



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA QUALIDADE DE
ANODIZAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO**

Louise Ramos Burached

Relatório Final de Iniciação Científica do
Programa PIBIC, orientada pela
Dra. Graziela da Silva Savonov

URL do documento original:

INPE

São José dos Campos

2023



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA QUALIDADE DE
ANODIZAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO**

Louise Ramos Burached

Relatório Final de Iniciação Científica do
Programa PIBIC, orientada pela
Dra. Graziela da Silva Savonov

URL do documento original:

INPE

São José dos Campos

2023

RESUMO

O tratamento de anodização em superfícies metálicas consiste em formar uma camada de óxido integrada ao metal, a qual resiste à corrosão, à abrasão e isola eletricamente a peça. No Laboratório de Tratamentos de Superfície, esta é uma técnica amplamente utilizada e pesquisada. Este trabalho busca analisar a influência da temperatura neste procedimento, fixando parâmetros como concentração do banho eletrolítico e a densidade de corrente que percorre o sistema e tempo de procedimento. Foram anodizadas peças de liga de alumínio (Al-6351) em oito diferentes temperaturas, de 13°C a 30°C. A estrutura utilizada para a anodização possui um sistema de aspersão que promove homogeneidade e dinâmica para o banho eletrolítico e também maior controle da temperatura durante o processo. As amostras passaram por análise de espectroscopia por energia dispersiva de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. A fim de compreender e comparar a eficiência do tratamento de anodização realizado em cada temperatura. Foram notados padrões nos valores de tensão durante a formação da camada anódica, diferentes cores nas amostras anodizadas e diferente estrutura na camada formada pela anodização. Tendo em vista as comparações feitas, foi associada uma alta sensibilidade a mudanças térmicas no processo de anodização.

Palavras-chave: Alumínio. Anodização. Corrosão.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Morfologia das camadas anódicas	2
Figura 2 –Estrutura do sistema de anodização	4
Figura 3 – Progressão de cores em peças anodizadas em diferentes temperaturas.	7
Figura 4 – Tensão, em Volts, registrada durante anodização	8
Figura 5 – Corrente registrada durante anodização	9
Figura 6 – Micrografia de topo das amostras em temperaturas de 13°C a 25°C	10
Figura 7 – Micrografia de topo das amostras em temperaturas de 27°C e 30°C	12
Figura 8 – Composição química por elemento (EDS)	Erro! Indicador não definido.6

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. DESENVOLVIMENTO	2
2.1 Revisão de literatura	2
2.2 Material e métodos	2
2.2.1 Estrutura do sistema	2
2.2.2 Preparação do banho anódico	4
2.2.3 Tratamento das amostras: Anodização	4
3. RESULTADO E DISCUSSÕES	5
3.1 Análise por microscopia eletrônica de varredura (FEG)	8
3.3 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)	12
4. CONCLUSÃO	12
5. REFERÊNCIAS	12

1. INTRODUÇÃO

O alumínio é um material de ampla utilização industrial e tecnológica, especialmente na área aeroespacial. Suas propriedades físicas e químicas, como boa condutibilidade elétrica e térmica, baixa massa específica comparada ao aço, boa conformabilidade e boa resistência à corrosão justificam suas diversas aplicações. Sendo um dos elementos metálicos mais abundantes na crosta terrestre, foram desenvolvidas várias técnicas de tratamento de superfície que se aplicam a ele.

A anodização é um dos tratamentos empregados para aumentar a resistência à corrosão e à abrasão do material. A partir de um processo eletroquímico constrói-se, controladamente, uma camada superficial de óxido que garante tais características. Os parâmetros envolvidos na anodização são essencialmente o pH do banho, o tempo de exposição da peça, a densidade de corrente e tensão aplicada e a temperatura. Esta última será o objeto de estudo deste trabalho.

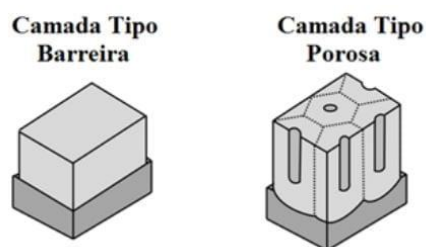
A temperatura é um fator intrínseco a qualquer reação química e que mesmo assim, por diversas vezes, é pouco analisada. Procedimentos os quais cotidianamente são operados à temperatura ambiente podem negligenciar a influência e sensibilidade do sistema às mudanças térmicas. Este trabalho foi realizado com o objetivo de verificar a influência de diferentes temperaturas no processo de anodização e identificar em quais faixas pode-se trabalhar para obter melhores resultados.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão de literatura

A técnica de tratamento de superfície, anodização, consiste em aplicar uma diferença de potencial a uma célula eletrolítica e submergir as peças que se desejam tratar no eletrólito, o qual pode ser chamado de banho anódico. Há duas classificações para os tipos de camada possíveis de serem formadas, a camada tipo barreira e a tipo porosa, a formação de cada uma delas vai de acordo com características do banho anódico e tempo de tratamento. (GRUBBS, 2000)

Figura 1 – Morfologia das camadas anódicas



Fonte: Adaptado por Horban; Marco (2020) de Lee; Park (2014).

Não há um consenso sobre como ocorre a formação da camada porosa. É compreendido que o crescimento da camada se dá através de transporte de íons de oxigênio fixando-se ao substrato e íons de alumínio se desprendendo ao eletrólito, porém, quanto ao formato poroso, não foram formuladas explicações determinantes. Alguns modelos propõem que a estrutura ocorre pela dissolução química do óxido gerado a partir do aumento de temperatura (HUNTER; FOWLE, 1954).

A temperatura é um parâmetro influente no tipo e na espessura das camadas. Temperaturas mais elevadas favorecem a formação do filme poroso, pois diminuem a resistividade do eletrólito. Temperaturas mais baixas tendem a gerar camadas mais compactas e duras, porém a voltagem deve ser mais alta para obtenção da mesma densidade de corrente. (MENEGHESSO, 2007 e SURTEC, 2012)

Os parâmetros utilizados para as anodizações estão de acordo com as recomendações da norma ECSSQ-ST-70-03C. Nesta norma está indicado que a concentração de ácido sulfúrico no banho anódico esteja entre 120g/L e 180g/L (EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION, 2008).

2.2 Material e métodos

2.2.1 Estrutura do sistema

Nos ensaios realizados, utilizaram-se parâmetros fixos baseados em pesquisas e demandas recentes feitas no laboratório de tratamentos de superfície e foram variadas as temperaturas em que ocorreram as anodizações. Foi desenvolvido um sistema que proporcionou controle térmico e dinâmica ao banho anódico e a partir disso foram testadas oito temperaturas entre 13°C e 30°C para então analisar e comparar os efeitos que essa variação pode promover.

Para a execução do tratamento de anodização é necessária a utilização de componentes resistentes ao baixo pH do banho anódico, para isso foram empregados materiais como polipropileno (ppl) e policloreto de vinila (pvc) na montagem das estruturas. O processo de anodização foi executado a partir de um sistema composto por um tanque, um trocador de calor, uma bomba de circulação e uma fonte de alimentação elétrica regulável.

O tanque com capacidade de 25 litros é dividido por uma placa, em um dos lados é colocada a serpentina, a qual circula água do trocador de calor, e o terminal de sucção da bomba de circulação. Do outro lado da divisória, onde é executado o processo de anodização, são colocados os eletrodos e as peças a serem tratadas, neste lado se encontra o terminal de vazão do bombeamento o qual passa por uma estrutura tubular e perfurada que provoca a dinâmica de aspersão do banho. A estrutura foi projetada a fim de homogeneizar o banho anódico, evitando assim a formação de gradiente de temperatura no sistema além de também promover a renovação da solução na superfície do substrato durante o tratamento.

Figura 2 – Estrutura do sistema de anodização



Fonte: Autora

Para os eletrodos, foram utilizadas duas placas de ligas de alumínio posicionadas nas laterais do tanque. Estas foram devidamente conectadas ao suporte das amostras (também composto por alumínio) e à fonte de alimentação elétrica regulável formando a célula eletrolítica.

As temperaturas foram monitoradas empregando-se um termômetro digital que, para não entrar em contato direto com o banho anódico altamente corrosivo, foi inserido em um tubo de ensaio anexado ao tanque. Para atingir as temperaturas desejadas ajustava-se o trocador de calor e, se necessário, adicionava-se ao sistema recipientes lacrados preenchidos por água congelada.

2.2.2 Preparação do banho anódico

O banho anódico utilizado foi montado a partir de parâmetros pré-determinados, caracterizado principalmente por sua concentração próxima a 180g/L de ácido sulfúrico e concentração de alumínio dissolvido a uma faixa de 3 a 10g/L. Sendo assim o eletrólito foi composto por 30% (7,5 litros) de um banho reutilizado do laboratório que cumpria com os parâmetros citados e 70% de um banho montado originalmente com 17,5 litros de água destilada e 1,69 litros de H_2SO_4 (97,09%), formando então 25 litros de banho anódico que preencheu o tanque e foi empregado para a anodização.

A análise e garantia da parametrização foram feitas por meio de titulações com amostras do banho. Para verificar a concentração de ácido sulfúrico foi realizada análise diluindo 1g do banho em 80 ml de água deionizada e 1 gota de alaranjado de metila, esta solução foi titulada com NaOH (hidróxido de sódio) 0,1N registrando assim concentração de 178,73 g/ml de H_2SO_4 do banho. Já para verificar a concentração de alumínio dissolvido, foi diluído 10ml do banho em 50ml de água deionizada com adição de 5 gotas de fenolftaleína, a titulação feita com NaOH 1N indicou concentração de 4,59 g/L de alumínio.

2.2.3 Tratamento das amostras: Anodização

As amostras escolhidas para estudo foram de liga de alumínio (Al-6351) em formato de discos com diâmetro de 19 milímetros e espessura de 4 milímetros. Todas elas passaram por processo de lixamento utilizando lixas de gramatura 600 e em seguida 1200 a fim de padronizar as superfícies e retirar marcas de usinagem. Foram anodizadas três peças em cada procedimento em temperatura diferente, estas foram encaixadas em hastes de liga de alumínio maleável, moldadas para manter contato firme e seguro. Desta forma, as amostras passaram por um pré-tratamento que as prepararam para a anodização. Este pré-tratamento baseia-se em 3 etapas: desengraxe, decapagem e neutralização. Entre cada etapa, as peças foram lavadas com água deionizada.

Para a primeira etapa, as amostras foram submergidas em desengraxante por 5 minutos, retirando possíveis contaminantes e gorduras superficiais. A decapagem é realizada durante 1 minuto em uma solução alcalina, esta etapa remove oxidação do metal. Para finalizar o pré-tratamento, as amostras são neutralizadas por ácido nítrico 10% sendo colocadas na solução durante 5 minutos.

Para dar início a anodização, as hastes foram conectadas ao suporte que se encaixa nas paredes do tanque e as peças posicionadas de modo que a superfície circular ficassem paralelas aos eletrodos e todas se encontrassem na mesma profundidade no banho. Os eletrodos e o suporte das amostras (feito de material condutor) são conectados por cabos que alimentam o sistema por uma fonte de energia regulável. A corrente é o parâmetro utilizado para promover a diferença de potencial, para isso foi calculado o volume total do conjunto amostras-hastes que seria submerso no banho (encontrando o valor de $0,86 \text{ dm}^3$) e aplicada a densidade de corrente de $1,5 \text{ A/dm}^3$, dessa forma a fonte é ligada e programada para iniciar com 1,3A. As amostras são deixadas anodizando durante 40 minutos.

A temperatura do banho foi estabilizada e estabelecida previamente. O procedimento foi executado 8 vezes em diferentes temperaturas, sendo estas 13°C , 15°C , 17°C , 19°C , 21°C , 25°C , 27°C e 30°C . Durante os 40 minutos de anodização foi registrado variação média geral de $0,45^\circ\text{C}$. Para conseguir atingir as temperaturas menores foi necessário, além do trocador de calor, acrescentar bombonas lacradas preenchidas com água congelada.

O último passo após a anodização é a selagem das peças. Assim que as hastes são retiradas do tanque junto às amostras devidamente encaixadas, elas são lavadas cuidadosamente e colocadas em um becker com água deionizada para aquecer. Assim que a água chega a cerca de 90°C mantém-se as amostras por 20 minutos e só então têm-se as camadas anódicas seladas e prontas para serem manipuladas e analisadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os oito tipos de amostras foram comparados e as principais diferenças percebidas entre elas foram a coloração que em cada temperatura foi apresentada e a estrutura da camada anódica. Durante o tratamento, foram tomadas informações em ciclos de 5 minutos, sendo possível observar o comportamento da diferença de potencial, da corrente que permeia o sistema e da temperatura do banho.

Figura 3 – Progressão de cores em peças anodizadas em diferentes temperaturas.



As peças foram posicionadas da menor para a maior temperatura, na seguinte ordem: 13°C, 15°C, 17°C, 19°C, 21°C, 25°C, 27°C e 30°C.

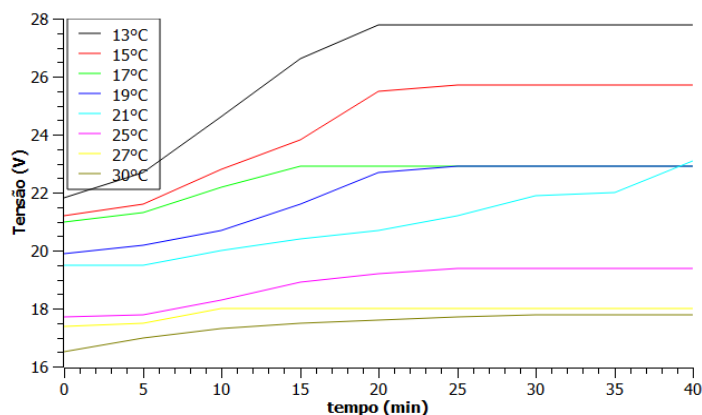
Fonte: Autoral

As amostras produzidas com temperaturas mais baixas apresentaram cores mais escuras e acinzentadas (de 13°C e de 15°C), peças de temperaturas intermediárias apresentaram coloração próxima ao prateado, enquanto em temperaturas mais altas foram observado cores acobreadas. A amostra produzida a 30°C demonstrou visualmente grande fragilidade em seu acabamento, exigindo manipulação delicada.

Os valores de tensão apresentados pela fonte de alimentação regulável registrados durante a anodização também apresentaram progressão por temperatura. Apesar de se iniciar com aplicação de 1,3 ampères em todos os processos, a diferença

de potencial verificada em menores temperaturas é maior do que em temperaturas mais elevadas.

Figura 4 – Tensão, em Volts, registrada durante anodização

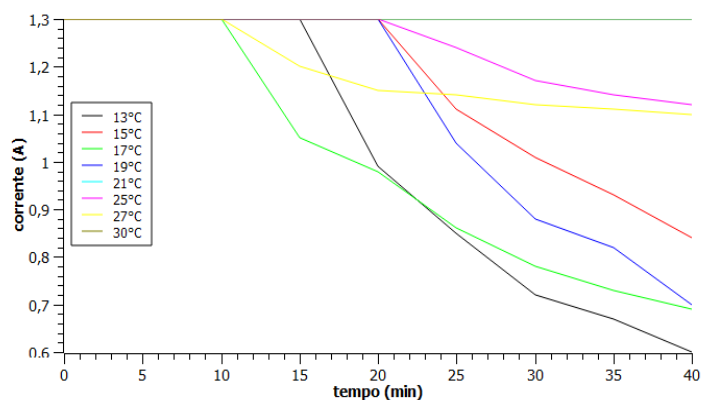


Fonte: Autora

Após aproximadamente 20 minutos de tratamento, é possível observar um platô na mudança de tensão, com exceção da anodização realizada a 21°C. Este momento de estabilização pode ser interpretado como a saturação de formação da camada anódica, já que uma das características que o tratamento confere é o isolamento elétrico da peça.

A corrente durante o procedimento, de maneira geral, sofre uma queda a partir de 10 e 20 minutos. Com exceção das temperaturas de 21°C e de 30°C as quais mantiveram a amperagem do sistema constante. Não é possível observar neste parâmetro uma progressão proporcional a temperatura como visto em outras análises.

Figura 5 – Corrente registrada durante anodização

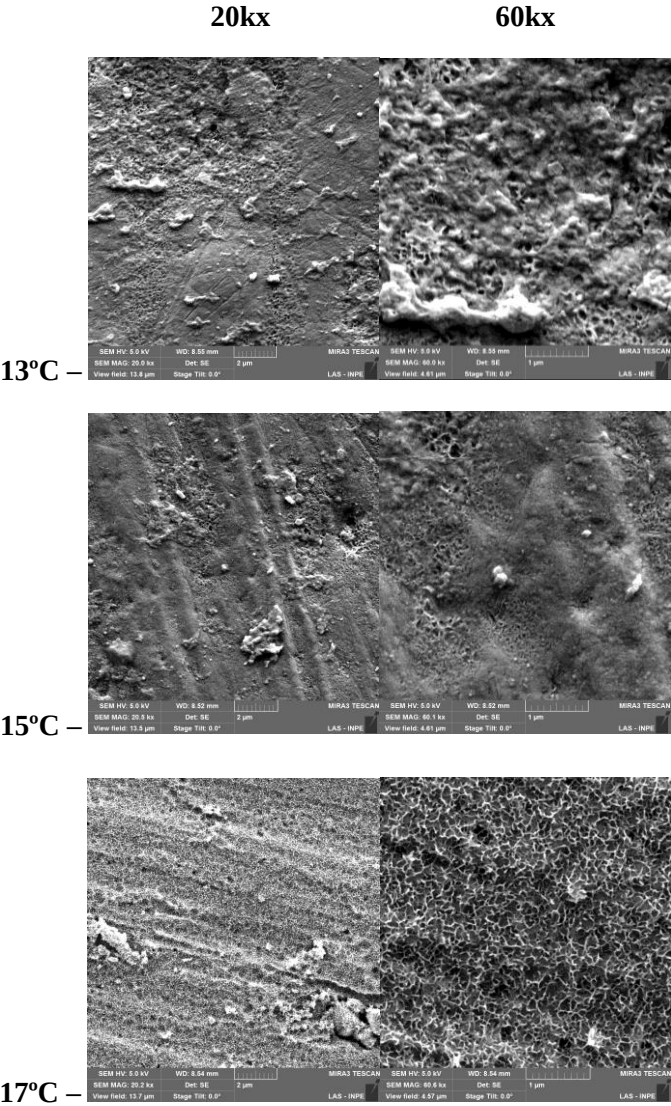


Fonte: Autoral

3.1 Análise por microscopia eletrônica de varredura (FEG)

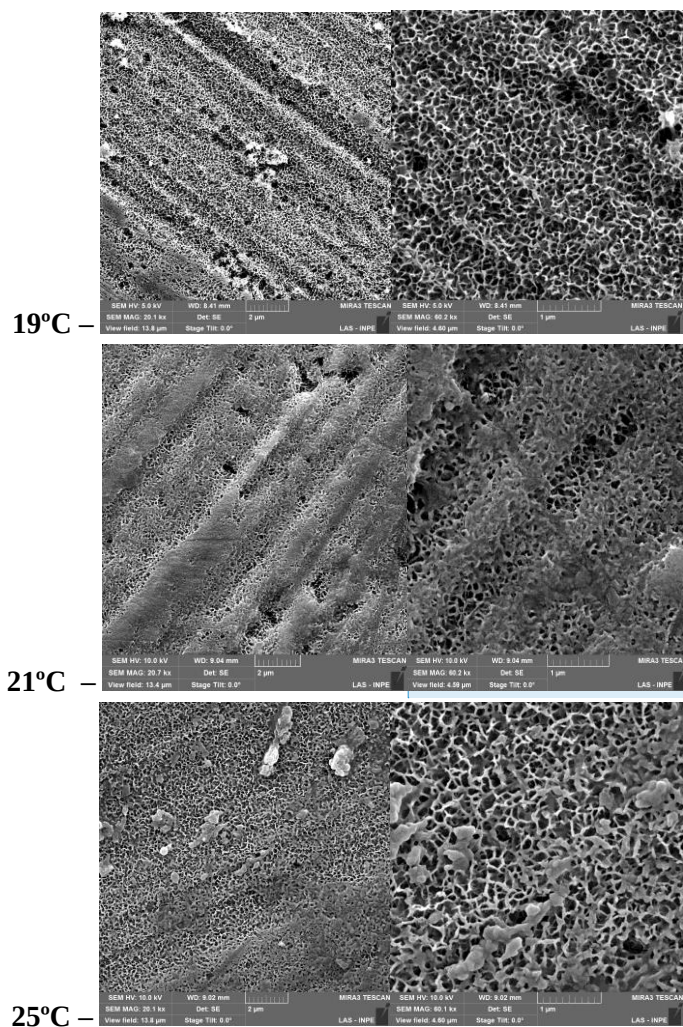
A fim de ter acesso ao tipo de camada formada e à qualidade do tratamento superficial, as peças anodizadas foram submetidas à análise pelo microscópio eletrônico de varredura modelo Mira3 LMU (TESCAN) munido de canhão de emissão de campo (FEG). Para obtenção das imagens foi necessário tornar a superfície anodizada condutiva, logo foi depositado uma fina camada de ouro para melhor visualização das estruturas que compõem a camada anódica. Capturando as seguintes imagens.

Figura 6 – Micrografia de topo das amostras em temperaturas de 13°C a 25°C.



(continua)

Figura 6– (Conclusão)



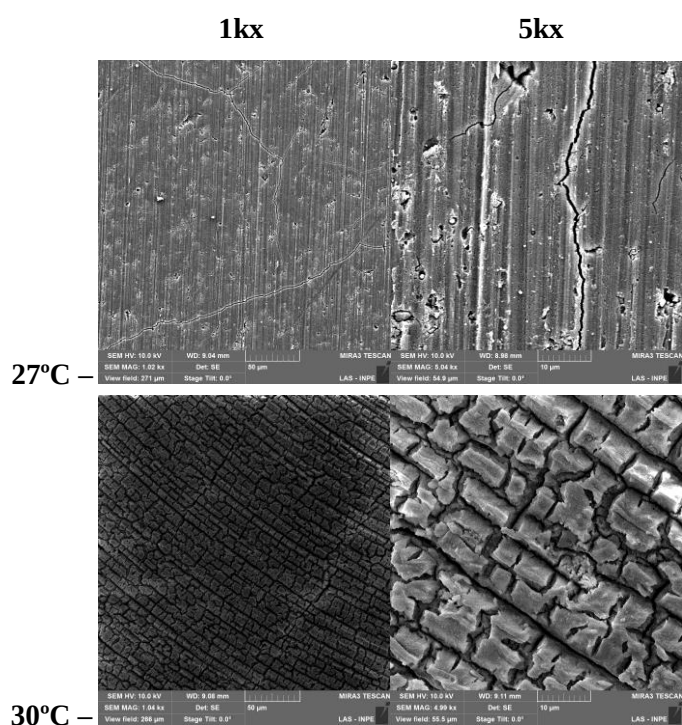
Comentado [1]: *****

Fonte: Autora

Conforme a temperatura aumenta, é possível visualizar o aparecimento da camada porosa. Entre as temperaturas de 17°C a 21°C obteve-se, visualmente, uma superfície mais ordenada com poros mais definidos, nas de 13° e 15°C é identificado características de camada barreira. Em temperaturas de 27°C e 30°C não foram

formadas estruturas suficientes para as ampliações como 20kx e 60kx, assim foram obtidas imagens em 1kx e 5kx.

Figura 7 – Micrografia de topo das amostras em temperaturas de 27°C e 30°C

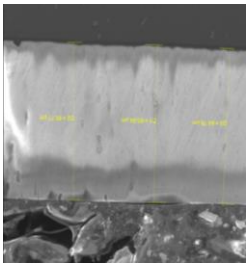
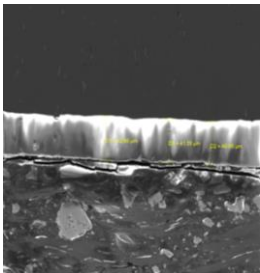
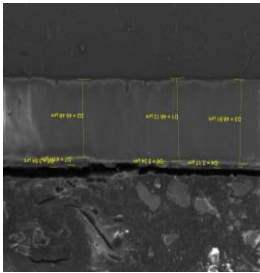


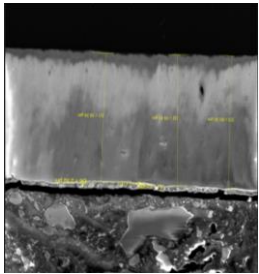
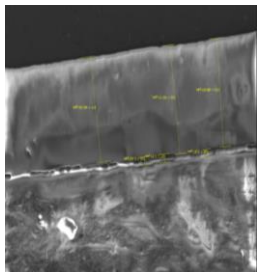
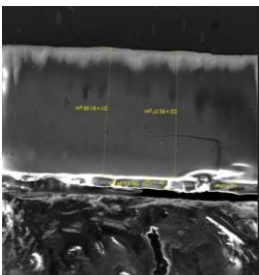
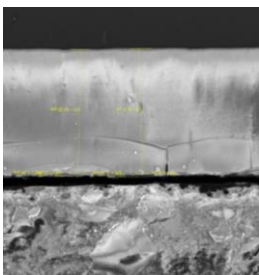
Fonte: Autoral

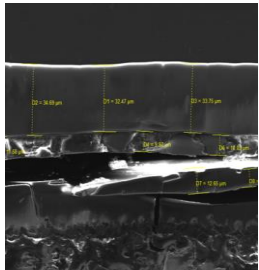
Nestas temperaturas mais elevadas, a presença de trincas e craquelamento é predominante. O aumento de entropia causado por temperaturas mais altas interferiu na ordem da reação conferindo outras características que não a de camada barreira e porosa para a superfície.

Para compreender melhor a progressão da formação das camadas barreiras e porosa foram analisadas imagens de seção transversal das amostras, dessa forma foi possível observar a diferença de espessura de cada procedimento.

Tabela 1 – Micrografias de seção transversal das amostras e suas espessuras

Temperatura	Amostra	Espessura da camada porosa
13°C		$65,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$
15°C		$49,3 \pm 0,8 \mu\text{m}$
17°C		$47,8 \pm 1,2 \mu\text{m}$

19°C		$55,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$
21°C		$49,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$
25°C		$60,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$
27°C		$56,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$

30°C		33,9±0,9μm
------	---	------------

Fonte: Autora

As imagens foram feitas cortando as peças e embutindo-as com baquelite, nelas pode-se observar, de baixo para cima, a estrutura do embutimento, seguido da camada anódica porosa, camada barreira, interface óxido/metal e interior da peça. As camadas anódicas foram visualizadas e mensuradas apresentando espessuras na faixa de 45 μm a 65 μm e sem ordenamento aparente por temperatura. Em 27°C foi possível identificar trincas e em 30°C vê-se uma camada pouco aderida à superfície metálica.

3.2 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

Para obter informações de composição elementar das amostras, foi utilizado EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy), equipamento acoplado ao microscópio eletrônico. Nos gráficos verificou-se a composição da camada anódica, essencialmente apontando grande quantidade de alumínio e oxigênio.

Figura 8 – Composição química por elemento (EDS)

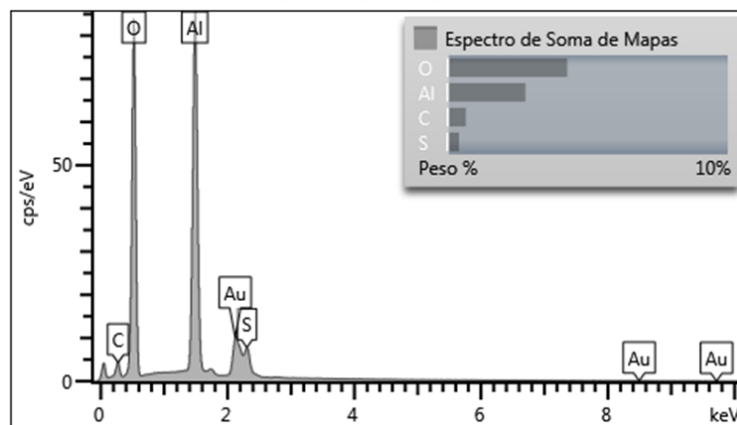


Gráfico obtido por análise da amostra produzida em 25°C

Fonte: Autora

Esta análise foi feita para as oito temperaturas e todas apresentaram proporções muito semelhantes entre os elementos, especialmente alumínio e oxigênio. Os demais elementos apontados são resquícios do tratamento e análise, sendo o Au (ouro) e C (carbono) componentes utilizados para a visualização no microscópio eletrônico e o S (enxofre) resíduo do ácido sulfúrico do banho anódico.

4. CONCLUSÃO

Durante os dez meses de desenvolvimento deste trabalho, percebeu-se a delicadeza que é necessária para o estudo de fatores térmicos. A montagem estrutural do sistema foi um ponto decisivo para a qualidade dos tratamentos feitos em seguida. A construção de um sistema que mantenha e atinja diversas temperaturas controladamente foi um desafio, especialmente com a implementação da circulação do banho para que fosse evitada a formação de um gradiente de temperatura.

Observar as mudanças ocorridas entre as amostras foi bastante significativo, desde os aspectos visuais como as cores, até aspectos mais técnicos como o

comportamento da tensão durante tratamento e caracterização das camadas anódicas. Esperava-se alcançar resultados semelhantes aos obtidos, contudo verificou-se que pequenas alterações da ordem de 1,5°C na temperatura dos procedimentos de anodização podem alterar de forma importante a estrutura das camadas anódicas.

Para classificar quais as temperaturas mais adequadas para a anodização deve-se levar em consideração a finalidade da aplicação do material. Para dar prosseguimento ao projeto de estudos da relação entre os fatores qualidade e condições térmicas na anodização, devem ser realizados testes para avaliar a resistência à corrosão em cada tipo de amostra verificando as características das camadas anódicas obtidas.

5. REFERÊNCIAS

GRUBBS, C. A. Anodizing of aluminum. **Metal Finishing**, v. 98, n. 1, p. 480– 496, 2000. DOI: 10.1016/S0026-0576(00)80357-8. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026057600803578>.

EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION. Space product assurance: black-anodizing of metals with inorganic dyes. [S.l.]: ESCC, 2008.

HUNTER, M. S.; FOWLE, P. Factors affecting the formation of anodic oxide coatings. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 101, n. 10, p. 514, 1954. DOI: 10.1149/1.2781147.

MARINHO, André Lopes. **Avaliação de parâmetros processuais de anodização em ligas de alumínio 5052 e 1100**. 2017. 60 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017

MENEGHESSO, A. A. **Noções básicas sobre processo de Anodização do Alumínio e suas Ligas - Parte 1.** Corrosão & Proteção, São Paulo, a.3, n.11, p.36-38, set./out. 2006.