

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Estudo eletroquímico empregado em diferentes polimentos químicos na liga de alumínio

B. S. D. R. Aranha^a, C. S. Fugivara^b, A. V. Benedetti^b, P. H. Suegama^c

Abstract

The aluminum surface treatment process depends on physicochemical parameters intrinsically related to the type of the thermal process used, composition of the alloy and to the environmental exposure. In preparing the surfaces of aluminum alloys, silica nanoparticles are used due to their abrasive properties that were explored during the chemical treatment. This study presents results of the optimization of a chemical bath with NaOH, NaCl e Na₂SO₄ in conjunction with a nitric bath afterwards seeking an aesthetic improvement. By introducing nanoparticles of silica into the chemical baths varying its concentration by 500 mg L⁻¹, 1000 mg L⁻¹ and 5000 mg L⁻¹ result in a more homogeneous and more resistant to corrosion surface.

Keywords: aluminum alloy, chemical treatment, nanoparticles of silica.

Resumo

Os processos para o preparo das superfícies de ligas de alumínio dependem de parâmetros físico-químicos que estão intrinsecamente relacionados ao tratamento utilizado, composição da liga, tipo de processo térmico aplicado, e ao ambiente no qual é exposto. No preparo das superfícies das ligas de alumínio são utilizadas nanopartículas de sílica devido suas propriedades abrasivas que foram exploradas durante o tratamento químico. Este estudo apresenta o resultado do processo de otimização de um banho químico para ligas de alumínio, utilizando as soluções de NaOH, NaCl e Na₂SO₄ combinadas com posterior tratamento em HNO₃, visando o melhoramento estético. Constatou-se que a inclusão de nanopartículas de sílica no banho químico na concentração de 500 mg L⁻¹, 1000 mg L⁻¹ e 5000 mg L⁻¹ culminou no aumento da homogeneização da superfície e da resistência contra a corrosão dessas ligas de alumínio.

Palavras-chave: liga de alumínio, tratamento químico, nanopartículas de sílica.

Introdução

As ligas de alumínio têm grande aplicação tecnológica devido as suas propriedades físico-químicas, tais como: baixa densidade, boa aparência estética, relativa resistência à corrosão e resistência mecânica, boa condutividade e moldabilidade.[1] A série de alumínio em estudo têm aplicação na indústria civil devido suas excelentes propriedades mecânicas, leveza, facilidade de extrusão e soldagem.

O alumínio também é conhecido por suas propriedades de superfície, principalmente a sua resistência à corrosão devido à formação espontânea de óxido sobre o metal. Este óxido contém

^a Mestranda, Química - UFGD

^b PhD, Química -Unesp

^c PhD, Química - UFGD

defeitos na superfície como poros e inclusões que levam à adsorção ou absorção de água dependendo de sua cristalinidade. [2], [3], [4], [5] e [6].

Os processos industriais para o tratamento de superfícies das ligas de alumínio são classificados em mecânicos, eletrolíticos e químicos, que visam à eliminação das marcas de laminação, riscos oriundos do manuseio e transporte, e melhoramento do acabamento das peças. E, também é utilizado como ponto de ancoragem e aderência a revestimentos e/ou pinturas para proteção contra corrosão. [7] Um estudo inicial de preparação de superfícies de ligas de alumínio foi realizado por Gonçalves Teixeira. [8] No presente estudo foi otimizado um processo de tratamento químico para obtenção de uma superfície mais homogênea e com melhor aparência para as ligas de alumínio. Após os tratamentos químicos, as amostras foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e concomitantemente as medidas de EIS foram realizadas análises de microscopia óptica da superfície das amostras.

Metodologia

Preparo da superfície

A limpeza da superfície das ligas de alumínio foi realizada com água destilada e em seguida as amostras foram mergulhadas em um banho de isopropanol no ultrassom por 5 minutos.

Preparo da solução de ataque

As soluções de ataque consistiram de 2 banhos, no primeiro foram feitas combinações de 2 componentes: NaOH (3 mol L⁻¹) /NaCl (1 mol L⁻¹) / Na₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), surgindo assim 3 soluções distintas; estas soluções forneceram as condições B1, B3 e B5. Nestas soluções as amostras foram imersas por 1800 s a 50 °C, posteriormente as peças foram lavadas com água destilada e secas ao ar. O segundo banho foi composto de uma solução de HNO₃ (3,2 mol L⁻¹) aplicada sobre as peças por 60 s, posteriormente lavadas e secas ao ar; as amostras que foram submetidas também a esse segundo banho foram denominadas condições: B2, B4 e B6.

A amostra submetida à solução composta por 3 componentes: NaOH (3 mol L⁻¹) /NaCl (1 mol L⁻¹) / Na₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹) e o banho em HNO₃, foi nomeada de B7. Quando 500, 1000 ou 5000 mg L⁻¹ de nanopartículas de sílica eram adicionadas na solução contendo os 3 componentes, amostras 5SiO₂, 10SiO₂ e 50SiO₂ eram preparadas, respectivamente. As condições e nomenclaturas das amostras são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Tratamentos químicos efetuados nas ligas de alumínio.

Tratamento	NaOH 3 mol L ⁻¹	NaCl 1 mol L ⁻¹	Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	HNO ₃ 3,2 mol L ⁻¹	Nanopartículas SiO ₂
B					
B1	x	X			
B2	x	X		x	
B3	x		x		
B4	x		x	x	
B5		X	x		
B6		X	x	x	
B7	x	X	x	x	
5 SiO ₂	x	X	x	x	500 mg L ⁻¹
10 SiO ₂	x	X	x	x	1000 mg L ⁻¹
50 SiO ₂	x	X	x	x	5000 mg L ⁻¹

^a Mestranda, Química - UFGD

^b PhD, Química -Unesp

^c PhD, Química - UFGD

Ensaio Eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando uma Flat cell da PAR[®] com capacidade de 400 mL de eletrólito. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de Ag|AgCl|KCl_{sat}, o qual foi colocado num compartimento de vidro cuja extremidade inferior possui a forma de capilar de Luggin perto do eletrodo de trabalho; como eletrodo auxiliar foi utilizada uma rede de platina e a amostra, como eletrodo de trabalho. A limpeza da célula e de seus eletrodos foi realizada com Extran[®]. A solução de trabalho foi Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

A avaliação da resistência à corrosão da liga de alumínio antes e após todos os tratamentos químicos foi realizada por meio de monitoramento do potencial em circuito aberto em função do tempo, de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curva de polarização potenciodinâmica. Primeiramente foi monitorado o potencial em circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo, por 3600 s; após sua estabilização foi realizada a medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) no potencial de circuito aberto. Os diagramas de EIS foram obtidos aplicando 25 mV (rms) em relação ao E_{OC} , varrendo de 5×10^4 a 1×10^{-2} Hz com 10 pontos / década de frequência. Para todas as amostras, as curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas com $\eta > 0,200$ V vs. $E_{OC} / V|Ag|AgCl|KCl_{3M}$ a uma velocidade de varredura de $0,166$ mV s⁻¹. Todas as medidas foram realizadas em um potenciostato-galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302N.

Microscopia óptica (OM)

As imagens de microscopia óptica (OM) foram adquiridas utilizando um microscópio óptico Pantec controlado por um sistema de captura de imagens em um computador. As imagens foram adquiridas antes e após os ensaios eletroquímicos.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta fotografias das amostras antes e após cada tratamento químico para acompanhar as mudanças macroscópicas (na aparência da superfície da amostra). Já na Figura 2 observa-se a microscopia óptica das amostras antes e após todos os tratamentos químicos com magnificação de 400x, e observa-se a modificação da superfície a cada tratamento.

Nas Figuras 1A e 2A, condição B, i.e., quando a amostra passa somente pelo processo de limpeza da peça. É possível observar marcas do processo de laminação, riscos devido ao manuseio, pela fotografia e microscopia óptica. Nas Figuras 1B e 2B ilustra-se a superfície da amostra B1 e nas Figuras 1C e 2C apresenta-se a condição B2, ambas foram submetidas ao tratamento químico utilizando OH⁻ e Cl⁻. Porém, a amostra B2 foi submetida também a um banho de ácido nítrico. A amostra B2 apresentou maior brilho que B1 devido ao ácido possuir propriedades de aumentar a refletância do metal. [9,10] Ambas apresentaram um bom aspecto visual, porém foram observados alguns resquícios das marcas de laminação devido à ausência dos ânions SO₄⁻² que exercem a função de controlar a taxa de ataque, tornando a superfície mais plana devido ao efeito de nucleação de pites na superfície externa e dissolução na extremidade dos túneis de óxidos. [9,10]

As Figuras 1D e 2D mostram a superfície da amostra B3 e na Figura 1E e 2E a superfície da amostra B4 onde foram estudadas a influência dos íons OH⁻ e SO₄⁻² sobre o aspecto da superfície das ligas. Estas apresentaram uma superfície menos rugosa e homogênea devido à ausência dos íons Cl⁻. Isso porque os íons cloreto são responsáveis pela velocidade de ataque tornando a superfície mais rugosa uma vez que estes íons cloreto são responsáveis pela formação dos pites. [11]

^a Mestranda, Química - UFGD

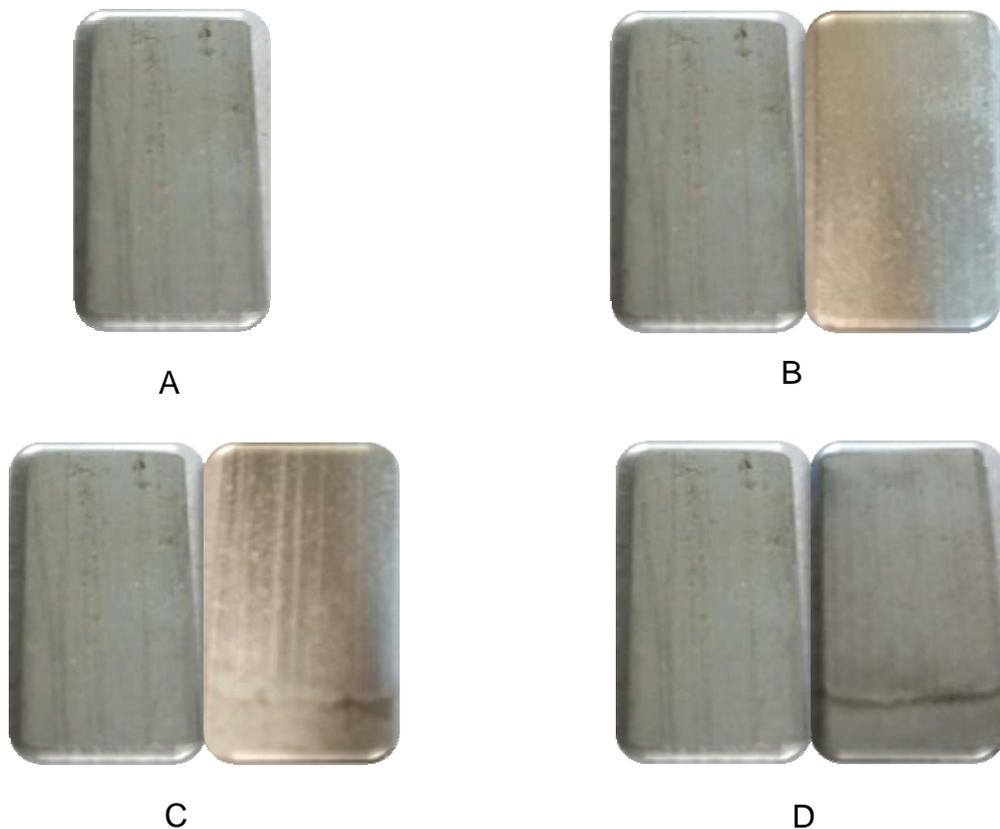
^b PhD, Química - Unesp

^c PhD, Química - UFGD

As Figuras 1F e 2 F representam a amostra B5 e as Figuras 1G e 2G representam a amostra B6; ambas as amostras foram submetidas ao tratamento químico utilizando Cl^- , SO_4^{2-} , e a amostra B6 foi submetida posteriormente a uma solução de ácido nítrico para aumentar a refletância do metal. Observa-se que não houve alterações nas amostras, tanto visualmente quanto pelas microscopias. Não foram retiradas as marcas de laminação das ligas e os riscos das peças submetidas a este banho.

Já nas Figuras 1H e 2H apresenta-se a superfície da amostra B7, em que foi realizado o tratamento químico completo. As fotografias mostram uma superfície homogênea e com bom aspecto superficial, e pelas microscopias nota-se ausência das marcas de laminação, riscos oriundos do manuseio e a formação de grânulos.

Após a otimização do banho químico foi realizada a segunda etapa deste trabalho: a adição de nanopartículas de sílica na quantidade de 500,1000 e 5000 mg L^{-1} . Observa-se nas Figuras 1I e 2I, 1J e 2J, 1K e 2K que os melhores resultados visualmente foram obtidos através do aumento gradual de nanopartículas. Isto pode ser atribuído às propriedades abrasivas das nanopartículas. [12]



^a Mestranda, Química - UFGD

^b PhD, Química -Unesp

^c PhD, Química - UFGD



E



F



G



H



I



J

^a Mestranda, Química - UFGD

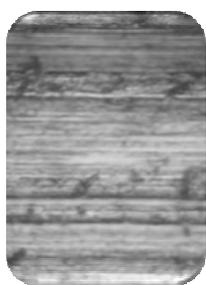
^b PhD, Química -Unesp

^c PhD, Química - UFGD

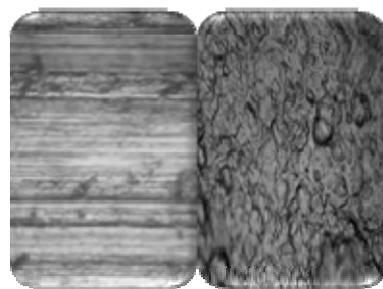


K

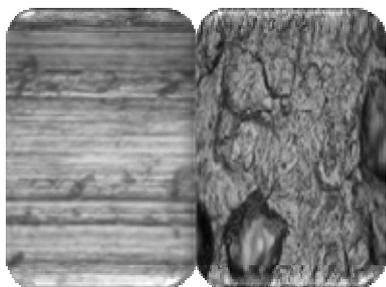
Figura 1 – Imagens fotográficas obtidas antes e após o tratamento químico: A) B, B) B1, C) B2, D) B3, E) B4, F) B5, G) B6, H) B7 I) 5 SiO₂, J) 10 SiO₂, K) 50 SiO₂.



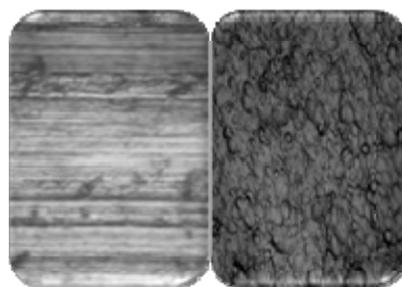
A



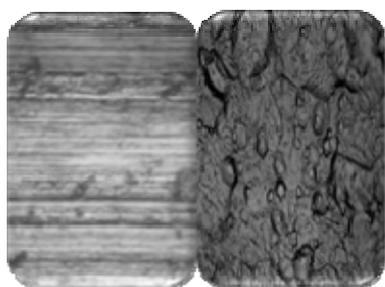
B



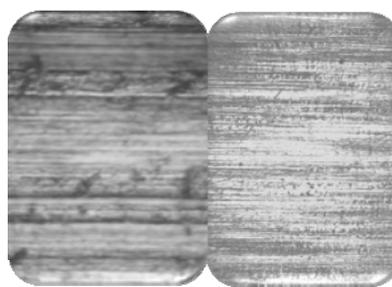
C



D



E



F

^a Mestranda, Química - UFGD

^b PhD, Química -Unesp

^c PhD, Química - UFGD

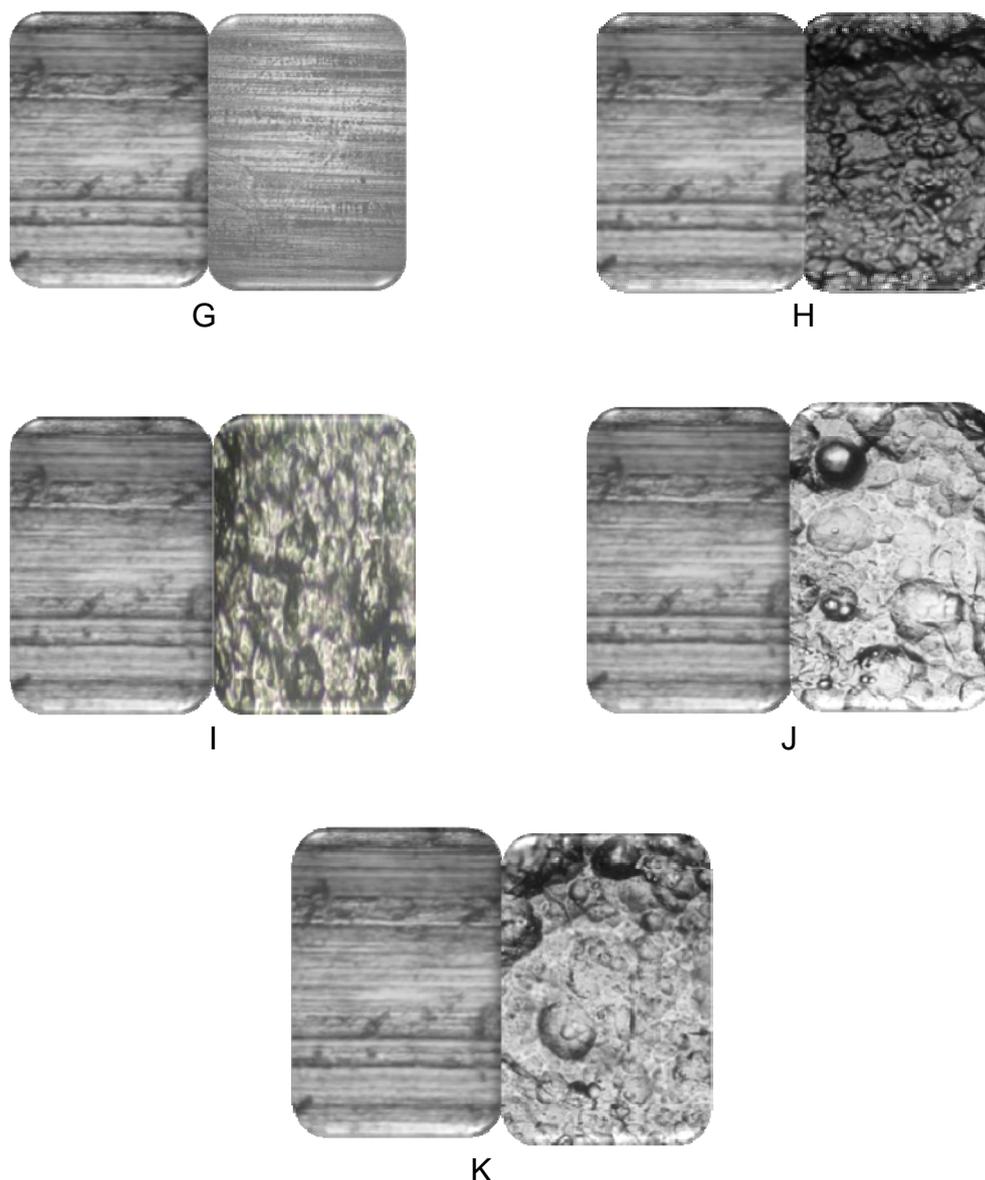


Figura 2 – Imagens de microscopia óptica obtidas antes e após o tratamento químico: A) B, B) B1, C) B2, D) B3, E) B4, F) B5, G) B6, H) B7, I) 5 SiO₂, J) 10 SiO₂, K) 50 SiO₂.

Análise Eletroquímica

A Figura 3 apresenta a curva de sobrepotencial *versus* densidade de corrente no sistema após 3600 s de imersão na solução de 1 mol L⁻¹ Na₂SO₄. O substrato (amostra B) apresenta maior densidade de corrente que as ligas após os tratamentos químicos, indicando que a amostra B está mais susceptível à corrosão. Na Figura 4, a densidade de corrente da amostra B é maior que para as amostras onde foram adicionadas nanopartículas de SiO₂, por outro lado, as amostras 5 SiO₂, 10 SiO₂ e 50 SiO₂ tiveram melhor desempenho contra corrosão. Isso pode ser atribuído ao fenômeno de adsorção e/ou incrustação na superfície do metal.

^a Mestranda, Química - UFGD

^b PhD, Química -Unesp

^c PhD, Química - UFGD

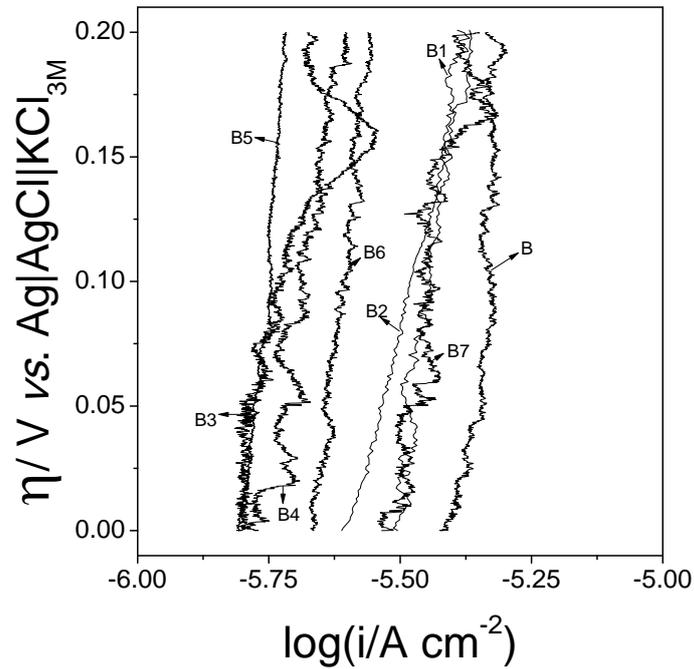


Figura 3 – Curvas de polarização anódica das amostras de alumínio como recebidas e após os tratamentos químicos, obtidas na solução de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

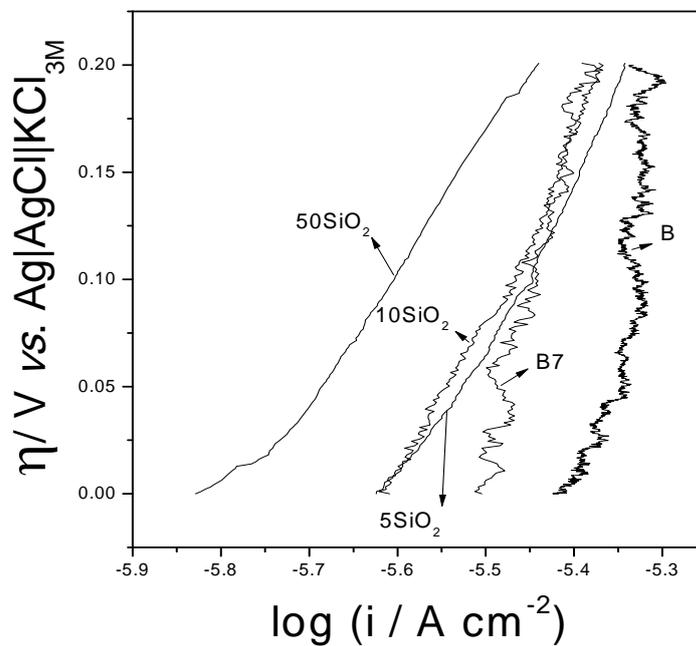


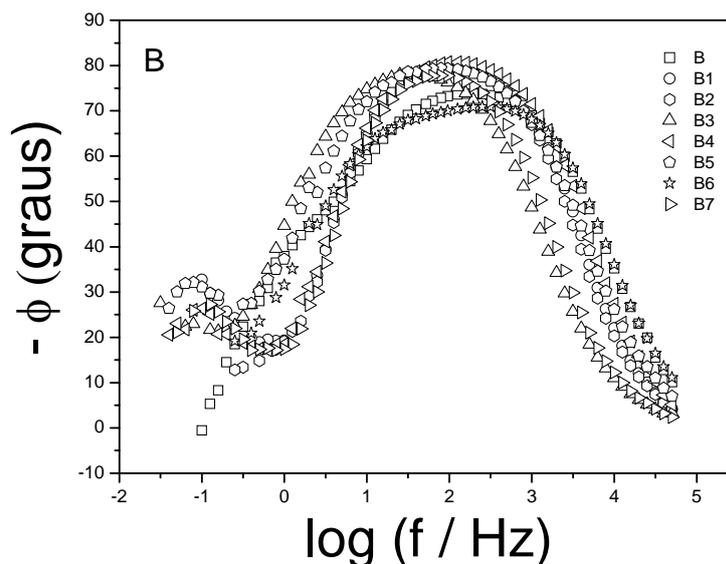
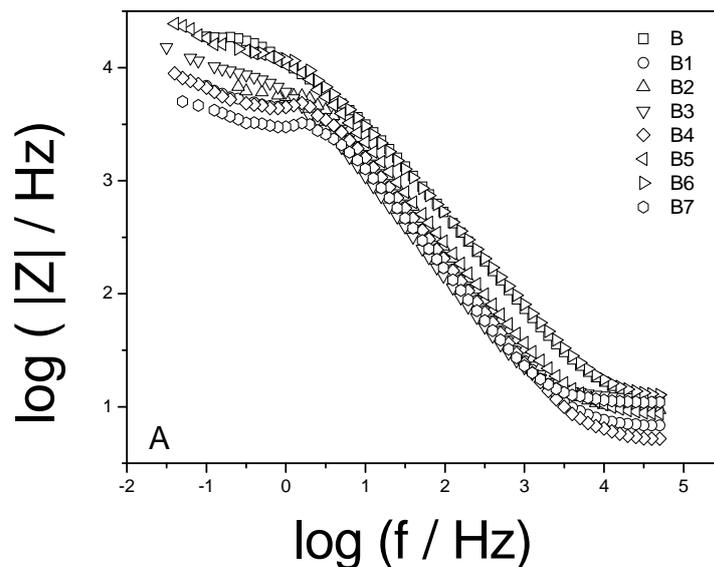
Figura 4 – Curvas de polarização anódica das amostras de alumínio como recebidas e após os tratamentos químicos utilizando nanopartículas de SiO_2 , obtidas na solução de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

^a Mestranda, Química - UFGD

^b PhD, Química - Unesp

^c PhD, Química - UFGD

Observa-se no diagrama de Bode $\log |Z|$ e $-\phi$ em função $\log f$ (Figuras 5A e 5B) a presença de apenas uma constante de tempo alargada que pode estar relacionada à camada de óxido e/ou ao substrato. No diagrama de Nyquist (Figura 3C) o substrato apresenta maior semicírculo ($B_{Z_{real}} = 19 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) do que as amostras após cinco tratamentos químicos, ($B6_{Z_{real}} = 14 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), ($B3_{Z_{real}} = 13 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), ($B4_{Z_{real}} = 8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), ($B2_{Z_{real}} = 7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), ($B1_{Z_{real}} = 6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), ($B7_{Z_{real}} = 5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), no entanto a amostra ($B5_{Z_{real}} = 22 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) apresenta maior tamanho de semicírculo do que a amostra B, devido a formação de uma fina camada de óxido sobre a superfície do metal durante o tratamento químico, o que resulta em uma maior proteção contra a corrosão, porém, a amostra B5 não mostrou mudança de aparência em relação a amostra B.



^a Mestranda, Química - UFGD

^b PhD, Química -Unesp

^c PhD, Química - UFGD

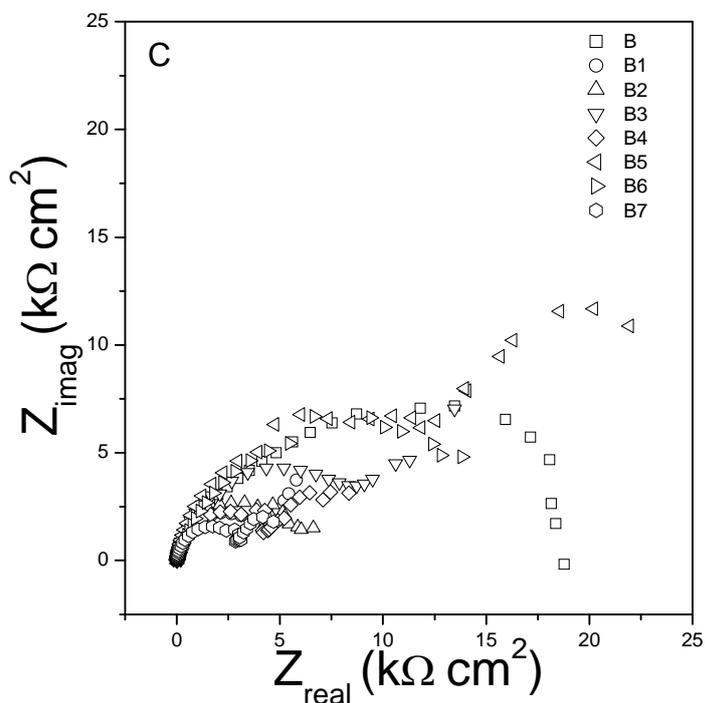


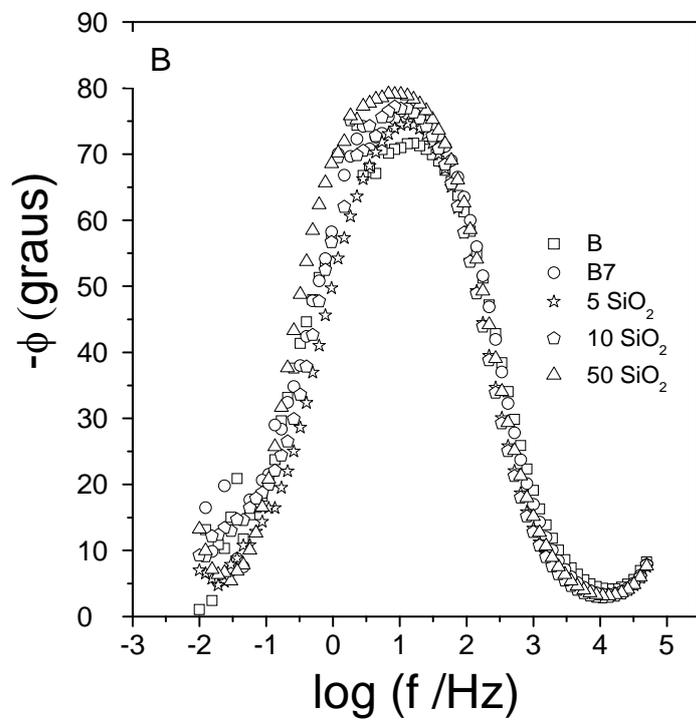
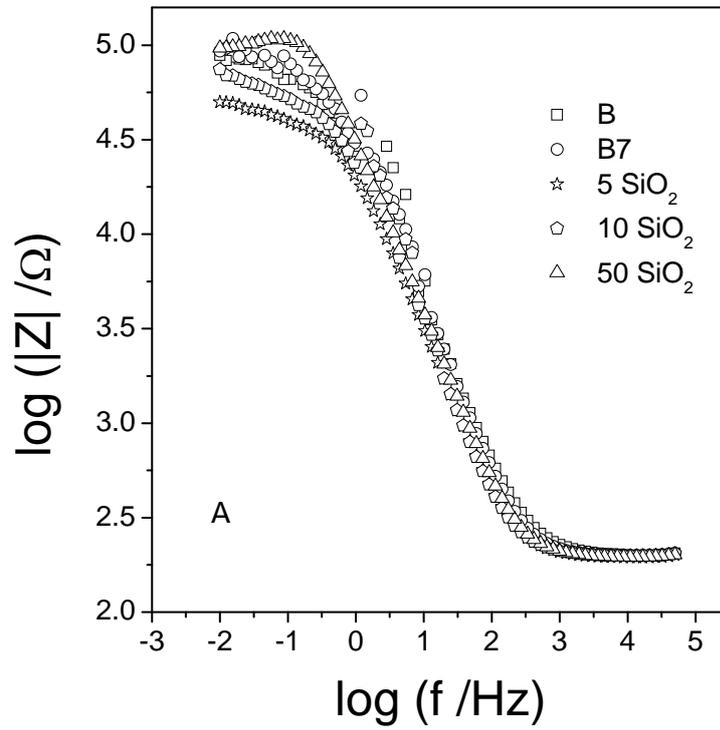
Figura 5 – Diagrama de impedância das ligas de alumínio sem tratamento químico e após os seis tratamentos químicos: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\Phi$ vs $\log f$, C) Nyquist, imersos em $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ por 3600s.

Observa-se no diagrama de Bode $\log |Z|$ e $-\phi$ em função $\log f$ (Figuras 6A e 6B) a presença de uma constante alargada que pode ser atribuída à reação de transferência de carga do metal ou à camada de óxido junto com a transferência de carga. No diagrama de Nyquist (Figura 4C) as amostras com tratamento químico utilizando 5000 mg/L de nanopartículas de SiO_2 apresentaram maior valor de Z_{real} em 10 mHz : (50 SiO_2 $Z_{\text{real}} = 110 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), (B7 $Z_{\text{real}} = 90 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), (B $Z_{\text{real}} = 85 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), (10 SiO_2 $Z_{\text{real}} = 70 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), (5 SiO_2 $Z_{\text{real}} = 50 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), (B1 $Z_{\text{real}} = 6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), (B7 $Z_{\text{real}} = 5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). O aumento do semicírculo pode ser atribuído à incrustação de nanopartículas sobre a superfície durante o tratamento químico, aumentando assim sua resistência.

^a Mestranda, Química - UFGD

^b PhD, Química -Unesp

^c PhD, Química - UFGD



^a Mestranda, Química - UFGD

^b PhD, Química - Unesp

^c PhD, Química - UFGD

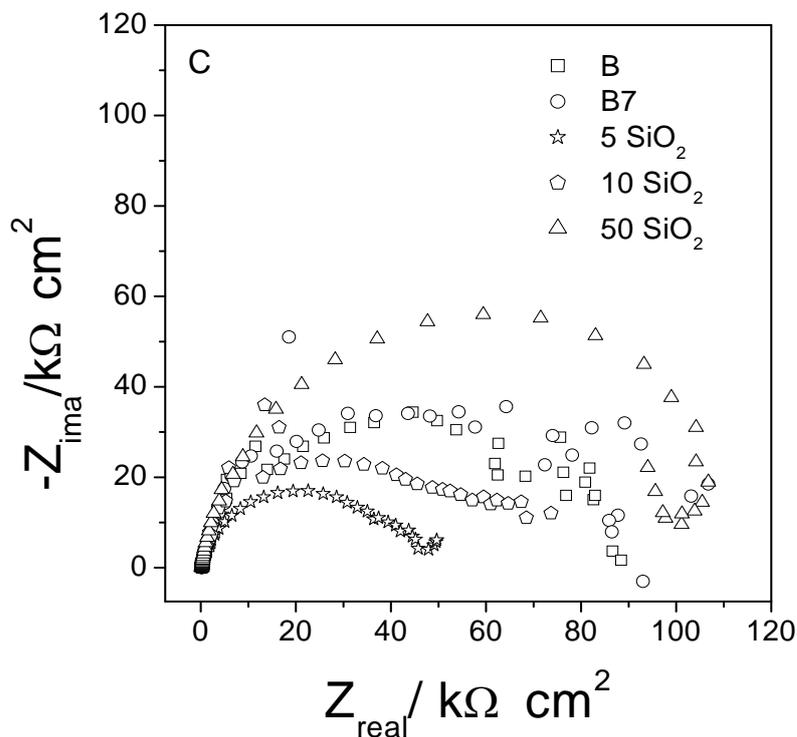


Figura 6 – Diagramas de impedância das ligas de alumínio sem tratamento químico e após os tratamentos químicos utilizando nanopartículas de SiO₂: A) log |Z| vs log f, B) -Φ vs log f, C) Nyquist, imersos em 1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ por 3600 s.

Conclusões

Os tratamentos químicos B7, 5 SiO₂, 10 SiO₂ e 50 SiO₂ forneceram uma melhora na superfície do alumínio, tornando-a homogênea e visivelmente mais agradável em relação ao alumínio como recebido.

Os resultados das medidas eletroquímicas indicaram que a utilização de 5000 mg L⁻¹ de nanopartículas de SiO₂ na composição do banho químico, aumentou a resistência contra a corrosão sem alterar o aspecto agradável (anodizado fosco).

Referências bibliográficas

- [1] MOREIRA, A. H.; CAVALCANTE, E.; **Efeito do sulfato, nitrato e fosfato na estabilidade eletroquímica do alumínio e da liga de alumínio 6005-t5 em meio de cloreto**, In: Simpósio brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica (2002) Araraquara, Anais, São Paulo: UNESP, p. 545-546.
- [2] CARRIER, X.; MARCEAU, E.; LAMBERT, J. F.; CHE, M.; **Transformation of γ-alumina in aqueous suspensions**. J. Colloid Interface Sci. 308 (2007) p. 429–437.

^a Mestranda, Química - UFGD

^b PhD, Química -Unesp

^c PhD, Química - UFGD

- [3] EUZEN, P.; RAYBAUD, P.; KROKIDIS, X.; TOULHOAT, H.; LOARER, J. L.; JOLIVET, J. P.; **Alumina**, Handbook of Porous Solids (2002) p.1591–1638.
- [4] RAVEH, A.; TSAMERET, Z. K.; GROSSMAN, E.; **Surface characterization of thin layers of aluminium oxide**, Surf. Coat. Technol. 88 (1997) p. 103–111.
- [5] RIDER, A. N.; ARNOTT, D. R.; **Boiling water and silane pre-treatment of aluminium alloys for durable adhesive bonding**, Int. J. Adhes. Adhes. 20 (2000) p. 209–220.
- [6] STÅLINN, A.; HJERTBERG, T.; **Influence of surfasse composition on initial hydration of aluminium in boiling water**, Appl. Surf. Sci. 74 (1994) p. 263–275.
- [7] VARGEL, C.; **Corrosion aluminium**, Elsevier Paris:, (2004).
- [8] GONÇALVES TEIXEIRA, D; **Estudos da preparação de superfície da liga AA6063T5 e do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânico a base de siloxano-PMMA para aplicação anticorrosiva**. Tese de Doutorado. Instituto de Química – UNESP, 2000.
- [9] MALACHESKY, P.; **The encyclopedia of the electrochemistry of elements VI-3 aluminium** (1976) New York: Marcel Dekker, p. 130-142.
- [10] SALOMÃO, D. T.; **Tratamento químico da superfície de ligas á base de alumínio em soluções alcalinas**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico. Orientador: Cecilio Sadao Fugivara. (2005), 76f.
- [11] FLIS, J.; KOWALCZYK, K. **Effect of sulphate anions on tunnel etching of aluminium**. **Journal of Applied Electrochemistry** (1995) p. 507, 1995.
- [12] Clay, M.; Cui, Q.; Sha, Y.; Chen, J.; Rondinone, A. T.; Wu, Z.; Chen, J.; Gu, Z. **Galvanic synthesis of bi-modal porous metal nanostructures using aluminum nanoparticle templates** (2012) p.143-147.

^a Mestranda, Química - UFGD

^b PhD, Química -Unesp

^c PhD, Química - UFGD