
Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Anodização e Colorimento de uma liga de alumínio puro

Natal Nerímio Regone^a

Abstract

The anodizing process has many advantages, such as, an oxide layer of adherent, and compact on the aluminum substrate. Other advantages are its resistance to corrosion and wear. Colored anodized aluminum can be applied in construction and architectural projects. The objective of this research was to anodize aluminum alloy, to color anodic film and to evaluate the micro hardness of aluminum oxide. It was used an alloy of pure aluminum, where the alloy was anodized in acidic solution. The coloring of the oxide film was done by the electrolytic process. The results showed a light brown over anodized aluminum. Vickers hardness was evaluated on cross section of aluminum oxide. The hardness of the oxide film had a higher value than metallic substrate of aluminum. The thickness of the anodic film was proportional to current density, acid concentration of anodizing electrolyte, tension and the temperature of electrolyte.

Keywords: anodizing, coloring, hardness.

Resumo

O processo de anodização apresenta muitas vantagens por formar uma camada de óxido de alumínio aderente, e compacta sobre o substrato de alumínio. Outras vantagens são sua resistência a corrosão e ao desgaste. Ao colorir um alumínio anodizado, o mesmo pode ser aplicado na construção civil e em projetos arquitetônicos. O objetivo da presente pesquisa foi anodizar uma liga de alumínio, colorir a camada anódica e avaliar a microdureza do óxido de alumínio. Utilizou-se uma liga de alumínio puro, onde esta liga foi anodizada em solução ácida. O colorimento do filme de óxido foi feito por processo eletrolítico. Os resultados mostraram uma coloração marrom clara sob o alumínio anodizado. Pode-se avaliar a dureza Vickers da camada anódica na seção transversal do filme de óxido de alumínio. A dureza do filme de óxido colorido apresentou maior valor em relação ao substrato metálico de alumínio. A espessura da camada anódica foi proporcional à densidade de corrente aplicada, à concentração ácida da solução eletrolítica de anodização, à tensão aplicada, e à temperatura do eletrólito.

Palavras-chave: anodização, colorimento, dureza.

^a PHD, UNESP/Campus Experimental de Itapeva – Professor Assistente Doutor

Introdução

A anodização tem como reação fundamental a conversão do alumínio em óxido de alumínio, (1, 2, 3, 4). Pelas aplicações decorativas, e sua proteção, cada vez mais trabalhos têm aparecido na literatura, (5, 6, 7, 8, 9). Dependendo da composição da liga, os revestimentos anódicos podem ser produzidos coloridos, (10).

No trabalho de De Graeve (11) foi desenvolvido um modelamento ótico de cor para o alumínio anodizado. Analisou-se a interação entre a microestrutura do filme de óxido e as cores obtidas. Pelo modelamento pode-se associar a microestrutura com a cor final.

Um dos estudos na pesquisa de Foshi (12) foi sobre a perda de massa do alumínio anodizado, que simulasse o ambiente espacial para utilização em satélites. Foram analisadas amostras com e sem tratamento térmico a 120°C. Entre as amostras não tratadas termicamente durante o teste de alto vácuo, as que mostraram menor perda de massa foram as anodizadas com coloração marrom e a anodizadas com coloração preta. Para amostras que foram tratadas termicamente, a que teve uma das menores perdas de massa total foi a amostra anodizada de coloração marrom.

Zamora e outros pesquisadores (13) verificaram as características de um filme de óxido com níquel depositado. Os resultados mostraram que o diâmetro de poro e a espessura da camada barreira foram dependentes da tensão de anodização. As espessuras da camada porosa e barreira foram proporcionais ao tempo e a densidade de corrente aplicadas, enquanto o diâmetro de poro aumentou com o tempo. O mais alto teor de níquel foi encontrado no filme processado em ácido fosfórico que teve porosidade de 37%, o mais baixo teor de níquel foi encontrado no filme produzido em solução de ácido sulfúrico de porosidade de 4%.

Zemanová e seu grupo (14) pesquisaram sobre o processo de colorimento pulsado eletroliticamente em alumínio anodizado. Os eletrólitos com aditivos mostraram melhor pigmentação em frequência de 50Hz. As amostras coloridas em eletrólitos sem aditivos alcançaram as melhores cores quando a frequência de 30 Hz foi usada.

Arurault (15) pesquisou sobre o comportamento elétrico e propriedades de um filme de óxido colorido por eletrodeposição de níquel. No processo de deposição de níquel, se a tensão do processo for menor que a tensão inicial o revestimento atuará como um capacitor. Quando a tensão do processo for maior que a tensão inicial o comportamento do sinal de onda na região anódica mostrou que a tensão e a densidade de corrente têm uma diferença de fase.

^a PHD, UNESP/Campus Experimental de Itapeva – Professor Assistente Doutor

Metodologia

Neste pesquisa verificou-se o efeito de um ácido mais concentrado em um processo de anodização, e a dureza da camada anódica obtida. A montagem do sistema está apresentada na figura 1 a seguir.



Figura 1 - Montagem do sistema de anodização

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 das células de anodização e de eletrodeposição colorida.

As amostras de alumínio constituíram-se de chapas de Al puro 1100 no tamanho 3 cm x 3 cm x 1 cm. Antes do processo de anodização as amostras foram decapadas em solução (25 g de NaOH em 250ml de água de-ionizada) durante 3 minutos, depois colocou-se as amostras em solução neutralizante (1 ml de H₂SO₄ em 100 ml de água de-ionizada) 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 exágue em água de-ionizada. Os processos de anodização e de deposição foram feitos com agitação magnética. A solução anodização constitui-se de 200 ml de H₂SO₄ em 1 litro de água de-ionizada. A solução de deposição foi composta de NiSO₄ 30g/L e H₃BO₃ 30 g/L com pH=4,06. Na etapa de anodização os contra eletrodos usados foram duas placas de alumínio de tamanho 4 cm x 15 cm, na etapa de deposição do níquel os contra eletrodos utilizados foram duas placas de chumbo no tamanho de 5 cm x 15 cm.

Para análise de espessura e de microdureza do alumínio anodizado e colorido as amostras foram embutidas em resina a frio, depois foram desenformadas, desgastadas nas

^a PHD, UNESP/Campus Experimental de Itapeva – Professor Assistente Doutor

lixas 400, 600, 800, 1200 e polidas em pasta diamante de 6, 1 e 0,25 μm . Após o polimento as amostras foram analisadas na seção transversal. As medidas de espessura e da microdureza foram realizadas no microdurômetro modelo HMV-2T. No ensaio de dureza foi aplicada uma carga de 25 gramas, onde foram feitas cinco medidas em cada amostra e extraiu-se o médio de dureza. As condições experimentais de anodização e colorimento estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 – Condições experimentais aplicadas na anodização e deposição na chapa de Al

amostra		Frequência (Hz)	Ciclo trabalho (%)	tensão (V)	tempo (min)	temperatura (°C)
D2	anod	-	100	15	20	24
	dep	-	100	15	10	21
D5	anod	600	90	15	20	30
	dep	-	90	15	10	23
D3	anod	600	80	15	20	30
	dep	-	80	15	10	22
D4	anod	600	60	15	20	29
	dep	0 a 600	60	15	10	23

Resultados e discussão

A corrente obtida em função do tempo de anodização está apresentada na figura 2 a seguir.

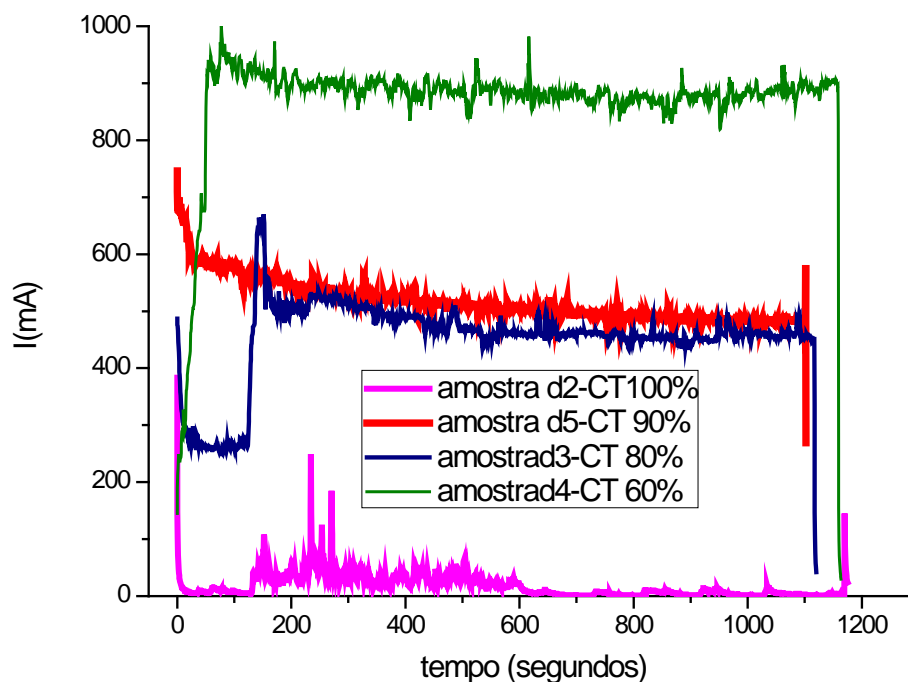


Figura 2 - Gráfico da Corrente de anodização em função do tempo de processo

Pela figura 2 nota-se que para um processo de anodização com ciclo de trabalho de 80 ou 90 % obtém-se uma corrente média em torno de 500 mA com tendência a diminuição da corrente em função do tempo. A anodização feita em corrente contínua apresenta uma corrente bem baixa. A anodização feita com corrente pulsada em ciclo de trabalho de 60% mostra uma corrente mais alta neste processo.

Na figura 3 apresenta-se a corrente de deposição nas amostras anodizadas em função do tempo obtida a partir da aplicação da tensão constante.

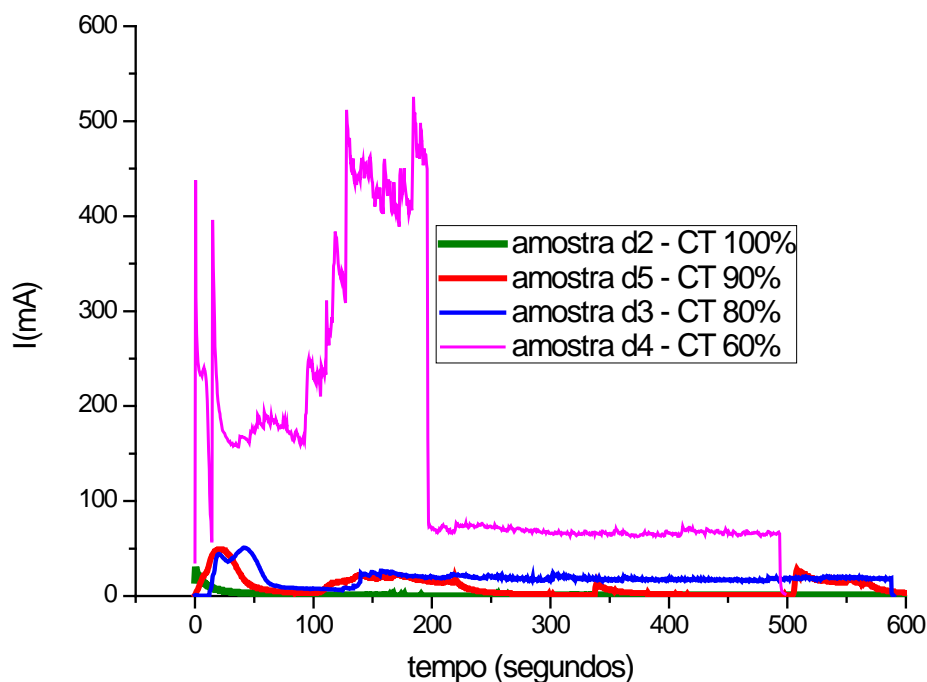


Figura 3 - Gráfico da Corrente de deposição colorida em função do tempo de processo

No processo de deposição pulsada de níquel verificou-se que para corrente com valor baixo não houve frequência, o que conferiu às deposições das amostras D3 e D5 um processo de deposição em corrente contínua. Contudo, para valor de corrente mais alto constatou-se pela deposição na amostra D4 que a frequência variou de 0 a 600 Hz.

A seguir apresenta-se a fotografia das amostras anodizadas e coloridas em solução de sulfato de níquel e ácido bórico.

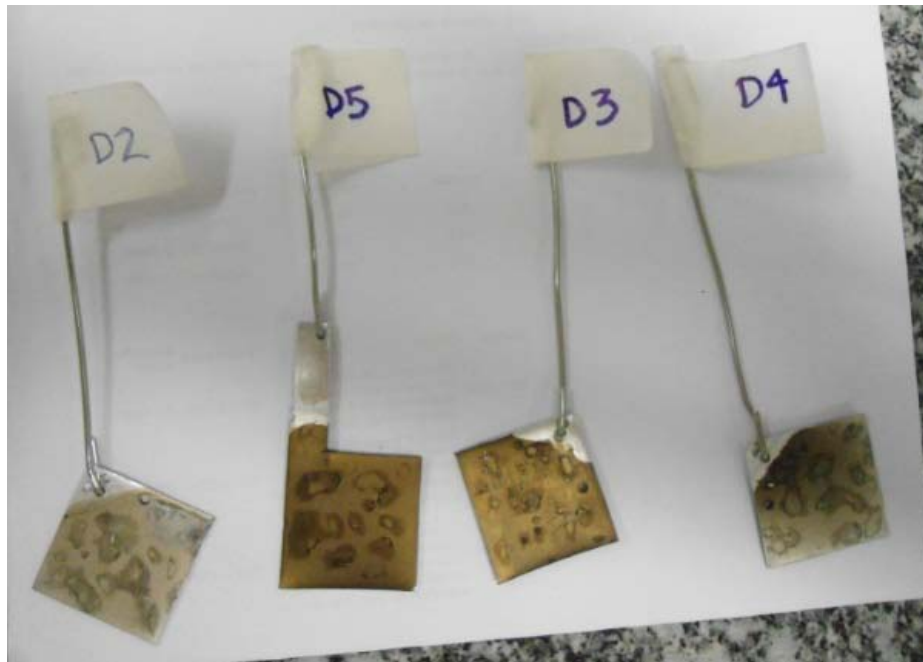


Figura 4 - Imagem das amostras anodizadas e coloridas em solução de níquel

Pelas imagens obtidas nota-se a formação de manchas sobre a superfície do alumínio anodizado. Estas manchas são oriundas da aplicação de uma tensão com valor alto no processo de colorimento. Esta tensão provocou a geração de bolhas de hidrogênio sobre a superfície de deposição. Nas regiões onde ocorreu a concentração de bolhas formou as manchas de cor escura.

A anodização eletrolítica com este tipo de solução de sulfato de níquel e ácido bórico possibilita a obtenção da cor marrom claro a marrom escuro em um alumínio anodizado. A amostra D2 apresenta cor mais clara em virtude da baixa corrente obtida no processo de deposição. As amostras de melhor coloração (D5 e D3) mostram que com um pico de corrente de 50mA com duração de aproximadamente de 50 segundos e em seguida com aplicação de corrente em valor baixo são suficientes para obter uma coloração escura. Contudo, deve-se ressaltar o fato de ter de abaixar a tensão para evitar a formação de bolhas.

A seguir, na Tabela 2 apresenta-se os dados de espessura e de microdureza Vickers obtidas das amostras anodizadas e coloridas.

^a PHD, UNESP/Campus Experimental de Itapeva – Professor Assistente Doutor

Tabela 2 – Dados experimentais de espessura e de dureza Vickers obtidos das amostras de Al anodizado e colorido

Amostra	Ciclo de Trabalho (%)	T _{anodização} (°C)	tempo ligado na anodização (ton) (minutos)	tempo total de processo (minutos)	Espessura (µm)	taxa crescimento (µm/minuto)	Dureza (HV)
Al 1100							56,40±1,99
D2	100	24	20	20	24,93±3,26	1,25	345±12,86
D5	90	30	18	20	40,29±3,21	2,24	312±20,14
D3	80	30	16	20	23,61±0,57	1,48	351±19,91
D4	60	29	12	20	32,07±2,25	2,67	311±42,82

Para se obter um filme de óxido mais espesso, os processos feitos em corrente pulsada de 60 e 90% mostram-se mais eficientes. A taxa de crescimento do filme feito em corrente contínua apresenta-se com o menor valor quando é comparada aos processos de anodização em corrente pulsada.

Na análise de espessura nota-se que há um menor desvio padrão na amostra anodizada por corrente pulsada com ciclo de trabalho de 80%. O que mostra que este tipo de processo forma uma camada anódica mais uniforme.

O filme de óxido tem dureza Vickers seis vezes maior em relação ao substrato de alumínio puro. Analisando a dureza do filme anodizado em corrente contínua e pulsada, nota-se que o filme anodizado em corrente contínua apresenta um valor de dureza que está na mesma ordem de grandeza do filme produzido por corrente pulsada de ciclo de trabalho de 80%. Entretanto, deve-se considerar que a anodização feita em ciclo de trabalho de 80% aconteceu em temperatura mais alta em relação ao processo feito em corrente contínua.

Nota-se que a dureza média da amostra anodizada por corrente pulsada com ciclo de trabalho de 60% (amostra D4) apresentou um desvio padrão alto. A variação do desvio padrão deve-se provavelmente ao tipo de óxido formado com este ciclo de trabalho.

Entre as amostras anodizadas pela corrente pulsada, a que apresenta valor mais alto é a amostra D3 produzida com ciclo de trabalho de 80%. Anodizar com ciclo de trabalho de 60 ou 90% fornece a mesma ordem de grandeza de dureza de filme de óxido, contudo em ciclo de 90% tem-se menor desvio padrão.

Obter um filme de óxido mais duro significa que o mesmo mostra-se com estrutura frágil e quebradiça, e uma camada anódica de menor dureza indica que a mesma apresenta mais capacidade de absorção de impacto. Assim, o filme da amostra D5 anodizada com ciclo de trabalho de 90% indica sua utilização para condições de impacto forte. As amostras de dureza mais alta indicam para condições moderadas por ter estrutura frágil.

^a PHD, UNESP/Campus Experimental de Itapeva – Professor Assistente Doutor

Conclusões

O ciclo de trabalho influencia na corrente do processo de anodização. No processo de colorimento, a aplicação de alta tensão gera manchas sob a superfície anódica do alumínio anodizado. Para uma solução de ácido bórico e sulfato de níquel obtém-se uma cor que varia de marrom claro a marrom escuro, dependendo da tensão aplicada. O processo feito em corrente pulsada mostra-se mais eficiente para se conseguir um filme de maior espessura. Para conseguir um filme de óxido com alta dureza (na anodização por corrente pulsada a 30°C) o ciclo de trabalho mais eficiente é de 80%.

Agradecimentos

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

Referências bibliográficas

1. STEVENSON, M.F.J. Anodizing. In: COTELL, C.M., et al. *Surface Engineering*. United States of America, **ASM International Handbook Committee**, v. 5, p. 482-493, 1994.
2. DE LAET, J., et al. The behaviour of chromium during anodizing of Al-Cr alloys. **Corrosion Science**, v. 41, n. 2, p. 213-227, Feb. 1999.
3. FELHOSI, I., et al. Void formation and alloy enrichment during anodizing of aluminium alloys containing cadmium, indium and tin. **Corrosion Science**, v. 40, n. 12, p. 2125-2139, Dec. 1998.
4. HABAZAKI, H., et al. Effects of alloying elements in anodizing of aluminium. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 75, p. 18-23, Part 1 Jan. 1997.
5. GARGIA-VERGARA, S., et al. Morphology of enriched alloy layers in an anodized Al-Cu alloy. **Applied Surface Science**, v. 205, p.121-127, 2003.
6. LIU, Y., et al. Grain orientation effects on copper enrichment and oxygen generation during anodizing of an Al-1at.%Cu alloy, **Corrosion Science**, v. 45, p. 789-797, 2003.
7. PAKES, A., et al. Development of porous anodic films on 2014-T4 aluminium alloy in tetraborate electrolyte, **Corrosion Science**, v. 45, p. 1275-1287, 2003.
8. 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.

^a PHD, UNESP/Campus Experimental de Itapeva – Professor Assistente Doutor

-
9. REGONE, N.N.; FREIRE, C.M.A.; BALLESTER, M. Al-based anodic oxide films structure observation using field emission gun scanning electron microscopy, **Journal of Materials Processing Technology**, v.172, p. 146–151, 2006.
 10. ABBOTT, J.S. Hardcoat anodizing-low-cost coating for aluminum. **Advanced Materials & Processes**, v. 146, n. 3, p. 29-33, Sep. 1994.
 11. DE GRAEVE, I.; LAHA, P.; GOOSSENS, V.; FURNEAUX, R.; VERWIMP, D.; STIJNS, E.; TERRY, H. Colour simulation and prediction of complex nano-structured metal oxide films. Test case: Analysis and modeling of electro-coloured anodized aluminum, **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 4349-4354, 2011.
 12. FOSHI, S.C., Outgassing studies on thermal control coatings for micro-satellites, **Aircraft Engineering and Aerospace Technology: An International Journal**, n. 2, v. 83, p. 69-74, 2011.
 13. ZAMORA, G.; ARURAU, L.; WINTERTON, P.; BES, R. Impact of the type of anodic film formed and deposition time on the characteristics of porous anodic aluminium oxide films containing Ni metal, **Chemical Papers**, n. 4, v. 65, P. 460-468, 2011.
 14. ZEMANOVA, M.; GAL, M.; USAK, E.; JURISOVA, J. Pulse nickel electrolytic colouring process of anodised aluminium, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 981-988, 2010.
 15. ARURAU, L.; ZAMORA, G.; VILAR, V.; WINTERTON, P.; BES, R. Electrical behaviour, characteristics and properties of anodic aluminium oxide films coloured by nickel electrodeposition, **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 2611-2618, 2010.