

Avaliação da espessura, dureza e resistência a corrosão de uma camada anódica colorida
Natal N. Regone^a**Abstract**

Anodization enables protect aluminium substratum through oxide layer. Thickness layer depend on conditions of process. This anodized aluminium can be colored according used solution. The aim of this work was evaluate the efficiency of anodizing process, dye anodized coating, measure the hardness of layer, and determine the behavior of anodized aluminium (colored) in salt solution. Hardness of anodic layer was reach through Vickers test on cross section layer. The colored layers were evaluated using Open Circuit Potencial, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Potentiodynamic Polarization. Samples thicknesses done by direct and pulsed current of 90% of duty cycle showed same order of size. Through hardness values, anodic film produced by duty cycle of 90% showed higher value. Corrosion data of samples showed the behavior of colored and anodic layer in salt solution.

Keywords: anodizing, Vickers hardness, coloring, pulsed current

Resumo

A anodização é um processo que possibilita a proteção do substrato de alumínio com uma camada de óxido. A espessura desta camada depende das condições de processo aplicadas. Este alumínio anodizado pode ser colorido de acordo com a solução utilizada. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do processo de anodização, colorir a camada anodizada, medir a dureza do revestimento, e determinar o comportamento em solução salina do alumínio anodizado e colorido. A dureza da camada anódica foi obtida pelo ensaio Vickers na seção transversal do filme. As camadas anodizadas e coloridas foram caracterizadas pelas técnicas de Potencial de Circuito Aberto, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, e Polarização Potenciodinâmica. As espessuras das amostras feitas em corrente contínua e pulsada de 90% de ciclo de trabalho mostraram a mesma ordem de grandeza. Pelos valores de dureza obtidos, o filme anódico produzido com ciclo de trabalho de 90% apresentou maior valor. Os dados de corrosão das amostras mostraram o comportamento da camada colorida e da camada anódica em solução salina.

Palavras-chave: Anodização, dureza Vickers, colorimento, corrente pulsada

^a PHD, UNESP/Campus de São João da Boa Vista – Professor Assistente Doutor

Introdução

A anodização é um processo químico que permite grandes vantagens ao substrato metálico. Através da aplicação de variados parâmetros de temperatura, soluções e tratamentos térmicos pode-se obter uma ampla gama de resultados (9, 12). A anodização impede a corrosão provocada por íons (13).

A aplicação de corrente pulsada apresenta uma série de vantagens a um processo. A alteração da frequência, e do ciclo de trabalho podem alterar significativamente os resultados obtidos em um processamento de camada anódica (11). A anodização feita em pequenos pulsos e baixa densidade de corrente proporcionou poros mais uniformes (2).

As técnicas de caracterização por potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, e polarização potenciodinâmica têm grande vantagem devido à sua rapidez de medida, e por não ser necessária a preparação prévia das amostras. Estas medidas permitem obter uma avaliação das camadas do revestimento de óxido de alumínio, podendo-se calcular a taxa de corrosão, resistência a corrosão, e características eletroquímicas específicas do filme de óxido (4, 5, 6, 8, 10).

Os objetivos deste trabalho foram medir a dureza Vickers das camadas anodizadas e coloridas em solução de compostos orgânicos e avaliar a eficiência do processo de anodização para obter uma camada anódica mais espessa.

Metodologia

As amostras de alumínio constituíram-se de chapas de Al puro 1200 no tamanho 30 mm X 30 mm X 0,3 mm. 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 colorimento. Na anodização utilizou-se uma solução composta de ácido sulfúrico 1,9 M, e como contra-eletrodo foi usada uma chapa de alumínio puro. O colorimento foi processado a 60 °C durante 30 minutos em solução composta de um corante orgânico sintético. Após o colorimento, as amostras foram seladas em solução comercial de pH 6,28 durante 20 minutos a 30 °C. Todas estas etapas foram seguidas de enxágue em água de-ionizada. Os processos de anodização e de colorimento foram feitos com agitação da solução.

No processo de anodização utilizou-se um retificador pulsante de onda quadrada modelo GI21P-10/30 que produz a corrente contínua e pulsada. A medida da dureza Vickers foi feita através de um microdurômetro modelo HMT-2T, onde aplicou-se uma carga de 10 gramas na seção transversal do filme de óxido. Para as análises em meio salino, primeiro foi feita a medida 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 Ag/AgCl e um contra

eletrodo de platina. Uma amplitude de sinal de 10 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 10 mV/s. A solução de análise das medidas eletroquímicas foi NaCl 0,51 M.

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

Tabela 2 – Condições experimentais aplicadas na anodização da chapa de Al

| Amostra | Frequência (Hz) | Ciclo trabalho (%) | Tensão (V) | Tempo (min) | Temperatura (°C) |
|---------|-----------------|--------------------|------------|-------------|------------------|
| D16 | 600 | 80 | 15 | 30 | 24 |
| D17 | 600 | 90 | 15 | 30 | 25 |
| D18 | - | 100 | 15 | 30 | 26 |

Resultados e discussão

Em seguida apresenta-se a imagem da amostra (D16) anodizada e colorida. As outras imagens das amostras d17 e d18 mostraram-se semelhantes. Verifica-se que pela solução corante utilizada obtém-se a cor vermelha no alumínio anodizado.



Figura 1 - Fotografia da amostra D16 (escala em cm)

A tabela 3 apresenta os dados de dureza e espessura obtidos.

Tabela 3 - Dados das condições experimentais do processo de anodização e resultados de espessura e dureza

| Amostra | Ciclo de Trabalho (%) | Temperatura de Anodização (°C) | tempo de processo (minutos) | tempo ligado (minutos) | Espessura (µm) | Dureza (HV) |
|---------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|----------------|-------------|
| d18 | 100 | 26 | 30 | 30 | 12,58±0,70 | 497±26,17 |
| d17 | 90 | 25 | 30 | 27 | 12,15±0,29 | 501±13,94 |
| d16 | 80 | 24 | 30 | 24 | 10,90±0,25 | 495±14,44 |

As amostras feitas em corrente contínua e corrente pulsada de 90% de ciclo de trabalho têm a praticamente a mesma espessura, contudo deve-se considerar que o tempo em que a corrente fica ligada em corrente pulsada é menor.

Pelos valores de dureza obtidos, os filmes anódicos produzidos por corrente pulsada ou contínua têm a mesma ordem de grandeza. Nota-se que a dureza do filme de óxido feito por corrente contínua teve maior desvio padrão em relação às amostras anodizadas por corrente pulsada.

A figura 1 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto (PCA) das amostras anodizadas (pela corrente pulsada e contínua) e coloridas que foram analisadas em solução salina de 0,51 M.

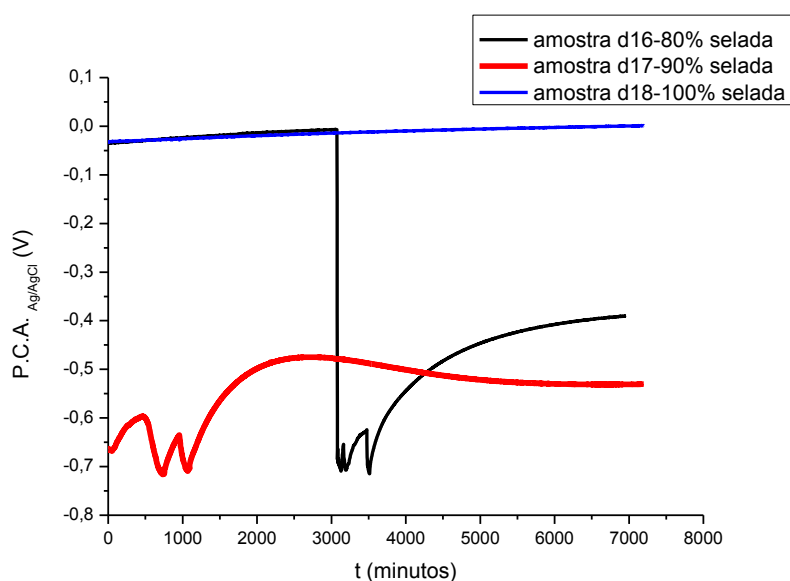


Figura 2 - Gráfico de potencial de circuito aberto em função do tempo

Durante as duas horas de análise de potencial de circuito aberto (PCA) nota-se que a amostra anodizada por corrente contínua e selada (d18) apresenta um valor constante de PCA, contudo as amostras anodizadas por corrente pulsada e seladas (d 16 e d 17) tiveram uma variação de PCA até estabilizarem-se no término de 2 horas. Existe uma diferença de potencial entre as amostras anodizadas pela corrente pulsada e contínua. O que indica que o

tipo de estrutura porosa das amostras processadas por corrente contínua ou pulsada gera uma diferença no PCA (3).

Pela Figura 2 tem-se as curvas das amostras anodizadas (pela corrente contínua e pulsada com ciclo de trabalho de 80 e 90%) e coloridas, que foram submetidas ao ensaio de Polarização Potenciodinâmica.

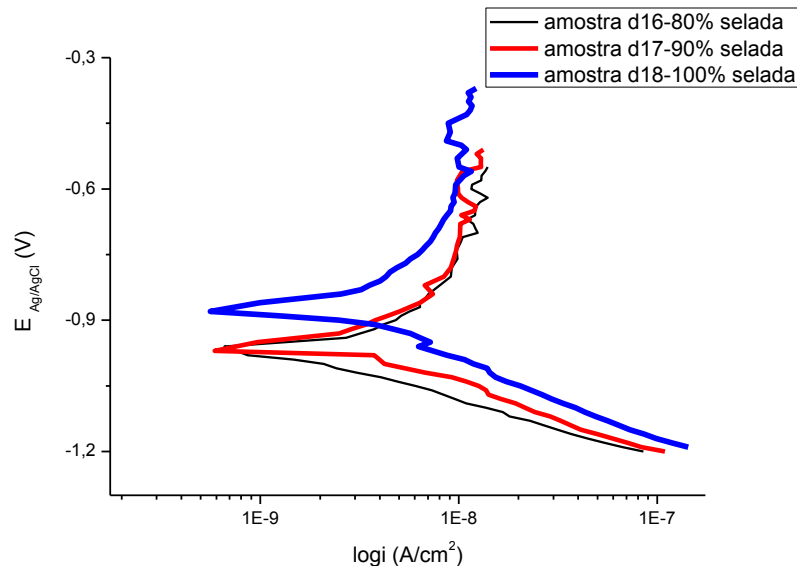


Figura 3 - Gráfico de polarização potenciodinâmica em função da densidade de corrente

Pela curva de polarização potenciodinâmica nota-se que a amostra anodizada (em corrente contínua) e colorida que foi imersa em solução de NaCl 0,51 M tem um potencial de corrosão mais catódico em relação às amostras anodizadas em corrente pulsada. Por ter maior potencial de corrosão, indica que a amostra anodizada em corrente contínua tem maior resistência a corrosão. Sendo que quanto mais alto o valor de potencial de corrosão mais nobre será a superfície do metal. Este dado também é constatado pela corrente de passivação, onde as amostras anodizadas pela corrente pulsada têm um valor relativamente maior, indicando maior atividade. A amostra anodizada pela corrente contínua tem menor corrente de passivação e mostra maior resistência à corrosão (8).

As figuras 4, 5 e 6 apresentam as curvas de módulo de impedância, de Bode fase e de Nyquist obtidas no ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica pela imersão das amostras em solução salina.

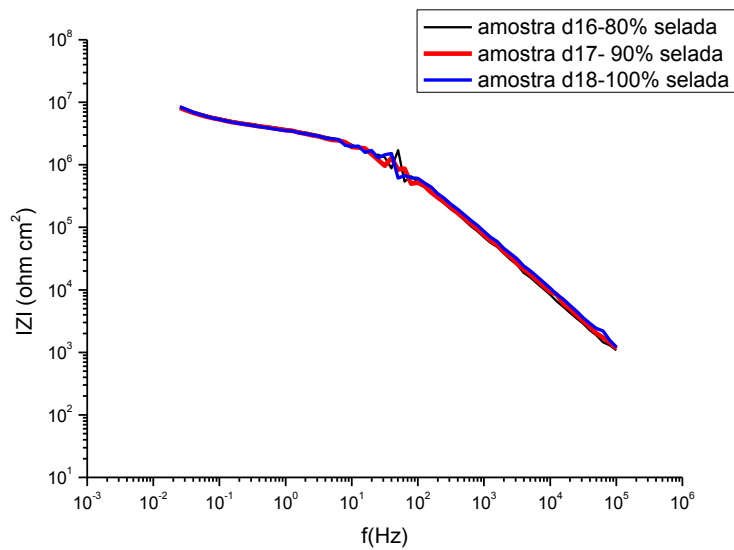


Figura 4 - Gráfico do módulo de impedância em função da frequência

Segundo a literatura, a presença do ângulo máximo de fase na faixa de 0,01 a 10Hz está associada ao processo de corrosão que ocorre no substrato metálico, no caso em questão, na base da camada barreira. A faixa de 10² a 10⁵ está relacionada à presença de poros ou defeitos do revestimento, neste caso seria na camada porosa (1). No gráfico do módulo de impedância, para as três amostras, o patamar que surge em baixas frequências é correspondente a resistência da camada barreira que está em torno de 10⁷ ohm cm². Este patamar não poderia se referir resistência camada barreira, pois neste caso deveria apresentar um valor acima de 10⁷ ohm cm². Contudo, a presença do patamar pode ser devida ao processo de resistência a transferência de carga associada ao processo de corrosão local na camada barreira (1).

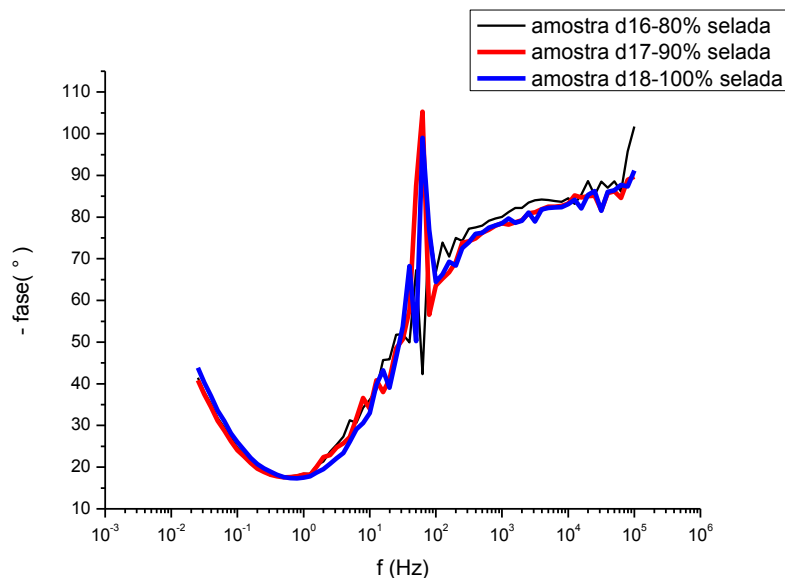


Figura 5 - Gráfico do ângulo de fase em função da frequência

A formação de um ângulo máximo de fase em altas frequências mostra uma camada mais resistiva (1). No gráfico do ângulo de fase há uma constante de tempo em altas frequências, com indicação de formação de uma constante de tempo em baixas frequências.

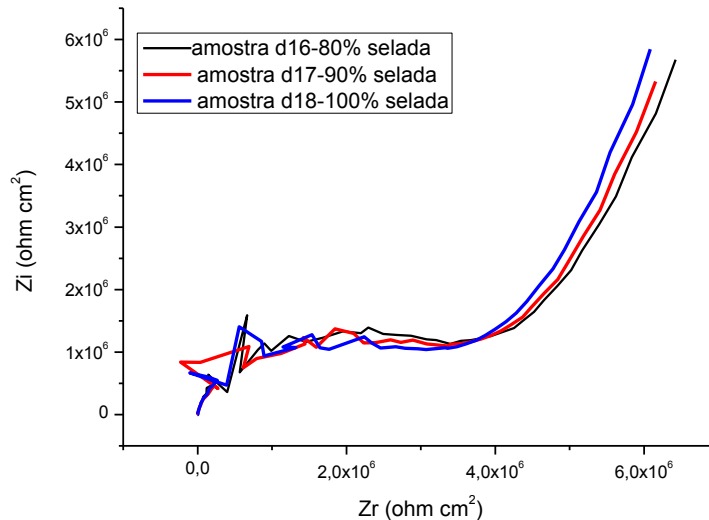


Figura 6 - Gráfico de Nyquist de Zi em função de Zr

De acordo com a curva das amostras mostrada no Diagrama de Nyquist (figura 6), ocorre um aumento do coeficiente de difusão de Warburg, este processo de difusão é representado pela inclinação a 45° na curva de Nyquist (14).

As curvas obtidas pelos ensaios eletroquímicos foram analisadas pelo Programa Zview. Através deste Programa foi proposto um circuito equivalente para a camada anodizada e colorida em solução orgânica. O circuito equivalente obtido pelo Programa Zview está apresentado na Figura 7.

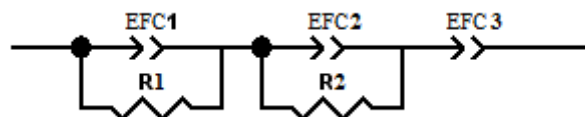


Figura 7 – Circuito Equivalente da camada anódica colorida

Sendo: EFC1 referente ao elemento de fase constante da camada colorida; R1 referente à resistência da camada colorida, EFC 2 referente ao elemento de fase constante da camada porosa, R1 referente à resistência da camada porosa, EFC 3 referente ao elemento de fase constante da camada barreira.

Os dados obtidos pelo Programa Zview através do ajuste da curva experimental são apresentados na Tabela 4 a seguir. Os valores de elemento de fase constante (EFC) foram transformados em capacitância segundo a equação $C=Y_0(\omega_{\max})^{n-1}$, sendo C equivalente à capacitância, Y_0 equivalente ao elemento de fase constante, ω_{\max} equivalente a frequência onde o valor de impedância imaginária tem um valor máximo (7).

Tabela 4 – Valores dos elementos do Circuito Equivalente da camada anódica e do filme colorido

| Amostra | Ciclo de trabalho | C1 | R1 | C2 | R2 | C3 |
|---------|-------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| d16 | 80% | $6,94 \times 10^{-9}$ | $1,40 \times 10^6$ | $4,28 \times 10^{-8}$ | $2,38 \times 10^6$ | $1,69 \times 10^{-6}$ |
| d17 | 90% | $7,50 \times 10^{-9}$ | $1,46 \times 10^6$ | $4,84 \times 10^{-8}$ | $2,33 \times 10^6$ | $1,68 \times 10^{-6}$ |
| d18 | 100% | $5,58 \times 10^{-9}$ | $6,00 \times 10^5$ | $2,41 \times 10^{-8}$ | $2,73 \times 10^6$ | $1,75 \times 10^{-6}$ |

Sendo C1=capacitância da camada colorida; R1=resistência da camada colorida; C2= capacitância da camada porosa; R2=resistência da camada porosa; C3=capacitância da camada barreira

A capacitância da camada colorida das amostras anodizadas em corrente pulsada tem um valor maior em relação à amostra anodizada em corrente contínua. Pelo fato a amostra anodizada em corrente contínua ter valor menor indica que a mesma confere maior proteção, e tem maior espessura. A resistência da camada colorida das amostras anodizadas em corrente pulsada mostram um valor superior quando comparada com a amostra anodizada em corrente contínua. Os valores de capacitância da camada porosa das amostras anodizadas em corrente pulsada são maiores em relação à amostra anodizada em corrente contínua. Entretanto, pelo fato da capacitância da camada porosa da amostra anodizada em corrente contínua ser menor indica que a espessura desta sub-camada é maior em relação às espessuras das amostras feitas em processo pulsado. Os resultados de capacitância e de resistência referente à camada barreira não apresentaram grande diferença de valores entre os diferentes processos das amostras.

Conclusões

Para obter maior espessura de camada anódica, a anodização realizada em corrente pulsada mostra-se mais eficiente. Não há uma efetiva variação de dureza entre as amostras processadas pelos dois tipos de corrente. A análise de potencial de circuito aberto mostrou que a amostra anodizada por corrente contínua apresenta menor variação neste tipo de análise. Pelas medidas de Polarização Potenciodinâmica constatou-se que a amostra anodizada em corrente contínua apresenta potencial de corrosão mais nobre em relação às amostras anodizadas em corrente pulsada. Os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostram que através do circuito equivalente constatou-se que a amostra anodizada em corrente contínua proporciona melhores resultados para alumínio anodizado e colorido.

Referências bibliográficas

- (1) Arenas, M.A.; Conde, A.; de Damborenea, J.J. Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodizing layers on 2024 aluminium alloy, **Electrochimica Acta**, v. 55, 8704-8708, 2010.

- (2) Chung, C.K.; Liao, M.W.; Chang, H.C.; Chang, W.T.; Liu, T.Y. On characteristics of pore size distribution in hybrid pulse anodized high-aspect-ratio aluminum oxide with Taguchi method, **Microsyst Technol**, v. 19, p. 387-393, 2013.
- (3) Fadl-allah, S.A.; Mohsen, Q. Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques, **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5849-5855, 2010.
- (4) Gonzalez, J.A.; Lopez, V.; Bautista, A.; Otero, E.; Novoa, X.R. Characterization of porous aluminum oxide films from a.c. impedance measurements, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.29, p. 229-238, 1999.
- (5) Hakimizad, A.; Raeissi, K.; Ashrafizadeh, F. A comparative study of corrosion performance of sealed anodized layers of conventionally colored and interference-colored aluminium, **Surface & Coating Technology**, v. 206, p. 4628-4633, 2012.
- (6) 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**, v. 206, p. 2438-2445, 2012(A).
- (7) Hsu, C.H.; Mansfeld, F. Technical note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance, **Corrosion**, n. 57, v. 9, 747-748, 2001.
- (8) Huang, H.-H.; Wu, C.-P.; Sun, Y.-S.; Lee, T.-H. Improvements in the corrosion resistance and biocompatibility of biomedical Ti-6Al-7Nb alloy using an electrochemical anodization treatment, **Thin Solid Films**, v. 528, p. 157-162, 2013.
- (9) Huang, Y.-S.; Shih, T.-S.; Wu, C.-E. Electrochemical behavior of anodized AA6063-T6 alloys affected by matrix structures, **Applied Surface Science**, v. 264, p.410-418, 2013(A).
- (10) Indira, K.; Kamachi Mudali, U.; Rajendran, N. Corrosion behavior of electrochemically assembled nanoporous titania for biomedical applications, **Ceramics International**, v. 39, p. 959-967, 2013.
- (11) Mirzaei, M.; Bahrololoom, M.E. Influence of pulse currents on the nanostructure and color absorption ability of colored anodized aluminum, **Vacuum**, v. 99, p. 277-283, 2014.
- (12) 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.
- (13) Trompette, J.L.; Arurault, L.; Fontorbes, S.; Massot, L. Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates, **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 2901-2910, 2010.
- (14) Walter, G.W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, 681-703, 1986.