
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).

Avaliação das características morfológicas da camada porosa produzida pela anodização da liga de Al 2024 em ácido sulfúrico-tartárico

Israel L. M. Gonçalves^a, Simone L. D. C. Brasil^b, Denise S. de Freitas^c

Abstract

The good resistance to corrosion of aluminum is due to an oxide coating naturally formed on the metal surface. This property can be improved by anodising the surface. The morphological characteristics of the layer created by this electrochemical treatment directly influence the performance of aluminum alloys in relation to corrosion. Thus, this work presents the morphological characteristics' evaluation of the anodic layer produced by anodising in sulfuric-tartaric acid for 25 min at 14 V and 40 °C. The characterization techniques used were MEV, scratch test and hardness, whose purposes were to obtain information about the thickness of the layer formed, as well as to evaluate its hardness and adhesion to aluminum. In addition, a profilometer was used to analyze the surface's roughness before and after anodising, which shows an increase of roughness after the process.

Keywords: aluminum, anodising, anodic layer, morphology, roughness,

Resumo

O bom desempenho do alumínio contra a corrosão se deve à formação natural de uma camada superficial composta por um óxido protetor. Essa característica pode ser aprimorada pela anodização da liga. As características morfológicas da camada gerada por esse tratamento eletroquímico influenciam diretamente no desempenho das ligas de alumínio com relação à corrosão. Desta forma, esse trabalho apresenta a avaliação das características morfológicas da camada anódica produzida pela anodização em ácido sulfúrico-tartárico por 25 min a 14V e 40°C. As técnicas de caracterização utilizadas foram MEV, *scratch test* e dureza, que tiveram como intuito obter informações quanto à espessura da camada formada, bem como avaliar a dureza e a aderência da camada ao alumínio. Além disso, um perfilômetro foi utilizado para análises quanto à rugosidade da superfície antes e depois da anodização, mostrando o aumento da rugosidade após o processo.

Palavras-chave: alumínio, anodização, camada anódica, morfologia, rugosidade.

^a Doutorando-Pesquisador - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Nacional de Tecnologia.

^b D.Sc.-Professora Titular - Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro.

^c Ph.D.-Engenheira de Corrosão - Instituto Nacional de Tecnologia.

Introdução

O alumínio tem sido amplamente estudado devido ao seu abrangente campo de aplicações industriais (1). O metal comercialmente puro apresenta considerável resistência à corrosão e elevadas condutividade térmica e elétrica, porém não possui uma boa resistência mecânica (2).

As ligas Al-Cu, com aproximadamente 4% do elemento de liga, classificadas como pertencentes à série 2XXX, possuem cobre como constituinte secundário, cujo principal motivo para essa adição é o aumento da resistência mecânica do material (3).

O aumento da resistência mecânica se deve à formação de pequenos precipitados finamente dispersos e coerentes com a matriz. Entretanto, de acordo com o autor, a adição do cobre como elemento de liga causa também uma diminuição na sua resistência à corrosão (4).

Por outro lado, quando é adicionado magnésio à liga Al-Cu, observa-se uma melhora na resistência a corrosão da liga, uma vez que o magnésio apresenta potencial de redução próximo ao do alumínio. Quando seu teor é superior a 1%, essa é denominada por liga Al-Cu-Mg, como, por exemplo, a liga 2024, que possui 1,5% em magnésio na sua composição (2).

A menor susceptibilidade do alumínio à corrosão quando comparada a do aço carbono, por exemplo, se deve à formação natural de um revestimento óxido protetor na superfície do metal. Entretanto, quando esse filme protetor é rompido o metal passa a ficar vulnerável à ação corrosiva do meio (2).

Visando garantir um bom desempenho do alumínio, algumas técnicas de tratamento de superfície podem ser empregadas, como por exemplo, a anodização, que é um processo eletroquímico que visa, pela aplicação de potenciais anódicos, ao aumento forçado da espessura dessa camada de óxido (Al_2O_3) protetor que já existe sobre a superfície do alumínio. Desta forma, esse trabalho apresenta a avaliação das características morfológicas da camada produzida pela anodização em ácido sulfúrico-tartárico. Para tanto, foram realizados ensaios de dureza, teste de risco, perfilometria e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Metodologia

A liga de alumínio 2024-T351 foi o material utilizado na confecção dos corpos de prova retangulares com dimensões 20 mm x 15 mm x 6 mm. Antes da anodização, as amostras foram desengorduradas em banho ultrassônico de acetona (P.A) por 15 minutos, submetidas ao ataque químico de uma solução de NaOH (10%) a 40°C por 50 segundos e, por fim, expostas à solução de HNO₃ 50% para a remoção de qualquer partícula intermetálica presente na superfície antes da anodização. Entre cada uma das etapas descritas, água destilada foi utilizada para a rinsagem dos corpos de prova.

A solução de anodização foi preparada em água destilada utilizando ácido sulfúrico (98%) e ácido tartárico (P.A), com concentração final de 40g/L e 80g/L, respectivamente. O tempo de anodização em todos os casos é de 25 minutos com aplicação de potencial de 14V. A célula de anodização consiste de um corpo de prova centralizado em um contraeletrodo de platina de formato cilíndrico e área aproximada de 47 cm².

A Figura 1 mostra o esquema de montagem do eletrodo de trabalho (corpo de prova) e do contraeletrodo de platina.



Figura 1 - Posição do corpo de prova em relação ao contraeletrodo.

Para a etapa de selagem, o procedimento foi realizado pela imersão dos corpos de prova em água destilada a 98°C por 20 minutos.

Com o intuito de avaliar os efeitos da anodização na rugosidade da superfície do alumínio, um ensaio de perfilometria foi realizado antes e depois do processo de anodização utilizando o equipamento ST400 Perfilometer da Nanovea®.

Para a realização da análise da camada anódica por microscopia eletrônica, um corpo de prova foi cortado de forma a expor a seção transversal, que posteriormente foi lixada e polida, tornando possível mensurar a espessura da camada formada durante a anodização.

Utilizando o mesmo equipamento, foi avaliada a influência da camada formada na dureza do material. Para tanto, ensaios de medição de dureza foram realizados antes e depois do processo de anodização. Visando obter um valor médio, a análise foi realizada em 5 pontos distintos da superfície do material, com a força sendo aplicada por 15 segundos em cada ponto. Após aplicação das forças de teste 5 kg, 10 kg, 20 kg, 30 kg e 50 Kg, foi adotado para todas as amostras 10 kg. Com esta força, a marcação de comprimento das diagonais da área em que a carga foi aplicada se mantém constante e bem definida para o tipo de material estudado. A figura 2 mostra um exemplo de como é realizada a marcação das diagonais para

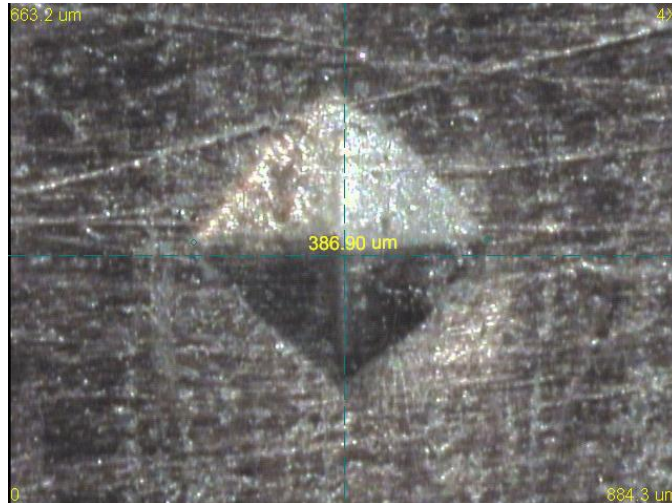


Figura 2 – Exemplo de medição do comprimento das diagonais para cálculo da dureza.

O número de dureza Vickers (HV) está relacionado com a força aplicada e a área da superfície em que ocorre a marcação permanente da ponta do indentador utilizado. A Esse parâmetro pode ser calculado a partir da seguinte equação:.

$$HV = \frac{2 * F_z * \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2}$$

Em que F_z representa a força aplicada, d , o valor médio das duas diagonais medidas em cada ponto e α o ângulo da face da ponta de diamante do indentador utilizado. Neste trabalho, α é igual a 120° .

A avaliação quanto à aderência da camada anódica ao alumínio é medida pela resistência ao arranhamento (*scratch test*) e foi realizada utilizando o equipamento UMT-2 SYS da Bruker® operado de forma a aplicar a carga progressivamente. Os ensaios foram realizados variando a carga de 0,09 kg a 5 kg e o comprimento do arranhão foi de 3 mm. A carga foi aplicada a uma taxa de 30 N/min e o indentador utilizado foi o do tipo *Rockwell* com um diâmetro na ponta de 200 μm . Durante os ensaios de *scratch test*, que duraram em torno de 98 segundos, a carga normal, a força de atrito e a largura do risco foram obtidos em tempo real. Foram realizados, ao todo, 5 riscos que foram analisados por microscopia ótica.

Resultados e discussão

Os resultados encontrados nas análises de perfilometria mostram o efeito do processo de anodização na rugosidade do material. A Tabela 1 mostra os valores encontrados para cada um dos parâmetros de rugosidade que podem ser utilizados. A primeira coluna de valores é referente à análise realizada antes do processo de anodização, enquanto a segunda refere-se à análise posterior a esse tratamento de superfície.

Tabela 1 – Valores para cada um dos parâmetros referentes à rugosidade antes e depois da anodização.

	Parâmetros de amplitude	
	Antes	Depois
Rp	0,290 μm	0,728 μm
Rv	0,274 μm	0,652 μm
Rz	0,564 μm	1,380 μm
Rc	0,318 μm	0,678 μm
Rt	0,988 μm	3,194 μm
Ra	0,105 μm	0,221 μm
Rq	0,134 μm	0,298 μm

Ao analisar os valores de qualquer um dos parâmetros de rugosidade, é possível observar que o processo de anodização aumentou a rugosidade do material, mostrando-se, portanto, como um eficiente método de modificação da morfologia da superfície do alumínio. O parâmetro mais frequentemente utilizado, Ra, que se refere à rugosidade média da superfície, aumentou significativamente após a realização do processo de anodização.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) viabilizou a obtenção da espessura da camada formada durante o processo de anodização. De fato, o valor de aproximadamente 4 μm está de acordo com o reportado na literatura (5). Além disso, esse valor é muito superior à espessura de 5 nm da camada de óxido formada espontaneamente sobre o alumínio (2). A análise permitiu também observar a aderência da camada formada ao substrato, mostrando-se, de fato, como um recurso no aumento da resistência das ligas de alumínio à corrosão.

A Figura 3 mostra a camada de óxido protetor formada sobre o alumínio durante a anodização

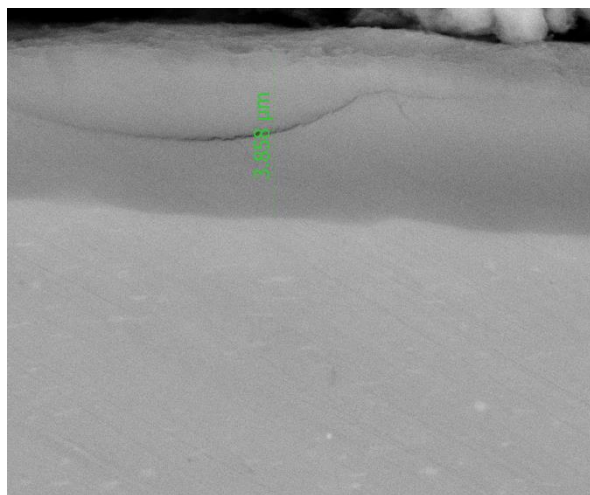


Figura 3 – Exemplo de medição do comprimento das diagonais para cálculo da dureza.

As tabelas 2 e 3 apresentam os resultados encontrados nos ensaios de dureza realizados em 5 pontos da superfície dos corpos de prova antes e depois da anodização, respectivamente. Os valores dos comprimentos das diagonais são representados pelos valores d_1 e d_2 , dos quais se obtém um $d_{\text{médio}}$, que, por sua vez, é utilizado na Equação 1 para obtenção do HV.

Tabela 2 – Resultados encontrados nos ensaios de dureza realizados em 5 pontos da superfície dos corpos de prova antes anodização.

Antes da anodização										
Força aplicada	Comprimento das diagonais (mm)									
	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5	
10 kg	d1=	d2=	d1=	d2=	d1=	d2=	d1=	d2=	d1=	d2=
		0,37729	0,37729	0,37729	0,37729	0,37729	0,37729	0,37729	0,37729	0,37729
	d _{médio} = 0,377		d _{médio} = 0,387		d _{médio} = 0,382		d _{médio} = 0,392		d _{médio} = 0,389	
HV	130,3		123,4		126,6		120,4		122,5	
HV_{médio} = 124,64										

Tabela 3 – Resultados encontrados nos ensaios de dureza realizados em 5 pontos da superfície dos corpos de prova antes anodização.

Depois da anodização										
Força aplicada	Comprimento das diagonais (mm)									
	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5	
10 kg	d1=	d2=	d1=	d2=	d1=	d2=	d1=	d2=	d1=	d2=
		0,38655	0,38655	0,38655	0,38655	0,38655	0,38655	0,38655	0,38655	0,38655
	d _{médio} = 0,386		d _{médio} = 0,373		d _{médio} = 0,391		d _{médio} = 0,387		d _{médio} = 0,390	
HV	124,0		132,7		120,8		123,4		121,6	
HV_{médio} = 124,5										

É possível observar que nenhuma diferença considerável na dureza, medida nas condições descritas, foi obtida pela aplicação da anodização, já que o número médio de dureza Vickers encontrado para os corpos de prova não anodizados foram: 124,64 e 124,5 para os que foram anodizados.

Os resultados do ensaio de *scratch test* mostram que a força necessária para criar a primeira falha de aderência da camada anódica ao alumínio foi em torno de 2,0 kg para os cinco riscos criados sobre a superfície. Além disso, observou-se, em 3 dos riscos produzidos, um processo de delaminação da camada quando a força aplicada atingiu valores em torno de 4,0 kg.

Os valores médios encontrados utilizando os 5 riscos para a força de atrito, a força normal aplicada e a largura dos riscos estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados encontrados nos ensaios de *scratch test*.

Valor médio (5 riscos)						
tempo (s)	Força de atrito (kg)	Desvio Padrão	Força normal (kg)	Desvio Padrão	Largura do risco (mm)	Desvio Padrão
20	0,196	0,002	1,093	0,000	0,195	0,006
40	0,492	0,027	2,085	0,012	0,307	0,020
60	0,889	0,014	3,082	0,013	0,402	0,048

80	1,299	0,050	4,074	0,011	0,453	0,056
----	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Os valores foram obtidos em intervalos de 20 segundos e mostram a evolução da força de atrito e da largura do risco à medida que a força normal aplicada aumenta. A Figura 4 mostra um dos riscos feitos sobre a superfície, em que a linha amarela se encontra sobre a região em que se observou uma delaminação da camada anódica.



Figura 4 – Risco produzido durante o ensaio de *scratch test* com uma delaminação (representada pela linha amarela) observada quando a força aplicada foi de 3,824 Kg.

Nesse caso, esse fenômeno foi observado com 75 segundos de ensaio, a uma força aplicada de 3,824 kg. Vale ressaltar que a delaminação pode ser observada tanto nas regiões acima quanto abaixo do risco.

Conclusões

Conforme abordado nesse trabalho, as ligas de alumínio da série 2XXX são comumente submetidas ao processo de anodização. Esse processo força o aumento da espessura da camada de óxido naturalmente formada sobre o alumínio, proporcionando ao material melhor desempenho na proteção contra a corrosão. Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades dessa camada formada durante a anodização sulfúrica-tartárica. Foi possível concluir, realizando um ensaio de perfilometria, que a rugosidade da superfície aumenta após a anodização, enquanto que a dureza do material pouco foi alterada. Além disso, a análise por MEV mostrou que a espessura da camada anódica formada ficou em torno de 4 μm . O ensaio de *scratch test* mostrou que as primeiras falhas de aderência da camada ao substrato surgem quando a força aplicada é em torno de 2 kg e que quando esse número é elevado para 4 kg são observados fenômenos de delaminação da camada.

Referências bibliográficas

- (1) YANSHENG YIN; TAO LIU; SHOUGANG CHEN; ONG LIU; SHA CHENG. **Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater.** Applied Surface Science, 255, 2978-2984, 2008.
- (2) BARBOSA, Cássio. **Metais não ferrosos e suas ligas** – Microestrutura, propriedades e aplicações. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2014.
- (3) COSTENARO, Hellen Guadagnin. **Corrosion resistance study of AA2524 anodized in sulphuric-tartaric acid and sealed with hybrid coatings.** 2017. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

- (4) QUEIROZ, Fernanda Martins. **Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga AA2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associadas a técnicas eletroquímicas.** 2008. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
- (5) BOISIER, G.; PÉBÈRE, N.; DRUEZ, C.; VILLATTE, M.; SUEL, S. **FESEM and EIS study of sealed AA2024 T3 anodized in sulfuric acid electrolytes: influence of tartaric acid.** Journal of the Electrochemical Society, 155 (11), C521-C529, 2008.
- (6) CHOUDHARY, R.K.; MISHRA, P.; KAIN, V.; SINGH, K.; KUMAR, S.; CHAKRAVARTTY, J.K. **Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: Effect of anodizing potential.** Surface & Coatings Technology, Volume 283, 15 December 2015, Pages 135-147.