

Estudo em solução salina do comportamento do Alumínio Anodizado e colorido
Natal Nerímio Regone¹***Abstract***

Aluminum undergoes corrosion when exposed to rain and sun. The anodization of aluminum causes the formation of a surface layer that provides greater protection against corrosion and wear. Anodized aluminum can be colored for architectural applications. The purpose of this study was to anodize pure aluminum, color the anodized samples, and evaluate their behavior in saline solution. To this end, samples of commercial grade aluminum were pickled, neutralized, anodized, and colored. Anodization was performed in a solution of 3.80 mol/L of sulfuric acid. The samples were characterized by open circuit potential corrosion testing, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a solution of 0.51 mol/L NaCl. This solution produced a black color on the anodic film. The measurements of open circuit potential indicated a certain degree of variation in the anodized colored aluminum. The EIS measurements indicated that the samples processed by pulsed current showed higher capacitance and resistance.

Keywords: Anodizing, Aluminum, colored

Resumo

O alumínio sofre corrosão quando exposto às condições do meio ambiente, tais como, chuva, sol, intempéries. Realizando o processo de anodização sobre o alumínio forma-se uma camada superficial que o protegerá mais contra a corrosão e ao desgaste externo. Para aplicações arquitetônicas, este alumínio anodizado por ser colorido. O objetivo desta pesquisa foi anodizar o alumínio puro, colorir as amostras anodizadas e avaliar seu comportamento em solução salina. Utilizou-se amostras de alumínio de uma chapa comercial 1200 que passaram por decapagem, neutralização, anodização, e colorimento. A anodização foi realizada em solução de ácido sulfúrico 3,80 mol/L. As amostras foram caracterizadas em ensaio de corrosão por Potencial de Circuito Aberto, e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em solução de NaCl 0,51 mol/L. Como resultado obteve-se a cor preta sobre o filme anódico a partir da solução utilizada. Nas medidas de potencial de circuito aberto, o alumínio anodizado colorido mostrou certa variação. As medidas de EIE mostraram que as amostras processadas pela corrente pulsada têm melhores resultados em termos de capacitância e resistência.

Palavras-chave: Anodização, Alumínio, colorido

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

Introdução

Klakurková e outros autores pesquisaram sobre defeitos na superfície em peças de alumínio anodizado. Neste trabalho foi estudado a influência do substrato, processo de fabricação da peça, tratamento térmico e anodização. As análises químicas realizadas constataram a existência de defeitos antes do crescimento do filme, que foram provenientes dos processos de fundição das amostras (1). O tipo de grão revela uma influência no processo de formação da camada anódica (2).

Foi possível realizar a anodização em solução de ácido málico, contudo houve a queima do filme de óxido devido aos altos campos elétricos. Os poros cresceram no início do processo de anodização, e se fecharam ao térmico da anodização. Os diâmetros dos poros variaram de 300 a 800 nm, com vários defeitos para tensão aplicada de 250V (3).

Em amostras anodizadas e seladas houve melhor resistência a corrosão em relação às amostras processadas por anodização dura e seladas. A anodização dura gerou poros mais largos. Após a selagem dos poros, os mesmos foram preenchidos com óxidos que aumentaram a quantidade de pseudoboemita. A presença de pseudoboemita tornou a camada de óxido mais suscetível à corrosão, onde ocorreu a absorção de íons de Cl^- (4).

Na anodização realizada por corrente pulsada verificou-se que para curto tempo que a corrente está desligada e a baixa densidade de corrente proporciona a formação de poros mais uniformes, contudo para tempos intermediários de corrente ligada/desligada e alta densidade de corrente aumenta a espessura da camada anódica (5). No trabalho de Mirzaei e Bahroloom foi avaliado o processo de anodização por corrente pulsada, e o colorimento deste alumínio anodizado. O pulso de corrente possibilitou a melhoria na cor obtida, sem precisar mudar a composição da solução. Pelo processo pulsado conseguiu-se um aumento na distribuição e na uniformidade dos poros, em virtude da corrente se distribuir uniformemente e pela dissipação de calor. O filme (colorido) depositado sobre o alumínio anodizado (a alta temperatura) em corrente contínua não se formou com boa qualidade. Este fato é atribuído ao efeito de dissolução do óxido (6).

O objetivo deste trabalho foi anodizar chapas de alumínio comercial da liga 1200, colorir em solução orgânica o alumínio anodizado, e verificar o comportamento do alumínio (anodizado e colorido) em solução salina através dos ensaios de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

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

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

Antes do processo de anodização, as amostras foram decapadas em solução 2,5 mol/L de NaOH durante 3 minutos e lavadas com água destilada (estes dois processos foram realizados duas vezes), depois colocou-se as amostras em solução neutralizante 15,90 mol/L de HNO₃ 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 3,80 mol/L, e como contra-eletródo 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 de pH 4,50. Ao término da anodização as amostras foram enxaguadas em água destilada. 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. 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). Utilizou-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina. Na técnica de EIE, 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 10⁵ Hz. A solução de análise das medidas eletroquímicas foi NaCl 0,51 mol/L. 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)
D34	100	80	15	30	26
D35	100	60	15	30	25
D36	100	40	15	30	25
D37	-	100	15	30	25

Resultados e discussão

Em seguida apresenta-se a imagem da amostra (D37) anodizada e colorida. As outras imagens das outras amostras mostraram-se semelhantes. Verifica-se que pela solução corante utilizada obtém-se a cor preta no alumínio anodizado.

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

**Figura 1 - Fotografia da amostra D37**

Na tabela 3 tem-se os dados de espessura das camadas anódicas das amostras de alumínio anodizado e colorido.

Tabela 3 – Espessura das amostras anodizadas e coloridas

Amostra	Ciclo de Trabalho (%)	Tempo (min)	Tempo on (min)	Espessura (μm)
D34	80	30	24	13,31 \pm 0,21
D35	60	30	18	10,38 \pm 0,19
D36	40	30	12	8,29 \pm 0,20
D37	100	30	30	13,40 \pm 0,20

A tabela 3 mostra que as espessuras das amostras processadas por corrente contínua e pulsada (D34 e D37) têm a mesma ordem de grandeza. Entretanto, deve-se considerar que no processo feito em corrente pulsada, o tempo em que a corrente está ligada é menor. A amostra D36 tem o menor valor de espessura da camada de óxido de alumínio em virtude do menor tempo on de processo. Na figura 2 apresenta-se a curva da tensão em função do tempo obtida no processo de anodização das chapas de alumínio.

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

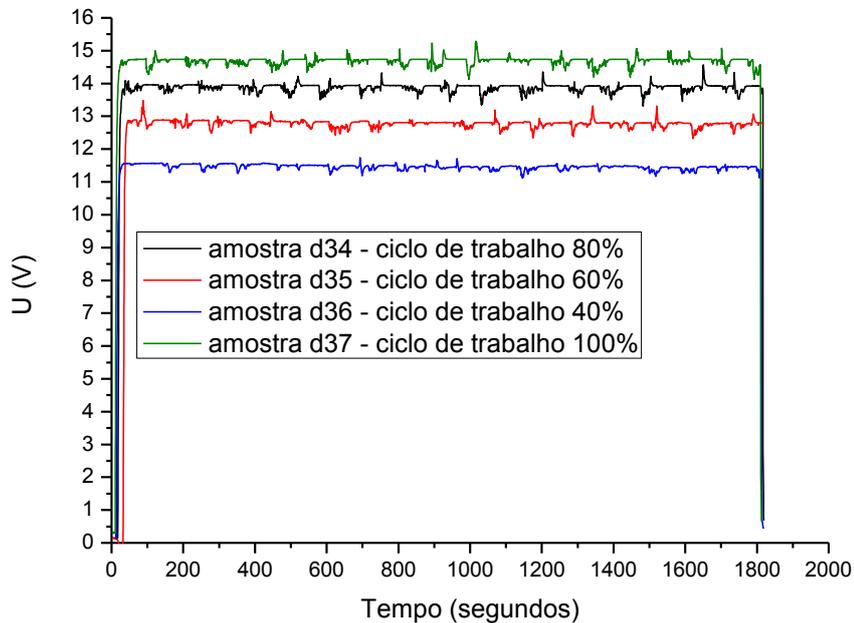


Figura 2 - Curva da tensão obtida no processo de anodização

No processo de anodização das amostras fixou-se a tensão em 15V. Contudo, pelo processo inerente à corrente pulsada ocorre a diminuição da tensão quando foi aplicada a mesma. Na aplicação da corrente contínua praticamente não há perdas de tensão. No processo por corrente pulsada, o ciclo de trabalho de 40% mostra-se com maior perda de tensão (amostra d36). Na figura 3 apresenta-se as curvas de corrente pulsada e contínua obtidas no osciloscópio digital.

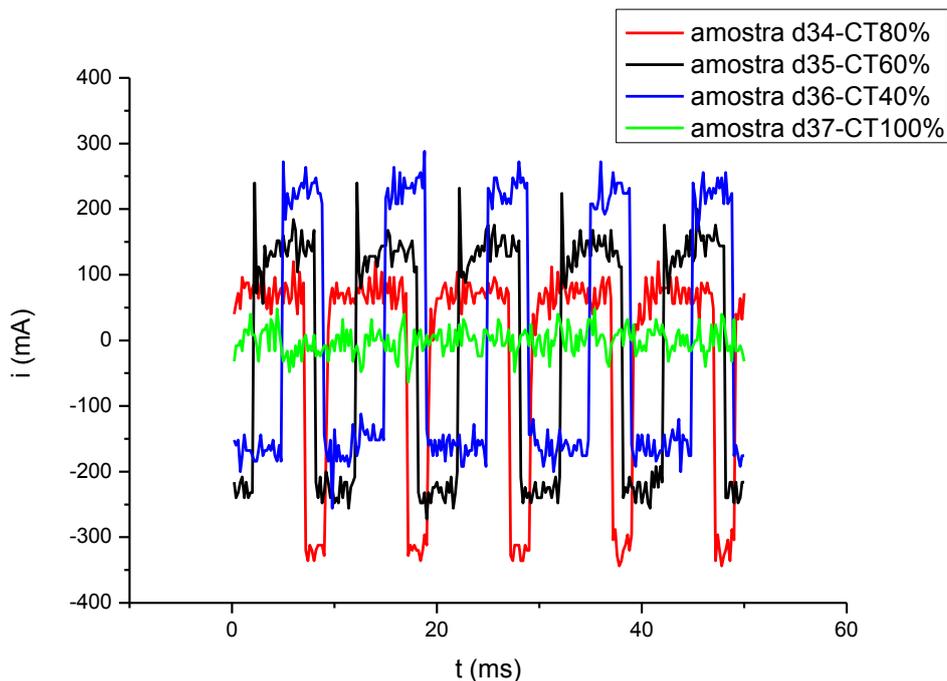


Figura 3 - Gráfico das curvas de corrente pulsada e contínua obtidas durante a anodização das amostras

Os dados de corrente do osciloscópio foram obtidos em 10 minutos de processo. O processo por corrente contínua ou pulsada permite que obtenha uma corrente mais alta ou mais baixa. A corrente contínua apresenta o menor valor segundo a figura 3. Os processos por corrente pulsada possibilitam obter maiores valores de corrente de onda quadrada. O ciclo de trabalho de 40, 60 e 80% apresentaram um valor médio de corrente de 450, 400 e 420 mA, segundo a figura 3. A figura 4 apresenta os dados de potencial de circuito aberto obtido por imersão das amostras em solução salina.

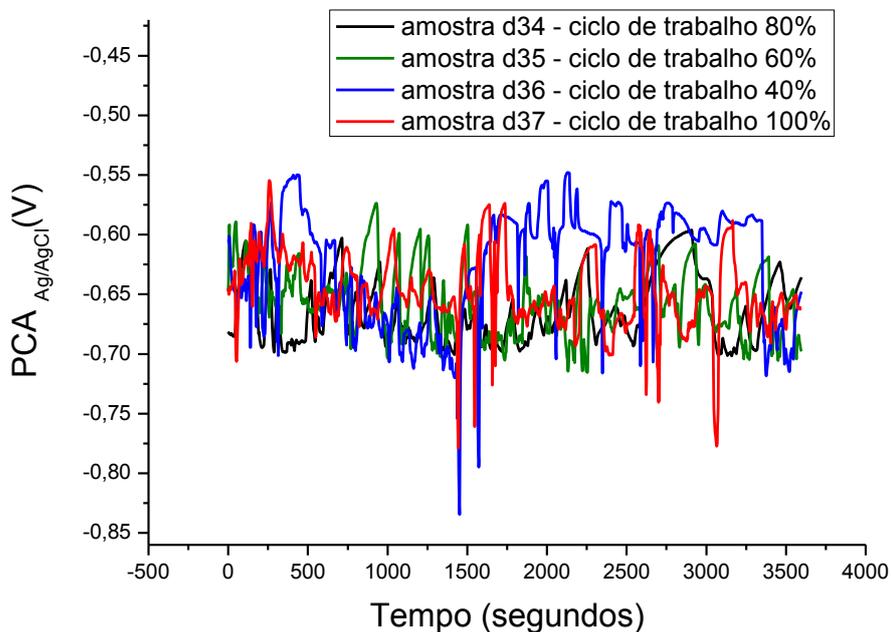


Figura 4 - Curvas das amostras anodizadas e coloridas submetidas ao ensaio de potencial de circuito aberto (PCA)

A figura 4 mostra as curvas de potencial de circuito aberto das amostras anodizadas e coloridas. Estas amostras foram imersas em solução de NaCl 0,51 mol/L durante uma hora. No período de análise nota-se que o PCA oscilou. Esta oscilação pode estar associada ao fato de não ter sido feito o processo de selagem das amostras após o término do colorimento em solução orgânica. As figuras 5 e 6 apresentam os gráficos de módulos de impedância e de ângulo de fase obtidos no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

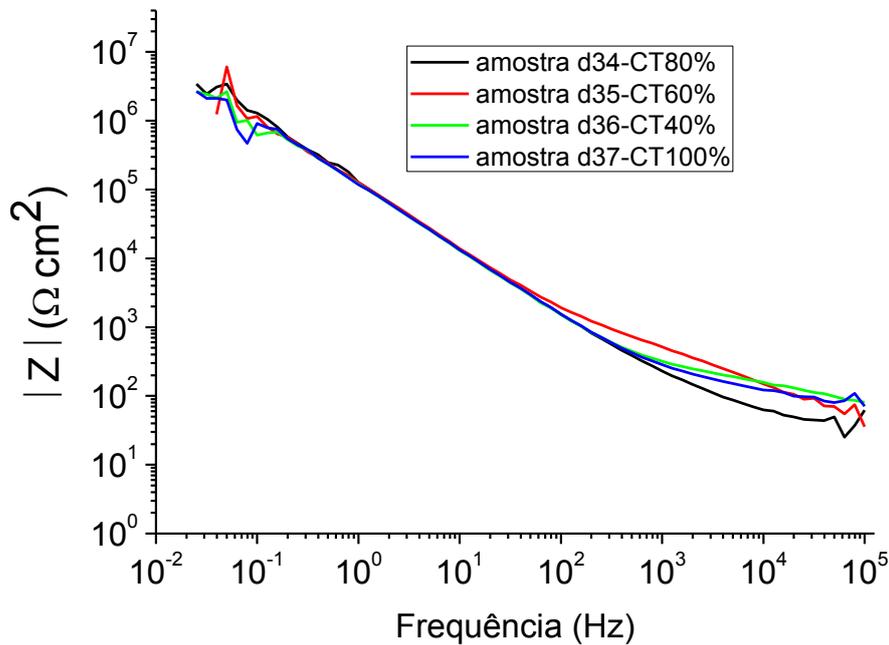


Figura 5 - Curva do Módulo de Impedância em função da frequência (das amostras anodizadas e coloridas)

A faixa de 10^2 a 10^5 está relacionada à presença de poros ou defeitos do revestimento, neste caso seria na camada porosa (7). No gráfico do módulo de impedância, o patamar que surge em baixas frequências é correspondente a resistência da camada barreira que está abaixo de 10^7 ohm.cm². Este patamar não poderia se referir resistência camada barreira, pois neste caso deveria apresentar um valor acima de 10^7 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 (7).

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

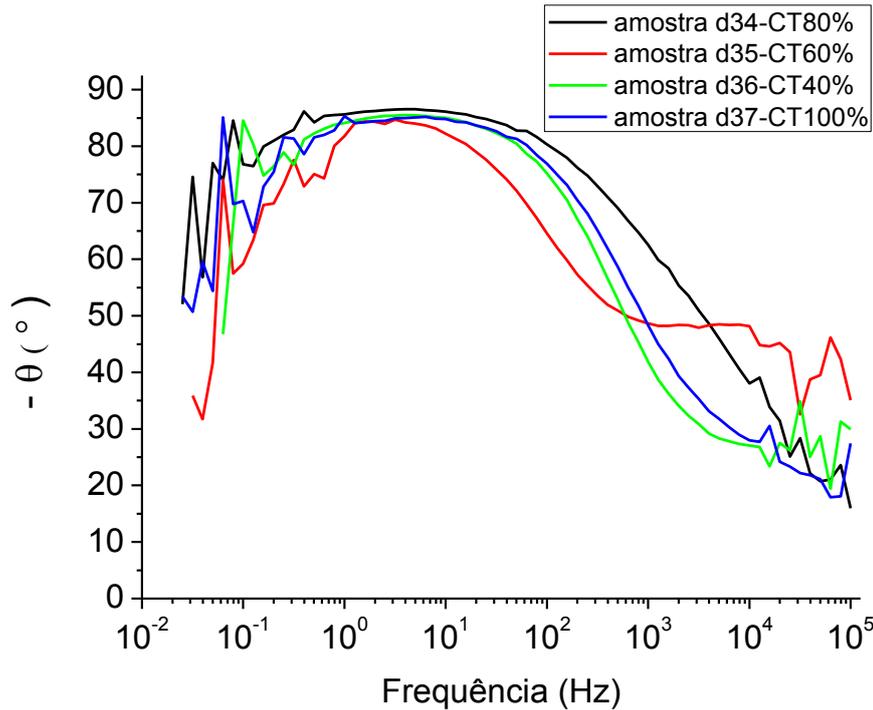


Figura 6 - Curva de Bode Fase das amostras anodizadas e coloridas

Havendo somente uma constante de tempo associada para as amostras que foram anodizadas e coloridas, confirma-se que não foi realizada a selagem nas amostras. O ângulo máximo de fase está em torno de 90 °, o que indica um comportamento capacitivo das amostras (8).

As curvas obtidas pelos ensaios eletroquímicos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 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. Este circuito foi baseado nos modelos propostos por Hakimizad, A. et al. e por Huang, Y. et al., que organizaram o circuito equivalente em série com os constituintes referentes à camada porosa, barreira e outros (9, 10). Considerando que as camadas barreira, porosa e colorida estão adjacentes, os principais elementos do circuito equivalente foram colocados em série.



Figura 7 - Circuito Equivalente proposto para o alumínio anodizado e colorido

Sendo: EFC1 referente ao elemento de fase constante da camada colorida; R1 referente à resistência da camada colorida, EFC2 referente ao elemento de fase constante da camada porosa, EFC3 referente ao elemento de fase constante da camada barreira.

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

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 (11).

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

Amostra	Ciclo de trabalho (%)	C1-color (F/cm ²)	R1-color (Ωcm ²)	C2-porosa (F/cm ²)	C3-barreira (F/cm ²)
d34	80	$3,98 \times 10^{-6}$	$3,09 \times 10^3$	$5,72 \times 10^{-3}$	$1,75 \times 10^{-6}$
d35	60	$1,43 \times 10^{-6}$	$1,98 \times 10^6$	$1,97 \times 10^{-4}$	$7,91 \times 10^{-5}$
d36	40	$1,46 \times 10^{-6}$	$4,25 \times 10^6$	$3,06 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-5}$
d37	100	$2,34 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^6$	$4,58 \times 10^{-3}$	$3,91 \times 10^{-6}$

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

Segundo os dados apresentados na tabela 3, as resistências das camadas coloridas das amostras anodizadas nos ciclos de trabalho de 40, 60 e 100% mostraram os melhores valores. A capacitância da camada porosa da amostra anodizada por corrente pulsada com ciclo de trabalho de 60% tem o valor mais eficiente por ter o menor valor, indicando maior espessura segundo o cálculo da capacitância por $C=\epsilon\epsilon_0 A/d$. A amostra anodizada por corrente pulsada com ciclo de trabalho de 80% (amostra d34) mostra o melhor valor de C3, por ter o menor valor e por indicar que a camada barreira está mais espessa entre as camadas barreiras das outras amostras.

Nota-se que a capacitância da camada porosa (C2) das amostras têm um alto valor, este fato deve ter ocorrido em virtude da inserção do pigmento orgânico nos poros da camada anódica. Ao estarem inseridos nas paredes porosas, provavelmente acarretou no aumento do valor de capacitância.

Conclusões

A corrente pulsada leva a diminuir a tensão de processo, contudo aumenta a corrente do ciclo de trabalho em relação à corrente contínua. A espessura da camada anódica é mais eficiente para processo de anodização realizado em corrente pulsada. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica possibilitou verificar que o processamento realizado em corrente pulsada indica melhor resistência a corrosão em solução salina.

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

Referências bibliográficas

- (1) KLAJKURKOVÁ, L.; JULIŠ, M.; CELKO, L.; HORYNOVÁ, M.; HÉGR, E.; ŠVEJCAR, J. Analysis of surface defects of aluminium components with hard anodized layers. **Engineering Failure Analysis**, v. 56 p. 300–306, 2015.
- (2) DONATUS, U.; THOMPSON, G.E.; ELABAR, D.; HASHIMOTO, T.; MORSCH, S. Features in aluminium alloy grains and their effects on anodizing and corrosion. **Surface & Coatings Technology**, v. 277, p. 91-98, 2015.
- (3) KIKUCHI, T.; YAMAMOTO, T.; SUZUKI, R.O. Growth behavior of anodic alumina formed in malic acid solution. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 907-013, 2013.
- (4) Shih, T. S. Corrosion resistance and high-cycle fatigue strength of anodized/sealed AA7050 and AA7075 alloys. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 997-1003, 2015.
- (5) CHUNG, C.K.; LIAO, M.W.; CHANG, W.T.; LIU, T.Y. On characteristic of pore size distribution in hybrid pulse anodized high-aspect-ratio aluminum oxide with Taguchi method. **Microsystem Technologies**, v. 19, p. 387-393, 2013.
- (6) MIRZAEI, M.; BAHROLOOM, M.E. Influence of pulse currents on the nanostructure and color absorption ability of colored anodized aluminum. **Vacuum**, v. 99, p. 277-283, 2014.
- (7) 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.
- (8) OZCAN, M.; SOLMAZ, R.; KARDAS, G.; DEHRI I. Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 325, p. 57–63, 2008.
- (9) HAKIMIZAD, A.; RAEISSI, K.; ASHRAFIZADEH, F. A comparative study of corrosion performance of sealed anodized layers of conventionally colored and interference-colored aluminium. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 4628-4633, 2012.
- (10) HUANG, Y.; SHIH, H.; DAUGHERTY, J.; MANSFELD, F. Evaluation of the properties of anodized aluminum 6061 subjected to thermal cycling treatment using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Corrosion Science**, v. 51, p. 2493-2501, 2009.
- (11) 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.