga AlSi ficava aquecida por 12 horas a 540°C e em seguida ficava a mesma era colocada em água em ebulição.⁽⁸⁾

Algumas das vantagens da anodização de ligas de alumínio realizada com retificadores de corrente pulsada, em relação aos retificadores que operam só com corrente contínua, são: economia de reagentes; baixo impacto ambiental; espessuras dentro do intervalo de 50 µm a 700 µm.⁽²⁾

A técnica de corrente pulsada tem por base a relação tempo *on* (t_{on}) e tempo *off* (t_{off}). O tempo *on* ocorre quando a corrente está ligada gerando o pulso de corrente; no tempo *off* a corrente do retificador está desligada fazendo com que o pulso de corrente vá a zero, conforme apresentado na Figura 1. Neste processo, define-se o ciclo de trabalho (CT) como a razão

$$CT = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad \text{equação (1)}$$

e a corrente média

$$i_m = i_{pico} * CT \quad \text{equação (2)}$$

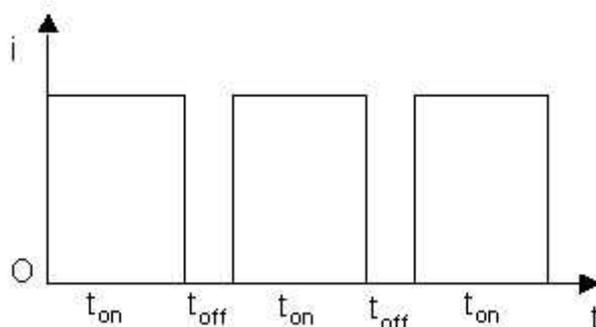


Figura 1. Variação da corrente com o tempo no processo por corrente pulsada.

O objetivo deste trabalho é determinar um tratamento térmico para a liga Al-Si para melhorar a formação de um filme óxido sobre o alumínio através do processo de anodização por corrente contínua e pulsada.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A liga de Al-Si foi fundida na forma de tarugos cilíndricos, e doada pela empresa Metalúrgica Santa Cecília localizada em Ponta Grossa-Paraná.

Para obter as amostras da liga Al-Si para anodização foram feitas as seguintes etapas: primeiro, o lingote fundido foi fresado em discos (com espessura de aproximadamente 5 mm); em seguida, estes discos foram cortados em uma serra de fita para obter as amostras.

Está ilustrada na Figura 2 a geometria das amostras da liga Al-Si que após a anodização foram usadas para análise de espessura.

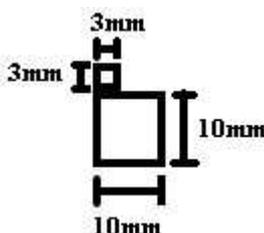


Figura 2. Dimensões das amostras da liga Al-Si usadas para análise de espessura.

Foi realizado o crescimento de uma camada de óxido sobre a liga Al-Si através do processo de anodização. Neste processo a amostra constitui o anodo de uma célula eletrolítica, e o crescimento do filme é feito aplicando-se uma tensão controlada entre a amostra e o contra eletrodo. Como fonte geradora de corrente elétrica empregou-se um retificador de corrente contínua/pulsada. Este retificador controla o tempo de anodização, o ciclo de trabalho, o tipo de corrente (contínua/pulsada), a frequência, e a tensão.

A reação de formação do óxido de alumínio é uma reação exotérmica. Para manter a temperatura do banho constante, este foi resfriado através da sua circulação em sistema contínuo utilizando-se mangueiras e uma bomba pneumática. Esta bomba retirava o ácido do tanque de anodização por uma mangueira de silicone e a mesma passava em um banho termostatizado. A circulação da solução eletrolítica através da bomba pneumática gera a homogeneização do eletrólito durante o processo de anodização.

O sistema de montagem com o tanque, a fonte de corrente, a bomba pneumática, e o banho termostatzado, estão ilustrados na Figura 3.

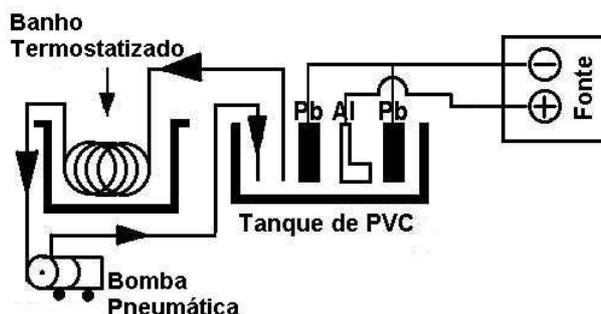


Figura 3. Equipamentos utilizados no processo de anodização.

A anodização preliminar das amostras de Al-Si revelou que no filme formado as partículas de silício presentes na liga causavam descontinuidades na camada anódica. Para melhorar a morfologia do filme procurou-se na literatura um tratamento térmico da liga que produzisse uma dispersão das partículas de silício. O tratamento térmico das amostras foi feito em um forno mufla sem atmosfera controlada. As amostras de Al-Si ficaram aquecidas durante 12 horas a 540°C, e depois foram colocadas em água a 100°C.

Após este tratamento térmico verificou-se a formação de óxido na superfície da amostra de Al-Si, que foi retirado ao lixar a liga Al-Si.

Após a anodização da liga as amostras foram embutidas e observadas em microscópio ótico para obter as medidas da espessura do filme anódico.

As imagens de microscopia ótica foram feitas através de um microscópio ótico (Banco Metalográfico) Modelo Neophot 32 marca ZEISS na Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP. O objetivo da microscopia ótica foi determinar a espessura do filme de óxido formado sobre o substrato de Al-Si. Foram realizadas dez medidas de espessura na seção transversal da camada anódica e extraído o valor médio.

Para a caracterização de espessura as amostras foram embutidas a frio em resina poliéster. Após o embutimento, as amostras passaram pelo lixamento. No processo de lixamento as amostras embutidas passaram pelas lixas (180, 220, 320, 400, 600, 800 e 1200) de carbeto de silício. Em seguida as amostras (embutidas) foram polidas em um pano especial com uma pasta de diamante de 6µm, e 1µm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estudo inicial do processo de anodização da liga Al-Si constatou-se a formação de um filme de óxido não uniforme ao longo do substrato.

3.1 Análise por Microscopia Ótica das Amostras de Al-Si (Sem Tratamento Térmico) Anodizadas

Durante a análise da espessura do filme por microscopia ótica notou-se a presença de ilhas e falhas ao longo do filme. Estas falhas possivelmente estavam ocorrendo devido à presença das partículas de Si. O silício impede a formação uniforme do filme sobre o substrato. Assim, para diminuir o efeito das partículas de Si foi realizado o tratamento térmico nas amostras de Al-Si.

Pode-se verificar a influência do Si no crescimento do filme observando-se a Figura 4.

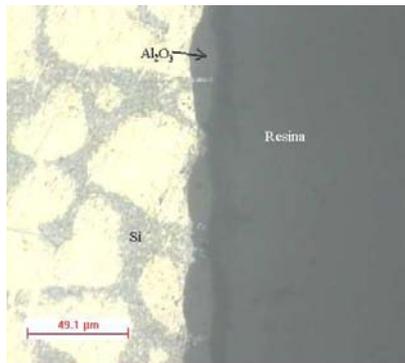


Figura 4. Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Si (sem tratamento térmico) anodizada

3.2 Análise por Microscopia Ótica das Amostras (Tratada Termicamente) Anodizadas

As amostras S12 e S13 foram aquecidas a 540°C durante 12 horas e depois resfriadas em água em ebulição. Através do microscópio ótico nota-se que a estrutura da matriz Al-Si foi alterada gerando uma melhora no crescimento do filme. A Figura 5 a seguir apresenta a amostra S13 com o filme de óxido mais uniforme.

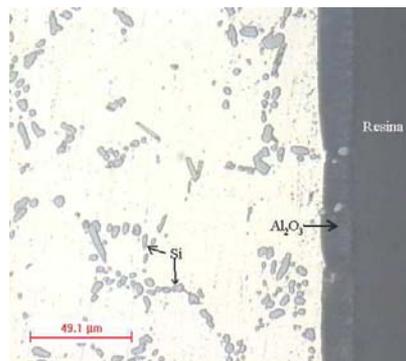


Figura 5. Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Si tratada termicamente e posteriormente anodizada

3.3 Análise do Processo de Anodização

3.3.1 Amostras sem tratamento térmico

Na análise da medida de espessura serão relatados, inicialmente, os resultados obtidos para as amostras não tratadas termicamente e em seguida, para as amostras com tratamento térmico. Foi verificado o efeito da variação das condições de anodização em solução 8% em volume de H_2SO_4 e 5% em massa de $H_2C_2O_4$.

- *Avaliação da influência das condições de anodização*

As condições do processo de anodização estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Condições de anodização da liga Al-Si e espessura do filme de óxido

Amostra	CT (%)	Tensão (V)	Temp (°C)	Freq (Hz)	Tempo Anod (min)	Rendimento Médio (μm/min)	Esp (μm)
S5	80	22	20	200	30	0,85	17 a 24
S9	100	22	20	-	30	0,87	22 a 30

Onde, CT=ciclo de trabalho

O rendimento médio de crescimento do filme foi calculado pela espessura média do revestimento dividida pelo tempo de anodização. No caso da anodização feita pela corrente pulsada o tempo considerado foi de 24 minutos pelo fato da corrente ficar ligada 80% de 30 minutos.

Nesta solução eletrolítica o processo realizado pela corrente contínua apresentou maior espessura. Entretanto, considerando o tempo em que a corrente ficou ligada na anodização, as amostras S5(CP) e S9(CC) mostraram praticamente a mesma taxa de crescimento de filme. A amostra anodizada por corrente pulsada (S5) teve um bom rendimento e menor custo pelo menor tempo em que a corrente esteve ligada.

3.3.2 Amostras com tratamento térmico

- *Avaliação da influência da composição do eletrólito*

Após ser verificado que as partículas de Si influíam no crescimento de um filme uniforme, realizou-se o tratamento térmico nas amostras de Al-Si. Neste processo metalúrgico as amostras foram colocadas em um forno a 540°C durante 12 horas, e depois foram imersas em água a 100°C.

Foi utilizada uma menor concentração de ácido sulfúrico para que houvesse menor efeito de dissolução do filme. As variáveis do processo de anodização feito em solução 6% em volume de H₂SO₄ e 5% em massa de H₂C₂O₄ estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições de anodização da liga Al-Si tratada termicamente e espessura do filme de óxido

Amostra	CT (%)	Tensão (V)	Temp (°C)	Freq (Hz)	Tempo Anod (min)	Rendimento Médio (μm/min)	Esp (μm)
S13	80	22	20	600	30	0,48	12 a 17
S12	100	23	20	-	30	0,52	12 a 19

A amostra processada pela corrente pulsada (S13) mostrou menor variação na espessura, em relação à amostra processada pela corrente contínua (S12).

O processo de tratamento térmico proporciona a formação de um filme de óxido mais uniforme ao longo do substrato tanto para o filme feito em CC e CP.

4 CONCLUSÃO

Verificou-se que é necessário a realização de um tratamento térmico na liga de Al-Si para se obter, após sua anodização, um filme de óxido uniforme. O tratamento térmico adotado ocasiona uma dispersão das partículas de Si no caso da liga Al-Si.

A frequência de 200 Hz utilizada na anodização por corrente pulsada produz uma diferença maior no resultado de espessura do filme obtido, mostrando-se mais vantajosa por apresentar um filme mais espesso.

Agradecimentos

À Fundunesp pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 STEVENSON, M.F.J. Anodizing. In: COTELL, C.M., SPRAGUE, J.A., SMIDT, F.A.J. *Surface Engineering*. United States of America: ASM International Handbook Committee, 9^a ed, v. 5, p. 482-493, 1994.
- 2 NARASIMHAN, V. L., VINCENT, S., KANAGARAJ, D. The influence of superimposing varying ratios of pulse current over direct current on hard anodizing of aluminium. *International Symposium on Industrial Metal Finishing*, Karaikudi, India, 1-5 Fevereiro, 159-161, 1989.
- 3 PAEZ, M.A., BUSTOS O, THOMPSON G.E., SKELDON P., SHIMIZU K., WOOD G.C. Porous anodic film formation on an Al-3,5 wt %Cu alloy. *Journal of the electrochemical Society*, v.147, n.3, p.1015-1020, mar 2000.
- 4 REGONE, N.N., FREIRE, C.M.A., BALLESTER, M. *Anais I Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico*. 25 a 27 de junho de 2003. Indaiatuba /SP. Efeito do tratamento térmico da liga de Al-Cu sobre o processo de anodização. p. 449-460.
- 5 COUTINHO, T.A.. *Análise e Prática – Metalografia de Não Ferrosos*. Edgard Blucher Ltda p. 83, 1980.
- 6 FRATILA-APACHITEI, L.E., DUSZCZYK, J., KATGERMAN, L. Voltage transients and morphology of AlSi(Cu) anodic oxide layers formed in H₂SO₄ at low temperature. *Surface and Coatings Technology*, v. 157, n. 1, p. 80-94, 2002.
- 7 WANG, L., NIE, X., Silicon effects on formation of EPO oxide coatings on aluminum alloys, *Thin Solid Films*, v. 494, p. 211 – 218, 2006.
- 8 MEHL, R.F. *Metals Handbook - Atlas of Microstructures of Industrial Alloys*. 8^a ed. Ohio: American Society for Metals, v. 7, p. 258, 1972.