
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Influência da concentração de ácido fosfórico na anodização de uma chapa de alumínio

Mirian P. dos Santos^a, Natal N. Regone^a

Abstract

Anodizing with phosphoric acid has been used to forming an anodic layer over Al, and avoiding the use of hazardous substances as chromic acid. The aims of this work were to anodize a pure aluminum plate in phosphoric acid solution and to evaluate the influence of the concentration on the results. A pure aluminum plate was used in 1.2 and 0.6 mol/L phosphoric acid electrolytic solution. The anodization was processed by direct current up to 30V. The anodic layer has been characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and potentiodynamic polarization. The measurements of electrochemical impedance spectroscopy showed that the anodized sample in less concentrated solution had better qualitative results according to the curves of Nyquist, and Bode.

Keywords: Phosphoric acid, Anodization, Impedance.

Resumo

A anodização com ácido fosfórico surgiu com a intenção de formar uma camada anódica sobre o Al e que o descarte de ácido não prejudicasse o meio ambiente. Os objetivos deste trabalho foram anodizar uma chapa de alumínio puro em solução de ácido fosfórico e avaliar a influência da concentração nos resultados obtidos. Foi utilizada uma chapa de alumínio puro em soluções eletrolíticas de 1,2 e 0,6 mol/L de ácido fosfórico. A anodização foi processada por corrente contínua até 30V. A camada anódica foi caracterizada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e por polarização potenciodinâmica. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que a amostra anodizada em solução menos concentrada teve melhores resultados qualitativos segundo as curvas de Nyquist, e Bode.

Palavras-chave: Ácido fosfórico, Anodização, Impedância.

Introdução

Neste trabalho investigou-se o processo de anodização em chapas de Al puro. Objetivo deste trabalho foi produzir uma anodização com um banho que substituísse um eletrólito que contivesse íons a base de cromo e cujo descarte fosse menos agressivo ao meio ambiente. A

^a PHD, Engenheiro de Metalúrgico – UNESP

^b PHD, Química - UNESP

utilização de uma solução mais diluída reduz o consumo de ácido, gera economia ao fabricante, e evita, de certa forma, agredir o meio ambiente ao se fazer o descarte do banho eletrolítico. As amostras foram analisadas pelas técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, e por polarização potenciodinâmica. Espera-se que esta pesquisa possa fornecer informações sobre a influência da concentração do banho eletrolítico sobre o Al anodizado. Os efeitos da aplicação do ácido fosfórico como único eletrólito no banho de anodização, e o comportamento deste filme em solução corrosiva puderam ser avaliados.

Ao se realizar uma anodização com ácido sulfúrico promoveu-se menor resistência a corrosão. A anodização em que se usou ácido fosfórico em uma segunda etapa gerou o aumento no tamanho de poros [1]. Um eletrólito contendo íons de cromo alterou a oxidação do magnésio que estava na fase eutética formando uma região passiva antes do processo de dissolução. O eletrólito não influenciou no cobre e ferro que estavam na fase eutética, pois formou-se entre a fase eutética e o eletrólito uma camada mais estável que impediu o contato entre os íons de cromo e a camada óxida [2].

Uma alternativa para substituir anodização com ácido crômico surgiu pela aplicação de ácido sulfúrico e fosfórico, e de ácido sulfúrico separadamente. Na anodização a base de ácido sulfúrico e fosfórico os diâmetros dos poros ficaram maiores em maior tempo de anodização, devido à dissolução dos mesmos em ácido. Contudo, a solução de ácido sulfúrico produziu uma camada de óxido mais eficiente [3]. A lei ambiental tem restringido o uso de metais pesados, tais como os utilizados na anodização com ácido crômico. Como proposta, a aplicação de anodização com os banhos de ácido sulfúrico com fosfórico e do eletrólito de ácido sulfúrico foram testados. Sendo verificado que a utilização destes eletrólitos no processo de anodização não alterou os resultados de fadiga das amostras [4].

Em solução composta por ácido fosfórico, com a diminuição da concentração do mesmo de 1,0 a 0,3 mol/L ocorreu uma diminuição no tamanho dos poros. Esta diminuição foi atribuída ao fato da maior concentração ácida gerar a dissolução do filme anódico [5].

Metodologia

Utilizou-se uma chapa de Alumínio 1200 na anodização. Esta chapa apresenta % em peso: 98,75 de Al; 1,00 de Si e Fe; 0,05 de Cu; 0,05 de Mn; 0,10 de Zn; 0,05 de Ti. O tamanho das amostras foi de 30X30X0,3mm. As amostras foram decapadas em solução de NaOH 0,5 mol/L a 40°C durante 1 minuto, seguido de enxágue em água deionizada. Em seguida estas amostras foram neutralizadas em H₃PO₄ 0,5 mol/L em 1 minuto, para depois enxaguar em água deionizada. Na anodização foram usadas as soluções de H₃PO₄ 0,6 e 1,2 mol/L. A tensão no processo de anodização foi aplicada na forma de rampa, a uma taxa de 2V/minuto até o limite de 30V. O contra eletrodo usado na anodização foi uma chapa de alumínio. As condições do processo são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições de processo aplicadas na anodização.

Amostra	Solução (M)	Temp. inicial (° C)	Temp. final (° C)	Tempo (minutos)
F1	1,2	28	34	60
F2	0,6	26	29	60

As amostras foram analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e por polarização potenciodinâmica. Nestas medidas o eletrodo de referência foi de Ag/AgCl, o contra eletrodo de platina, a amplitude de sinal de 10mV_{rms}, e velocidade de varredura na

polarização 1mV/s. A faixa de varredura na medida de impedância foi de 10^5 até 10^{-2} Hz. A solução salina das medidas de corrosão foi composta de NaCl 0,51 mol/L; as amostras ficaram imersas nesta solução durante 7 dias. O potenciostato usado nas medidas de corrosão foi o modelo PARSTAT 2273. Uma fonte de corrente contínua modelo POL-13E foi usada na aplicação de tensão durante a anodização. Utilizou-se um multímetro modelo ET-2615A para registrar a tensão aplicada e corrente obtida em função do tempo de anodização.

Resultados e discussão

A Figura 1 a seguir mostra a curva de tensão aplicada no processo de anodização potencioestática, e a corrente registrada no multímetro.

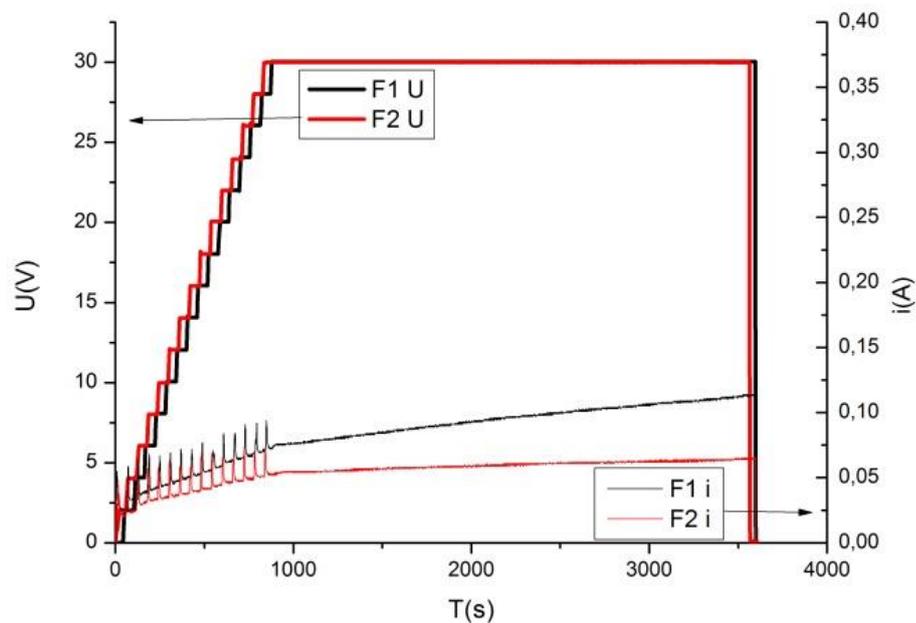


Figura 1 - Gráfico da tensão e corrente do processo de anodização.

Ao aplicar a tensão em forma de rampa nota-se que a corrente aumentava em função do crescimento da tensão. Quando chegou-se ao limite de 30V, a corrente estabilizou-se para a amostra F2. A amostra F1 (anodizada em solução mais concentrada) mostra um pequeno aumento de corrente após a tensão estar fixa em 30V. Sugere-se que este fato pode ter ocorrido em virtude da maior dissolução do filme de Al_2O_3 , pois a solução está mais concentrada em ácido. Verifica-se também que o fato da solução de anodização estar mais concentrada, fez com que obtivesse maior corrente no processo. A menor corrente de anodização foi conseguida em solução de anodização menos concentrada.

Em seguida as Figuras 2 e 3 apresentam os gráficos de Bode e Nyquist obtidos pela técnica de EIE.

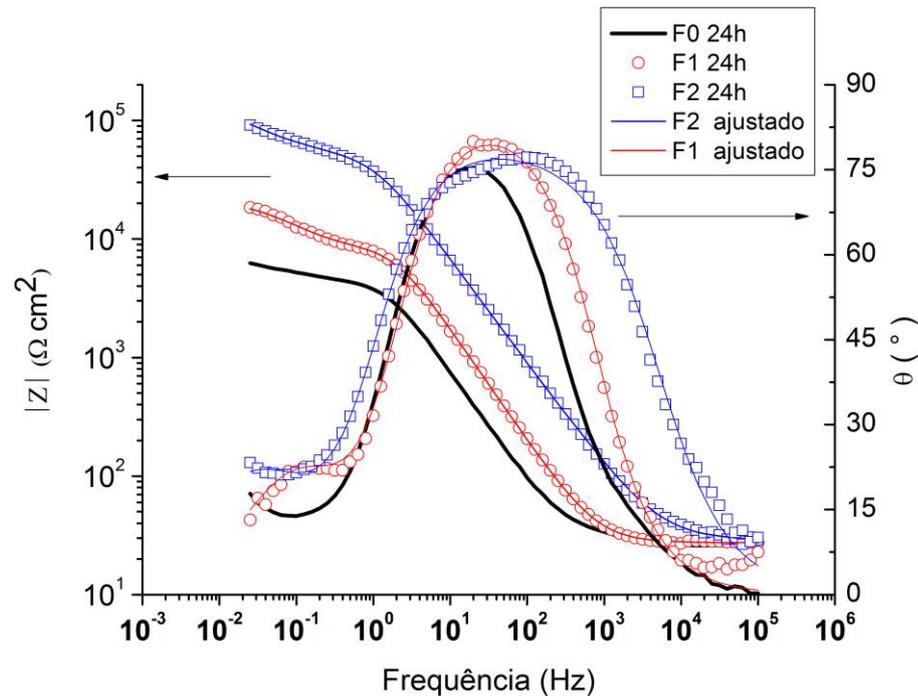


Figura 2 - Gráfico de Bode apresentando módulo de impedância e ângulo de fase.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de 3 amostras: F1, F2, F0. A amostra F0 trata-se do substrato de Al puro, sem filme, usado nas amostras F1 e F2. Estas medidas foram realizadas após 24 horas de imersão das amostras em solução de NaCl 0,51 mol/L. Na curva do módulo de impedância há duas constantes de tempo. Em baixas frequências ($\approx 10^{-2}$ Hz), os dados referem-se à camada barreira, mostrando um processo de corrosão no substrato [6]. Para médias ($\approx 10^1$ Hz) e altas frequências ($\approx 10^5$ Hz) são obtidos valores referentes à camada porosa [7]; e em alta frequência tem-se o elemento para a resistência da solução, que ficará em torno de $20 \Omega\text{cm}^2$. A curva do ângulo de fase mostra uma constante de tempo em médias frequências, provavelmente associada à camada porosa de Al_2O_3 . Em amostras anodizadas e seladas constatou-se a presença de duas constantes de tempo [7]. Nesta pesquisa, não sendo feita a selagem das amostras, verifica-se a presença de uma constante de tempo.

Em baixas frequências, o módulo de impedância é maior para a amostra F2 e menor para a amostra F1. Este fato indica que há uma alteração nos valores de capacitância da camada barreira para cada amostra [7]. Em médias e altas frequências, existe uma alteração na inclinação das curvas de cada amostra nas faixas referentes às camadas porosa e barreira. Esta inclinação irá modificar os valores de capacitância das referidas camadas.

Os valores de módulo de Z, para baixas frequências, referindo à camada barreira mostram valores na ordem de 10^5 . Segundo a literatura, estes dados deveriam estar próximos a $10^7 \Omega\text{cm}^2$. Contudo mesmo sendo menor, isto indicaria um processo de transferência de carga mostrando que há uma corrosão na camada barreira [7].

Os valores de capacitância da camada porosa e barreira foram extrapolados a partir dos gráficos da Figura 2, segundo os cálculos indicados por Gonzalez [8]. Estes dados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados de Capacitância das camadas porosa e barreira obtidos por extrapolação.

Amostra	Cp (F/cm ²)	Cb (F/cm ²)	Rp (Ω cm ²)
F2	51,74 X 10 ⁻⁹	5,68 X 10 ⁻⁶	1.167
F1	172,64 X 10 ⁻⁹	23,48 X 10 ⁻⁶	716

Pelos dados da Tabela 1, nota-se maior valor de resistência da camada porosa para a amostra F2. Nota-se que os valores de capacitância da camada barreira e porosa tendem a aumentar da amostra F2 para a amostra F1. No estudo de Arenas, verificou-se que o aumento do tempo de imersão da amostra levou à diminuição da capacitância. Este aumento no valor da capacitância poderia estar associado a uma corrosão localizada [7]. Neste trabalho, a diminuição da capacitância sugere que o filme de melhor propriedade anticorrosiva é da amostra F2, pois F1 tem o maior valor de capacitância. A Figura 3 mostra o gráfico de Nyquist obtido pela técnica de EIE após 24 horas imersão em NaCl.

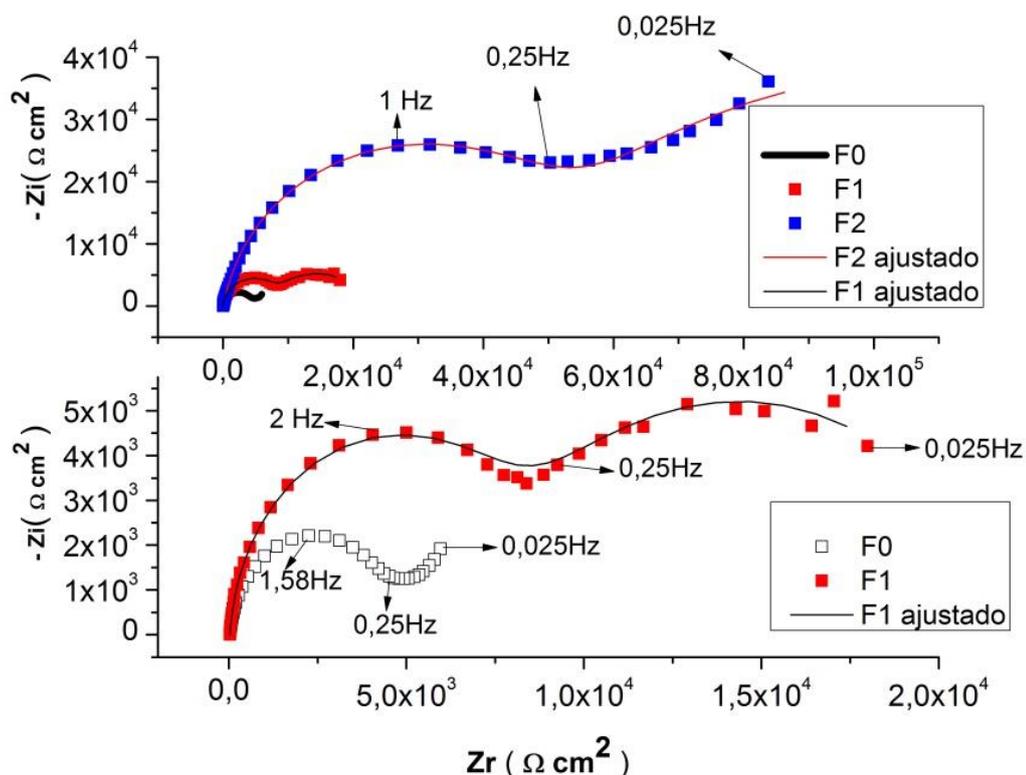


Figura 3 - Gráfico de Nyquist das amostras de Al anodizado e Al puro após 24 horas imersas em solução salina.

Na Figura 3 tem-se identificado as curvas das 3 amostras analisadas na parte superior, e na parte inferior as curvas das amostras em escala ampliada. As amostras F0 e F2 revelam um comportamento capacitivo, seguido de um comportamento difusivo de Warburg mostrando um ângulo de 45° com o eixo horizontal em baixas frequências [9]. A amostra F1 apresenta um arco capacitivo para médias e outro para baixas frequências, o arco capacitivo em baixas frequências sugere um ataque na interface da camada barreira/substrato; em médias frequências atribui-se uma ação corrosiva na camada porosa. O processo difusivo indica que o fenômeno de corrosão não está somente associado à transferência de carga mas também à difusão [10]. O maior diâmetro de arco capacitivo está associado à amostra com maior resistência a corrosão (amostra F2).

Foi feito um ajuste das curvas experimentais através do programa Zview. Simulou-se um circuito equivalente com elementos referentes à camada porosa e barreira para serem ajustados, segundo a literatura indica para alumínio anodizado [6, 8, 11]. O circuito obtido para as amostras anodizadas está apresentado na Figura 4. Os valores dos elementos do circuito equivalente obtidos pelo programa Zview estão apresentados na Tabela 3.

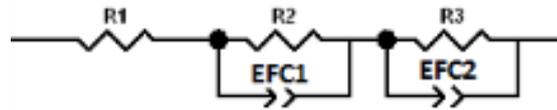


Figura 4 – Circuito equivalente da amostras anodizadas em ácido fosfórico.

Tabela 3 – Valores ajustados dos elementos do circuito equivalente do Al anodizado.

Amostra	R1 (Ωcm^2)	R2 (Ωcm^2)	EFC1 ($\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$)	n	R3 (Ωcm^2)	EFC2 ($\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$)	n	Chi ²
F1	27,28	7.540	$1,13 \times 10^{-5}$	0,98	14.459	$1,71 \times 10^{-4}$	0,77	0,0028
F2	28,41	48.417	$3,75 \times 10^{-6}$	0,92	116.780	$5,32 \times 10^{-5}$	0,70	0,0028

Onde R1=resistência da solução, R2=resistência da camada porosa, EFC1=Elemento de fase constante da camada porosa, n=constante adimensional, R3=resistência da camada barreira, EFC2=Elemento de fase constante da camada barreira. A capacitância não sendo ideal, utiliza-se o elemento de fase constante (EFC). O valor de Chi² representa a precisão do ajuste dos dados simulados do circuito ao dados experimentais das curvas. O módulo de impedância de acordo com a literatura é definido por $Z_{CPE}=1/Y_0(i\omega)^{-n}$ [6]. O valor de n varia de 0 até 1; sendo 1 o EFC é considerado capacitor, sendo 0 o EFC será considerado um resistor.

A Tabela 3 mostra que as resistências da camada porosa e barreira da amostra F2 são superiores à da amostra F1. O EFC referente à camada porosa da amostra F2 é menor, o que sugere maior espessura segundo a equação $C=\epsilon\epsilon_0A/d$ [6]. Os dados da Tabela 3, obtidos pelo ajuste das curvas experimentais utilizando o programa Zview, através do circuito equivalente, corroboram com as medidas obtidas por extrapolação indicadas segundo o método de Gonzalez [8]. A Figura 5 apresenta as curvas das amostras de alumínio puro e anodizadas.

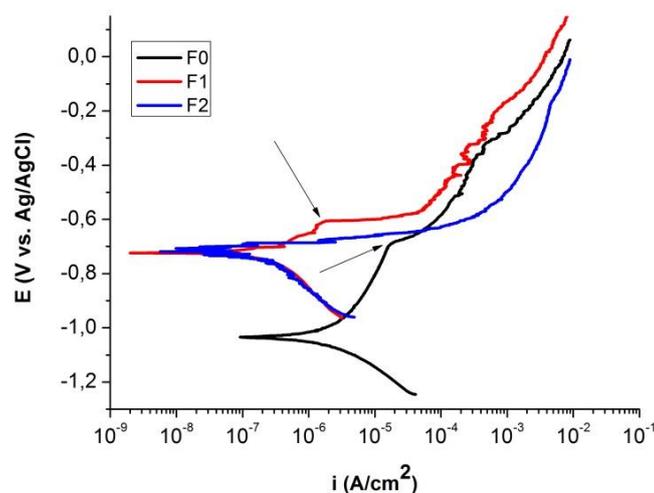


Figura 5 - Curva de polarização potenciodinâmica obtidas das amostras após 7 dias de imersão em NaCl.

As medidas foram feitas no ramo catódico de 0,25V em relação ao potencial de circuito aberto até o limite do equipamento no ramo anódico.

A curva da amostra sem filme (substrato de Al) apresenta potencial de corrosão menos nobre em relação às amostras anodizadas. O potencial de corrosão das duas amostras anodizadas estão próximos; sendo o potencial de corrosão da amostra F2 ligeiramente mais nobre que o da amostra F1. A Tabela 4 mostra os dados obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica.

Tabela 4 – Dados da técnica de polarização Potenciodinâmica extraídos das curvas experimentais após 24 horas de imersão das amostras em NaCl.

Amostra	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)
F0	- 1,034	2,62X10 ⁻⁶
F1	- 0,724	2,74X10 ⁻⁷
F2	- 0,719	1,27X10 ⁻⁷

Constata-se que a amostra F2 tem menor taxa de corrosão. Por não apresentar um filme protetivo a amostra F0 teve a maior taxa de corrosão.

A densidade de corrente de passivação após o potencial de corrosão não é constante, nas amostras F1 e F0. Esta densidade de corrente é crescente até a indicação do rompimento da amostra (E pite, indicado pelas setas). Na amostra F2 a corrente de passivação cresce constantemente sem se notar a formação de E de pite característico nesta curva. Nas amostras F0 e F1 sugere-se a ruptura da amostra pela curva no ramo anódico, contudo a curva de corrente anódica da amostra F2 não caracteriza a presença desta ruptura. No trabalho de Huang em ligas de Al 6063, nota-se a formação de corrente de passivação constante após o potencial de corrosão, com conseqüente ruptura da amostra e formação de pites [12].

A Figura 6 apresenta as fotografias (em escala de cm) das amostras submetidas aos ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica após 6 dias de imersão em solução salina de NaCl. A área exposta a solução de análise foi de 1cm² em uma célula eletrolítica.

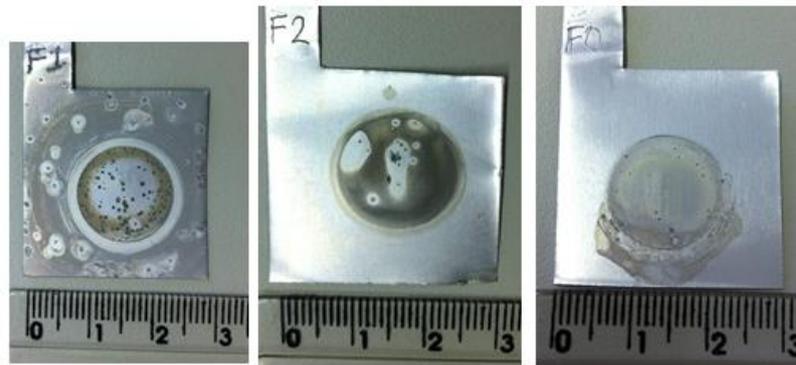


Figura 6 - Foto das amostras com escala em cm expostas à solução salina após 7 dias de imersão em NaCl.

Nota-se por análise visual que a amostra que sofreu maior ataque corrosivo foi a amostra F1. A amostra F2 sendo anodizada mostra a alteração em sua coloração e alguns pontos característicos ao término dos ensaios de impedância e de polarização. A amostra F0 (sem o filme anódico) mostra a área exposta de 1cm² à solução. Após a imersão de 7 dias e os

ensaios eletroquímicos, nota-se que a coloração da área exposta apresentada por F0 está mais clara comparada às amostras anodizadas.

Conclusões

A análise qualitativa da técnica de EIE mostra que a amostra F2 tem melhores propriedades anticorrosivas segundo a Curva de Bode. A curva de Nyquist indicou que a amostra F2 (anodizada em solução menos concentrada) teve maior arco capacitivo sugerindo maior proteção ao substrato de Al. Os dados quantitativos do programa Zview mostraram que a amostra F2 indica melhores condições de resistência a corrosão, devido às maiores resistências e menores capacitâncias. O ensaio de polarização potenciodinâmica teve menor taxa de corrosão na amostra F2. As curvas de densidade de corrente anódica sugerem a formação de pite nas amostra sem filme e na F1(feita em solução mais concentrada). A avaliação visual obtida por imagem fotográfica constata a maior corrosão proveniente da amostra F1, onde se destacam mais pontos de corrosão localizada na área de análise e fora da região analisada. Assim, a utilização de uma solução menos concentrada na anodização proporciona melhores propriedades anticorrosivas para uma amostra anodizada em solução de ácido fosfórico.

Referências bibliográficas

- [1] A. Hakimizad, K. Raeissi, and F. Ashrafizadeh, "Characterization of aluminum anodized layers modified in sulfuric and phosphoric acid baths and their effect on conventional electrolytic coloring," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2438–2445, 2012.
- [2] M. Saenz de Miera, M. Curioni, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 7, pp. 2489–2497, 2010.
- [3] M. A. van Put, S. T. Abrahams, O. Elisseeva, J. M. M. de Kok, J. M. C. Mol, and H. Terryn, "Potentiodynamic anodizing of aluminum alloys in Cr(VI)-free electrolytes," *Surf. Interface Anal.*, vol. 48, no. 8, pp. 946–952, 2016.
- [4] A. M. Cree, M. Devlin, G. Critchlow, and T. Hirst, "Fatigue and fracture assessment of toxic metal replacement coatings for aerospace applications," *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 88, no. 6, pp. 303–310, 2010.
- [5] N. Verma, J. Jindal, K. Chander Singh, and B. Marí Soucase, "Synthesis and characterization of nanoporous anodic oxide film on Aluminum in H₃PO₄ + KMnO₄ electrolyte mixture at different anodization conditions," in *AIP Conference Proceedings*, 2016, vol. 1724, p. 20044.
- [6] V. R. Capelossi, M. Poelman, I. Recloux, R. P. B. Hernandez, H. G. De Melo, and M. G. Olivier, "Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol-gel coating," *Electrochim. Acta*, vol. 124, pp. 69–70, 2014.
- [7] M. A. Arenas, A. Conde, and J. J. De Damborenea, "Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodising layers on 2024 aluminium alloy," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 28, pp. 8704–8708, 2010.

-
- [8] J. Gonzalez, V. Lopez, and A. Bautista, "Characterization of porous aluminium oxide films from ac impedance measurements," *J. Appl. ...*, vol. 2, pp. 229–238, 1999.
- [9] J. C. Liu *et al.*, "Metastable pitting and its correlation with electronic properties of passive films on Sn-xZn solder alloys," *Corros. Sci.*, vol. 99, pp. 154–163, 2015.
- [10] W. A. Badawy, R. M. El-Sherif, and H. Shehata, "Electrochemical behavior of aluminum bronze in sulfate-chloride media," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, no. 10, pp. 1099–1106, 2007.
- [11] Y. Huang, H. Shih, J. Daugherty, and F. Mansfeld, "Evaluation of the properties of anodized aluminum 6061 subjected to thermal cycling treatment using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 10, pp. 2493–2501, 2009.
- [12] Y. Sen Huang, T. S. Shih, and C. E. Wu, "Electrochemical behavior of anodized AA6063-T6 alloys affected by matrix structures," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 264, pp. 410–418, 2013.

* * *