

Tema: Engenharia de superfície

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO E COLORIMENTO ELETROLÍTICO EM UMA LIGA DE ALUMÍNIO*

Natal Nerímio Regone¹

Resumo

Pelo processo de anodização forma-se uma camada de óxido sobre o substrato de alumínio através de um processo eletrolítico. Após a anodização do alumínio, pode-se colori-lo para obter um bom acabamento externo, aliado a maior durabilidade. O objetivo deste trabalho foi determinar as condições de anodização e colorimento por corrente contínua e pulsada no alumínio, e avaliar as vantagens da anodização e colorimento em função das propriedades do filme. A camada de óxido de alumínio e o revestimento colorido foram caracterizados por potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, e por espectroscopia de impedância eletroquímica. Pela solução utilizada na eletrodeposição obteve-se uma cor marrom sobre a camada anódica. As medidas eletroquímicas mostraram que a anodização e o colorimento processados por corrente pulsada tiveram melhores resultados de resistência a corrosão.

Palavras-chave: Anodização; Alumínio; Corrente pulsada; Colorimento eletrolítico.

EVALUATION OF ANODIZATION AND ELECTROLYTIC COLORING OF AN ALUMINUM ALLOY

Abstract

An oxide layer is formed electrolytically on the aluminum substrate through the anodization process. After anodizing the aluminum it can be colored for high-quality exterior finish and greater durability. In this project the objective is to determine the conditions of coloring and anodized aluminum by continuous and pulsed current, and evaluate the advantages of color anodization according to the properties of the film. The aluminum oxide layer and the colored coating were characterized by open circuit potential, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy. The electroplating solution used produced a brown color on the anodic film. The electrochemical measurements showed that the anodizing and coloring processed by pulsed current had better corrosion resistance results.

Keywords: Anodizing; Aluminum; Pulsed current; Electrolytic coloring.

¹ Engenharia Metalúrgica, Doutor, Professor Assistente Doutor, Unesp, Campus de São João da Boa Vista, São João da Boa Vista, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho realizou-se a anodização das chapas de Al aplicando-se a corrente contínua e a pulsada, realizou-se o colorimento das amostras por corrente eletrolítica. As amostras foram caracterizadas por medidas eletroquímicas em solução salina.

Os objetivos deste trabalho foram anodizar o alumínio e colori-lo pelo processo eletrolítico, avaliar o comportamento eletroquímico do filme em solução salina e verificar sua resistência a corrosão.

A demanda do alumínio anodizado tem aumentado, principalmente pelo seu crescente emprego desde produtos domésticos até em aplicações espaciais, [11].

O emprego de retificadores que operam com pulso de corrente no processo de anodização permite que se eleve a taxa de formação do filme de óxido, pois é possível aplicar valores de densidade de corrente mais elevados sem que haja o perigo de queima ou outros efeitos negativos ao revestimento, [9,10].

Com a utilização de um osciloscópio constata-se a formação do tipo de onda em um processo. Em processo de dissolução de elemento metálico durante uma deposição pulsada consegue-se monitorar a pulso da corrente aplicada, [3].

Um colorimento realizado por corrente eletrolítica apresenta uma camada mais aderente, e maior durabilidade sobre uma camada anodizada, onde podem-se obter vários tipos de cores, [5].

Os filmes anódicos de óxido de alumínio que foram coloridos eletroliticamente foram caracterizados pelas técnicas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, e polarização potenciodinâmica. Estas técnicas apresentam grande eficácia em virtude de sua rapidez de medida, e por não ser necessária a preparação das amostras. Com estas medidas pode-se obter uma avaliação superficial das camadas de óxido de alumínio, podendo-se calcular a taxa de corrosão, resistência a corrosão, e características eletroquímicas específicas do filme de óxido, [4,5,7,8].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de alumínio constituíram-se de chapas de Al puro 1200 no tamanho 30mmX30mmX0,3mm. A composição química da chapa de Al está apresentada na Tabela seguir.

Tabela 1. Composição química da Chapa de Al 1200

elemento	% Si	% Cu	% Mn	% Zn	% Ti	% Al
	1,00	0,05	0,05	0,10	0,05	98,75

Antes do processo de anodização as amostras foram decapadas em solução 2,5 M de NaOH durante 3 minutos, depois colocou-se as amostras em solução neutralizante 0,19 M de H₂SO₄ durante 1 minuto. Por último as amostras foram colocadas na solução de anodização, para em seguida ser realizado o processo de deposição (colorimento) eletrolítica. Todas estas etapas foram seguidas de enxágue em água de-ionizada. Os processos de anodização e de deposição foram feitos com agitação magnética. A solução anodização constitui-se de 3,83 M de H₂SO₄. A solução de deposição foi composta de 0,11 M de NiSO₄ e 0,48 M de H₃BO₃ com pH=5,00. Em todas as soluções foi usada água de-ionizada. Na etapa de anodização os contra eletrodos usados foram duas placas de alumínio de tamanho

40mmX150mm, na etapa de deposição do níquel os contra eletrodos utilizados foram duas placas de níquel no tamanho de 50mmX150mm.

No processo de anodização utilizou-se um retificador pulsante de onda quadrada modelo GI21P-10/30 que produz a corrente contínua e pulsada, um multímetro modelo ET-2615A (que permitiu a leitura da corrente aplicada na formação da camada anódica através da conexão com um computador), e as células de anodização e de eletrodeposição colorida. Um osciloscópio digital modelo MO2061 foi utilizado para constatar a formação da onda quadrada no processo de anodização por corrente pulsada.

Primeiro foi feita a análise de potencial de circuito aberto (PCA), em seguida as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), e finalizaram os testes com o ensaio de polarização potenciodinâmica. Utilizou-se um eletrodo de referência de calomelano saturado e um contra eletrodo de platina. Uma amplitude de sinal de 15 mV foi aplicada pelo potenciostato modelo PAR-273A e pelo analisador de frequência Solartron. As medidas foram feitas na faixa de frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz. Nos testes de polarização potenciodinâmica aplicou-se uma velocidade de varredura de 5 mV/s. A solução de análise das medidas eletroquímicas foi NaCl 0,51M.

Na tabela 2 estão descritas as condições experimentais aplicadas no processo de anodização e eletrodeposição.

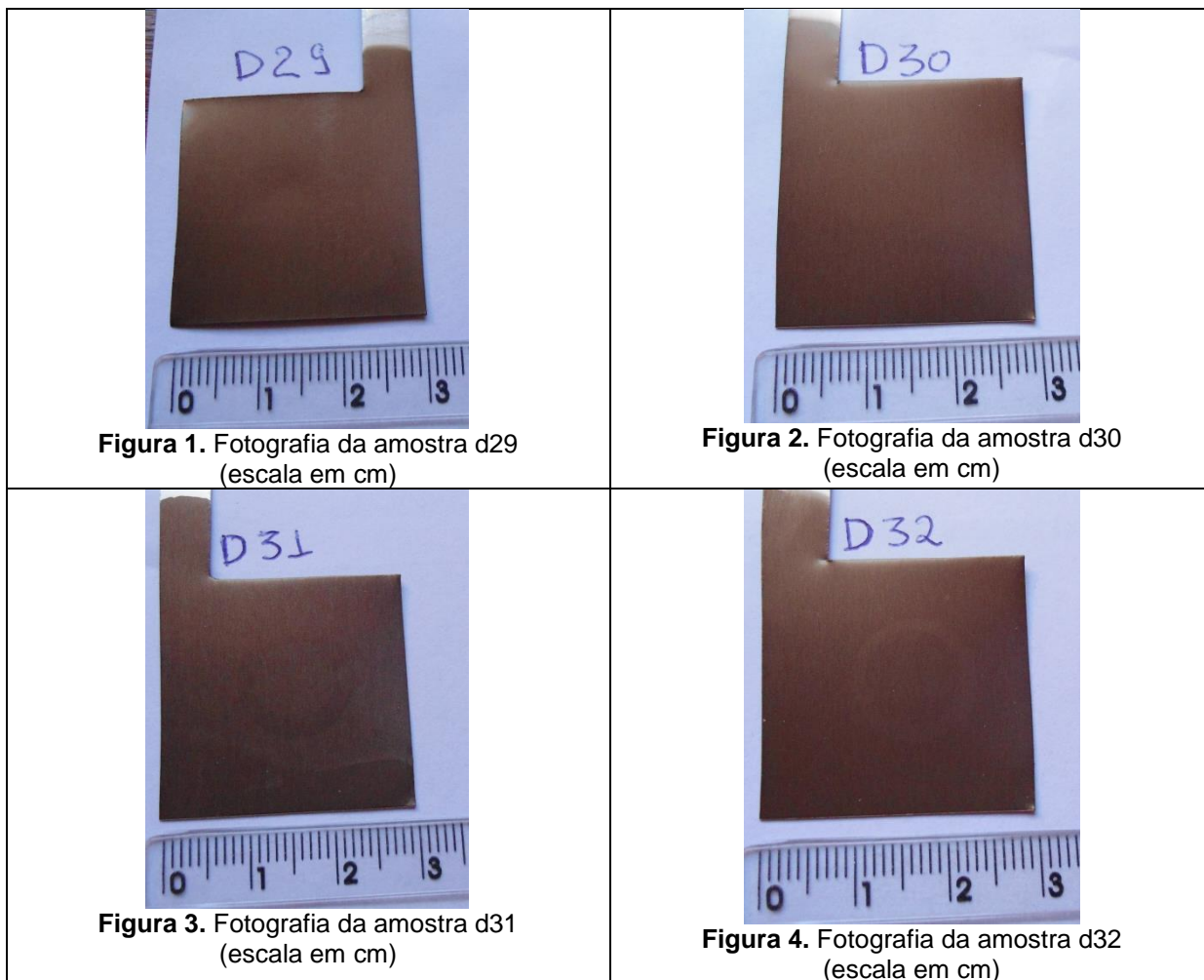
Tabela 2. Condições experimentais aplicadas na anodização e deposição na chapa de Al

Amostra	Processo	Frequência (Hz)	Ciclo trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
D29	anod	-	100	15	15	25
	dep	30	70	12	1	17
D30	anod	30	70	15	15	25
	dep	-	100	14	1	19
D31	anod	30	90	15	15	24
	dep	-	100	14	1	19
D32	anod	-	100	15	15	25
	dep	30	60	12	1	19

Sendo anod=anodização, e dep=deposição

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cor obtida no processo de eletrodeposição de níquel sobre a camada anódica foi a marrom. As figuras a seguir apresentam as imagens das amostras após os ensaios eletroquímicos.



Na figura 5 descreve-se a corrente obtida no processo de anodização.

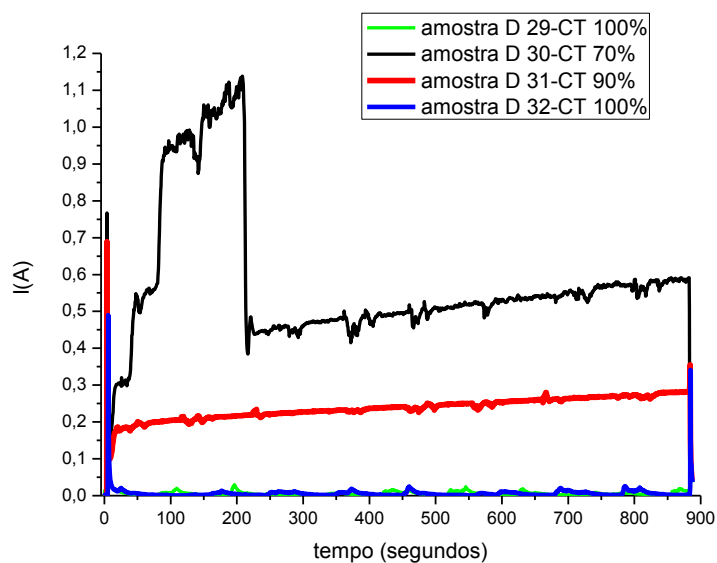


Figura 5. Corrente em função do tempo obtida no processo de anodização

Onde CT=ciclo de trabalho.

De acordo com a figura 5, nas anodizações realizadas com ciclo de trabalho de 100% (em corrente contínua) obtém-se baixos valores de corrente durante o processo. Para os processos realizados com corrente pulsada observa-se valores mais altos de corrente. O ciclo de trabalho de 70% apresenta a maior taxa de corrente na anodização.

Na figura 6 estão apresentadas as correntes de onda quadrada obtidas no osciloscópio. Pelo gráfico observa-se que o ciclo de trabalho de 70% tem pico de corrente mais alto em relação ao ciclo de 90%. O ciclo de 70% está mais estreito pelo fato de ter maior tempo desligado no processo.

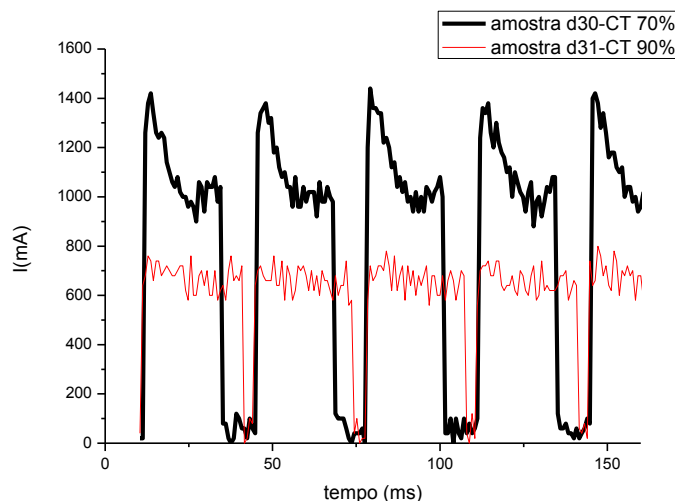


Figura 6. Curvas da Corrente pulsada do processo de anodização

Na figura 7 estão as correntes de deposição obtidas no processo de colorimento eletrolítico sobre a chapa de alumínio anodizado.

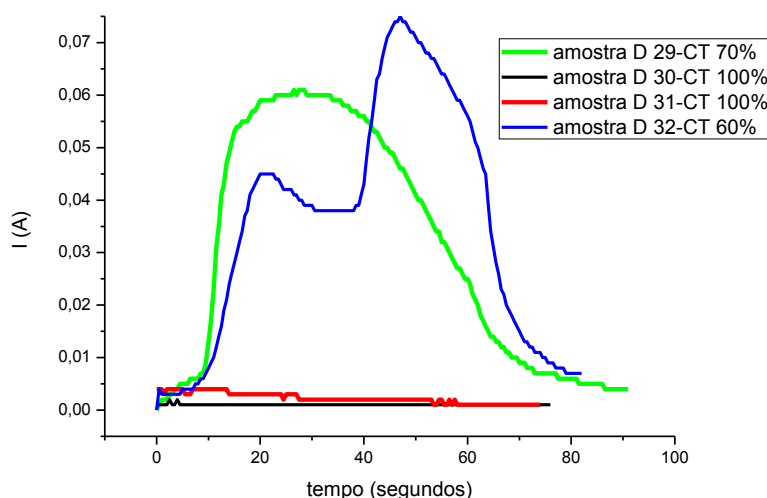


Figura 7. Curvas de corrente do processo de eletrodeposição

Segundo a figura 7, a eletrodeposição realizada com corrente contínua mostra que a corrente máxima neste processo é bem baixa quando é comparada a um processo

realizado por corrente pulsada. Com os ciclos de trabalho de 60 e de 70% conseguem-se valores mais altos de corrente de eletrodeposição no processo.

3.1 Medidas Eletroquímicas

3.1.1 Potencial de circuito aberto

A figura 8 apresenta o potencial de circuito aberto das amostras anodizadas e coloridas. Pelo gráfico do potencial de circuito aberto nota-se que entre as amostras anodizadas com corrente contínua, a amostra colorida com corrente pulsada de 60% apresenta melhor resultado de potencial em relação à amostra colorida com ciclo de trabalho de 70%. No processo de anodização por corrente pulsada e colorimento por corrente contínua tem-se potencial mais nobre para a amostra d30 que foi anodizada com ciclo de trabalho de 70% e colorida por corrente contínua.

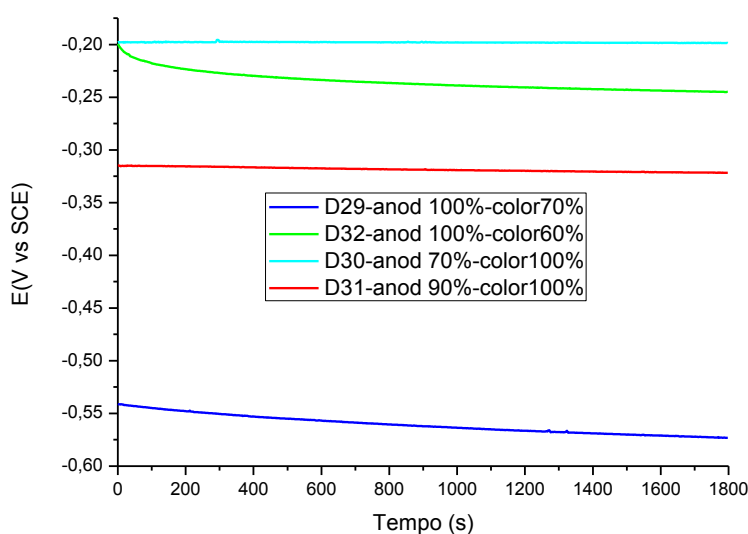


Figura 8. Gráfico de potencial de circuito aberto em função do tempo

Sendo anod=anodização, e color=colorimento.

3.1.2 Polarização potenciodinâmica

A figura 9 apresenta as curvas de polarização das amostras anodizadas e coloridas. As amostras que têm o potencial de corrosão mais nobre foram as anodizadas por corrente contínua e coloridas pela corrente pulsada. Nota-se que o ciclo de trabalho de 70% no colorimento proporcionou o potencial de corrosão mais nobre. Para as amostras que foram anodizadas por corrente pulsada e coloridas em corrente contínua constata-se potencial mais corrosivo.

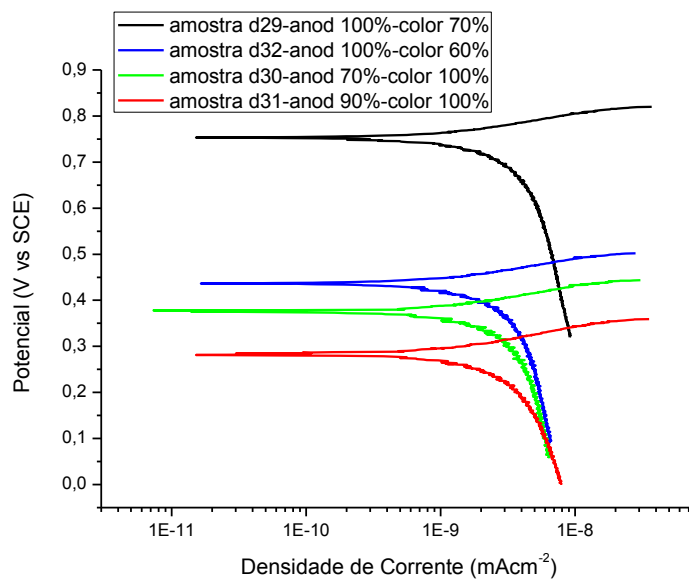


Figura 9. Gráfico de polarização potenciodinâmica em função da densidade de corrente

3.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As curvas de Bode obtidas no ensaio de impedância são apresentadas nas figuras a seguir.

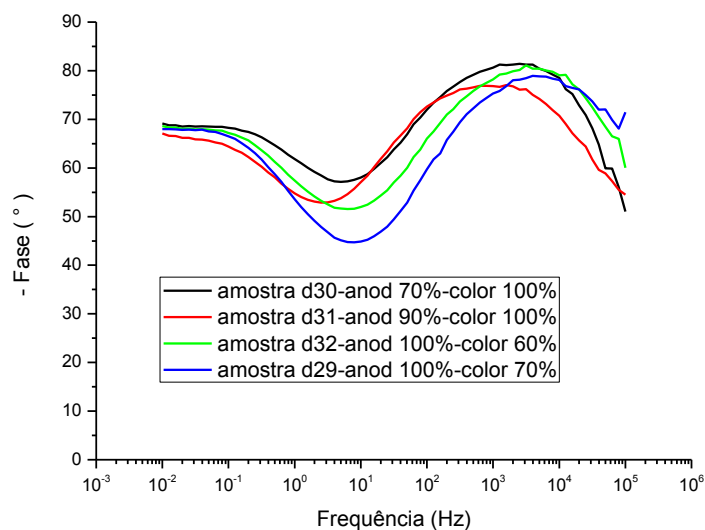


Figura 10. Gráfico do ângulo de fase em função da frequência

Pela figura 10 há dois elementos de fase constante em baixas e altas frequências. Em baixas frequências tem-se associado um processo de corrosão que acontece no substrato metálico. Para altas frequências, os defeitos do revestimento eletrolítico sobre a superfície porosa podem estar associados aos altos ângulos de fase, [2]. Em altas frequências há um elemento de fase constante associado à camada colorida, em baixas frequências há 2 elementos constantes de fase associados às camadas porosa e barreira. Segundo Arenas, para filmes anódicos selados, em altas e médias frequências tem-se resultados referentes à camada porosa; em baixas frequências obtêm-se propriedades da camada barreira do filme anódico, [1].

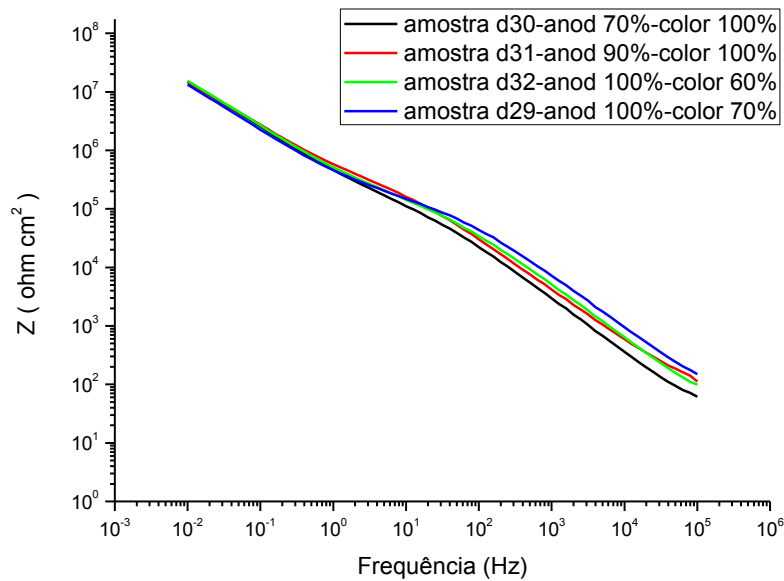


Figura 11: Gráfico do Módulo de Impedância em função da frequência

Em altas frequências, no gráfico do módulo de impedância nota-se uma variação entre as inclinações das curvas das amostras, alterando os valores de elemento de fase constante. Em baixas frequências não ocorre considerável variação das inclinações das curvas.

Na figura 12 descreve-se o circuito equivalente utilizado na análise do Programa Zview. R1 refere-se à resistência da solução, CPE1 refere-se ao elemento de fase constante da camada colorida, R2 refere-se à resistência da camada porosa, CPE2 refere-se ao elemento de fase constante da camada porosa, R3 refere-se à resistência da camada barreira, CPE4 refere-se ao elemento de fase constante da camada barreira.

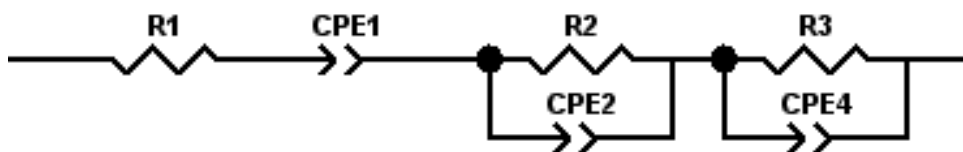


Figura 12: Circuito equivalente proposto para o alumínio anodizado e colorido

Os valores de capacitância referentes ao elemento de fase constante foram calculados de acordo com a equação de Hsu e Mansfeld, [6]. No cálculo da capacitância a partir do elemento de fase constante utilizou-se a equação $C=Y_0(\omega''_{max})^{n-1}$, sendo C a capacitância, Y_0 o elemento de fase constante, ω''_{max} a frequência onde impedância imaginária tem seu valor máximo, n é o dado obtido do ajuste do elemento de fase constante.

Na tabela 3 descrevem-se os valores do circuito equivalente do revestimento do alumínio.

Tabela 3. Valores dos parâmetros ajustados do circuito equivalente do alumínio anodizado e colorido

Amostra	$R_{\text{solução}}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{colorida} (F cm^{-2})	R_{porosa} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{porosa} (F cm^{-2})	R_{barreira} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{barreira} (F cm^{-2})
D32-a100% -c60%	25	$1,48 \times 10^{-6}$	$1,06 \times 10^5$	$3,57 \times 10^{-7}$	$3,08 \times 10^4$	$9,75 \times 10^{-8}$
D29-a100% -c70%	25	$1,82 \times 10^{-6}$	$9,92 \times 10^4$	$4,68 \times 10^{-7}$	$4,20 \times 10^4$	$1,20 \times 10^{-7}$
D30-a70% -c100%	25	$1,44 \times 10^{-6}$	$8,96 \times 10^4$	$4,52 \times 10^{-7}$	$2,40 \times 10^4$	$1,17 \times 10^{-7}$
D31-a90% -c100%	40	$1,66 \times 10^{-6}$	$1,33 \times 10^5$	$3,37 \times 10^{-7}$	$3,70 \times 10^4$	$1,22 \times 10^{-7}$

Sendo a=anodização; c=colorimento

Em altas frequências, na curva de Bode o ângulo de fase aproxima-se de -90° indicando um comportamento capacitivo, [12]. O comportamento mais capacitivo da camada colorida é confirmado pelas amostras d32 e d30, de acordo com a figura 13, onde o ângulo máximo de fase se aproxima de -80° .

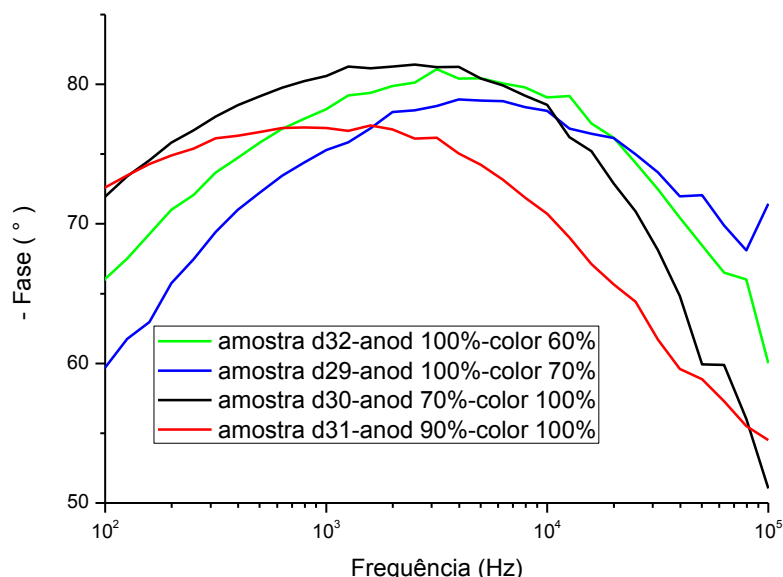


Figura 13: Curva mais ampliada do ângulo de fase

A amostra d32 que apresenta menor valor de capacitância (de C_{barreira}) terá maior espessura da camada barreira segundo o cálculo de um capacitor ideal. Este fato é explicado pelo processo de anodização em corrente contínua da amostra d32 que mostra maior corrente nos instantes iniciais, segundo a figura 14. Pois, a camada barreira é formada nos instantes iniciais do processo de anodização.

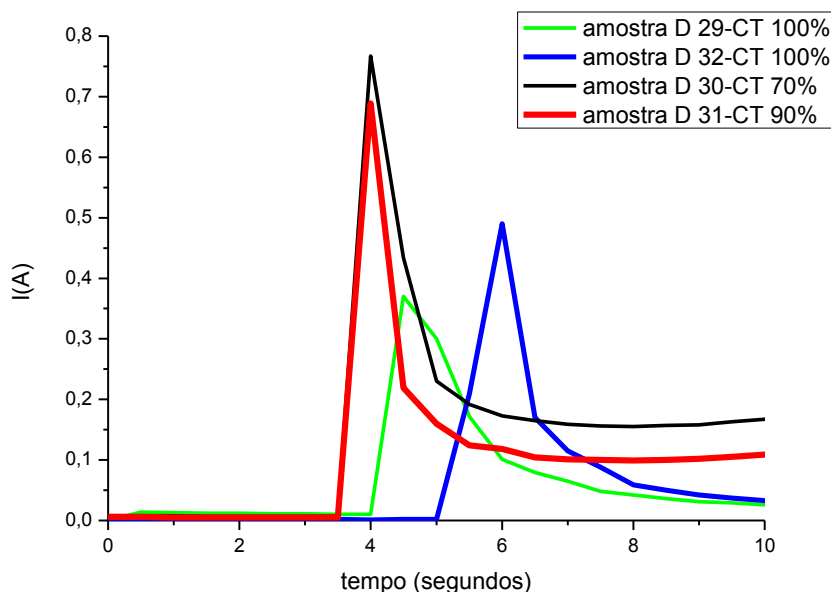


Figura 14: Amplificação da corrente de anodização em função do tempo de processo em 10s.

A amostra (D31) anodizada por corrente pulsada com ciclo de trabalho de 90% apresenta melhores propriedades. A capacitância da amostra d31 (C_{porosa}) apresenta menor valor, o que indica uma camada porosa de maior espessura. As resistências da camada porosa e barreira desta amostra mostram maior valor em relação às resistências da amostra anodizada com ciclo de trabalho de 70%. A resistência da camada barreira usualmente apresenta valores maiores que $10^7 \Omega\text{cm}^2$, contudo devido ao processo de resistência a transferência de carga tem-se valores menores em virtude das imperfeições na interface, [1].

4 CONCLUSÃO

Pelo sal composto de sulfato de níquel e ácido bórico pode-se obter um filme de cor marrom sobre o alumínio anodizado. As medidas pelo osciloscópio possibilitaram constatar que a corrente máxima obtida no processo de anodização pela corrente pulsada de ciclo de trabalho de 70% é maior em relação ao ciclo de trabalho de 90%. As eletrodeposições feitas em corrente pulsada geraram maior corrente de processo. Os resultados de potencial de circuito aberto mostraram que o ciclo de trabalho de 70% para a anodização teve melhor valor. As medidas de polarização potenciodinâmica mostraram que nas amostras em que a anodização foi feita em corrente contínua com a eletrodeposição pulsada em ciclo de trabalho de 70% teve potencial de corrosão mais nobre. Pelos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica, a anodização processada por corrente pulsada apresentou melhores resultados para a camada porosa.

Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro ao Projeto 2010/11492-3.

REFERÊNCIAS

- 1 Arenas MA, Conde A, de Damborenea JJ. Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodizing layers on 2024 aluminium alloy, *Electrochimica Acta*, 2010; 55: 8704-8708.
- 2 Conde A, de Damborenea JJ. Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings, *Corrosion Science*, 2002; 44: 1555-1567.
- 3 Dulal SMSI, Charles EA, Roy S. Characterisation of Co–Ni(Cu)/Cu multilayers deposited from a citrate electrolyte in a flow channel cell, *Electrochimica Acta*, 2004; 49: 2041–2049.
- 4 Gonzalez JA, Lopez V, Bautista A, Otero E, Novoa XR. Characterization of porous aluminum oxide films from a.c. impedance measurements, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999; 29: 229-238.
- 5 Hakimizad A, Raessi K, Ashrafizadeh F. Characterization of aluminum anodized layers modified in sulfuric and phosphoric acid baths and their effect on conventional electrolytic coloring, *Surface & Coatings Technology*, 2012; 206: 2438-2445.
- 6 Hsu CH, Mansfeld F. Technical note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance, *Corrosion*, 2001; 57(9): 747-748.
- 7 Huang HH, Wu CP, Sun YS, Lee TH. Improvements in the corrosion resistance and biocompatibility of biomedical Ti-6Al-7Nb alloy using an electrochemical anodization treatment, *Thin Solid Films*, 2013; 528: 157-162.
- 8 Indira K, Kamachi Mudali U, Rajendran N. Corrosion behavior of electrochemically assembled nanoporous titania for biomedical applications, *Ceramics International*, 2013; 39: 959-967.
- 9 Narasimhan VL, 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.
- 10 Regone NN, Freire CMA, Ballester M. Al-based anodic oxide films structure observation using field emission gun scanning electron microscopy; *Journal of materials processing technology*, 2006; 172: 146-151.
- 11 Thompson GE, Habazaki H, Shimizu K, Sakairi M, Skeldon P, Zhou X, et al. Anodizing of aluminium alloys. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 1999; 71(3): 228-238.
- 12 Walter GW. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corrosion Science*, 1986; 26(9): 681-703.