

INFLUÊNCIA DO PROCESSO GALVANOSTÁTICO NA ANODIZAÇÃO E COLORIMENTO DE UMA LIGA DE ALUMÍNIO

N. N. Regone, A. A. Ferreira

UNESP-Campus de São João da Boa Vista

Av. Profª Isette Corrêa Fontão, 505

Bairro: Jardim das Flores, 13876-750

São João da Boa Vista, SP

natalregone@sjbv.unesp.br

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo anodizar uma liga de alumínio puro pelo modo galvanostático por corrente contínua e pulsada, e após a anodização colorir a camada anódica. A solução eletrolítica usada na anodização foi composta de ácido sulfúrico com 1,9 M. Após a anodização, as amostras anodizadas foram coloridas em solução sintética e depois foram seladas. O alumínio anodizado e colorido foi analisado por microscopia ótica, pela medida de potencial de circuito aberto, e pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Como resultado obteve-se uma camada anódica na ordem de 10 microns para os processos de corrente contínua e pulsada. A cor obtida sobre o óxido de alumínio foi a vermelha. A medida de EIE mostra pelo gráfico de Nyquist um comportamento difusivo. Os dados do circuito elétrico resultaram em melhores valores para as amostras anodizadas pela corrente pulsada.

Palavras-chave: anodização, alumínio, galvanostático

INTRODUÇÃO

Na anodização realizada por corrente pulsada avaliou-se sua influência sobre o colorimento do filme anódico. Constatou-se que a estrutura da camada e as cores obtidas foram dependentes dos ciclos de trabalho e das frequências aplicadas. A corrente pulsada melhorou a uniformidade dos poros, e gerou melhor coloração sobre o filme de óxido. Para corrente contínua, o processo de anodização a alta temperatura prejudica a coloração devido à dissolução do filme. O colorimento a alta temperatura não favorece a selagem da camada e a coloração obtida ⁽¹⁾.

Em processo de colorimento eletrolítico por processo pulsado Zemanová e seu grupo verificaram o processo de colorimento pulsado eletroliticamente em alumínio anodizado. Os eletrólitos com aditivos mostraram melhor pigmentação em frequência de 50Hz. As amostras coloridas em eletrólitos sem aditivos alcançaram as melhores cores quando a frequência de 30 Hz foi usada ⁽²⁾.

Em um processo galvanostático, o crescimento constante de filme ocorre com a subida de potencial em relação ao tempo, considerando a temperatura. O tamanho de diâmetro de poro, e camada barreira dependem do tempo e potencial aplicados ⁽³⁾. Dependendo das condições utilizadas, o início do processo galvanostático de crescimento do filme ocorre com alto desempenho do filme anódico formado ⁽⁴⁾. Em baixos potenciais, no modo galvanostático ocorreu uma oxidação das fases secundárias ⁽⁵⁾.

As características referentes à camada barreira e porosa podem ser determinadas pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, sendo um método não destrutivo da amostra, possibilitando obter dados do comportamento da superfície da amostra em solução corrosiva ⁽⁶⁾.

As medidas de potencial de circuito aberto permitem avaliar a estabilização do potencial, e a corrosão do metal em análise, podendo sugerir uma tendência a corrosão das amostras em estudo ⁽⁷⁾. Após um tempo de imersão da amostra é possível ter a estabilização das medidas ⁽⁸⁾.

O objetivo deste trabalho foi anodizar uma liga de alumínio por modo galvanostático e em seguida colorir a camada anódica em solução orgânica. As amostras foram analisadas por microscopia óptica, em ensaios de corrosão por potencial de circuito aberto, e espectroscopia de impedância eletroquímica.

MATERIAIS E MÉTODOS

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 |

Antes do processo de anodização, as amostras foram decapadas em solução 2,5 M de NaOH durante 6 minutos, depois colocou-se as amostras em solução neutralizante 0,19 M de H₂SO₄ 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 1,91 M, e como contra-eletrodo foi usada uma chapa de alumínio puro. O colorimento foi processado a 60 °C durante 15 minutos em solução composta de um corante orgânico sintético de pH 5,68. Após o colorimento, as amostras foram seladas em solução comercial de pH 6,41 durante 10 minutos a 30 °C. Todas estas etapas foram seguidas de enxágue em água de-ionizada. 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 medida de EIE, uma amplitude de sinal de 10 mV foi aplicada pelo potenciostato modelo PAR-273A e pelo analisador de frequência modelo 5210. 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 M.

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 (%) | corrente aplicada (A) | Tempo (min) | Temperatura (°C) |
|---------|-----------------|--------------------|-----------------------|-------------|------------------|
| D23 | - | 100 | 0,4 | 15 | 26 |
| D24 | 600 | 90 | 0,4 | 15 | 26 |
| D25 | 600 | 80 | 0,4 | 15 | 26 |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em seguida apresenta-se a imagem da amostra (D23) anodizada e colorida. As imagens das amostras d24 e d25 mostraram-se semelhantes. Verifica-se que pela solução corante utilizada obtém-se a cor vermelha no alumínio anodizado por corrente contínua e pulsada.



Figura 1 - Fotografia da amostra D23

A figura 2 apresenta os dados de tensão obtidos no processo de anodização.

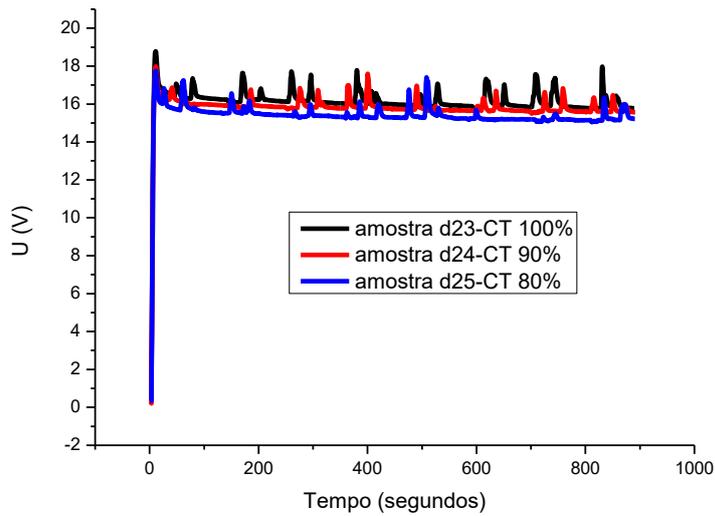


Figura 2: Curva de Tensão em função do tempo no processo de anodização

Na figura 2 observa-se a tensão obtida na anodização. O processo de anodização foi feito no modo galvanostático, onde aplicou-se a corrente fixa de 0,4 A nas amostras. Na corrente de 0,4A efetuada nas amostras d23, d24 e d25 conseguiu-se tensão em torno de 16V decorridos em 15 minutos.

Medida de Espessura

Na análise de espessura das camadas de óxido de alumínio foram feitas 5 medidas, determinou-se a média e desvio padrão. Os valores obtidos pelas amostras foram: d23=10,23±0,16µm; d24=10,08±0,13µm; d25=9,91±0,17µm. Verifica-se que o processo de anodização aplicado forma uma camada anódica para as 3 amostras na ordem de 10 microns. Onde, para um modo galvanostático não há muita interferência na espessura da camada formada.

Medidas Eletroquímicas

A figura 3 apresenta as medidas de potencial de circuito aberto durante a imersão em solução de NaCl 0,51M.

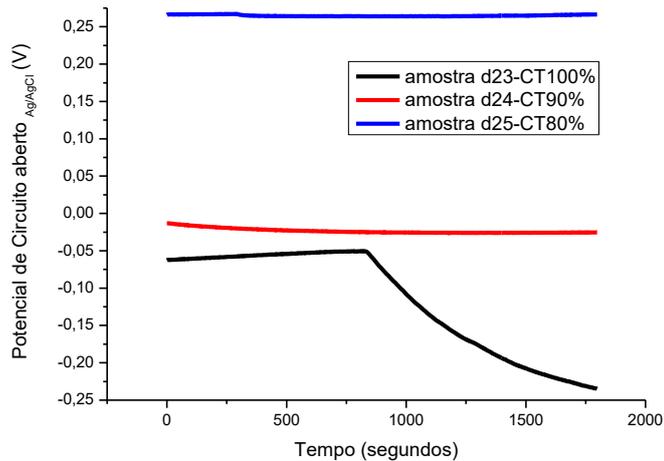


Figura 3: Gráfico de Potencial de Circuito aberto das amostras anodizadas galvanostaticamente e coloridas

As amostras que estão apresentadas na figura 3 ficaram imersas durante 30 minutos e em seguida foram analisadas pelo período de 30 minutos. Pelo gráfico obtido nota-se a estabilização de potencial de circuito aberto (PCA) em todas as amostras. À exceção da amostra d23, onde o PCA foi decaindo no final da análise de 30 minutos. Pelos dados de PCA, o processamento de corrente pulsada que mostrou melhores valores foi o de ciclo de trabalho de 80% da amostra d25. As figuras 4, 5 e 6 mostram as curvas de Módulo de Impedância, de Bode fase, e de Nyquist.

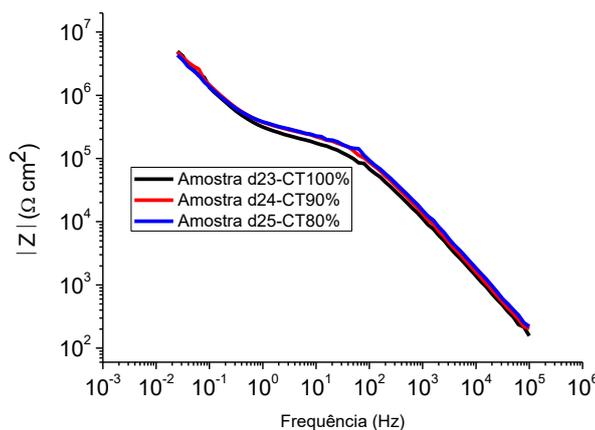


Figura 4: Curva de Módulo de Impedância em função da frequência

No gráfico do módulo de impedância, o patamar que surge em baixas frequências é correspondente à resistência da camada barreira que está em torno de 10^7 ohmcm^2 ⁽⁹⁾.

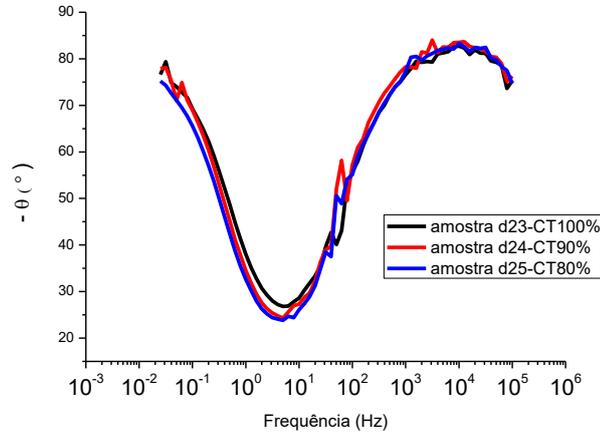


Figura 5: Curva de Bode Fase das amostras anodizadas e coloridas em solução orgânica

A formação de um ângulo máximo de fase em altas frequências mostra uma camada mais resistiva ⁽⁹⁾. No gráfico do ângulo de fase há uma constante de tempo em altas frequências, com indicação de formação de uma constante de tempo em baixas frequências.

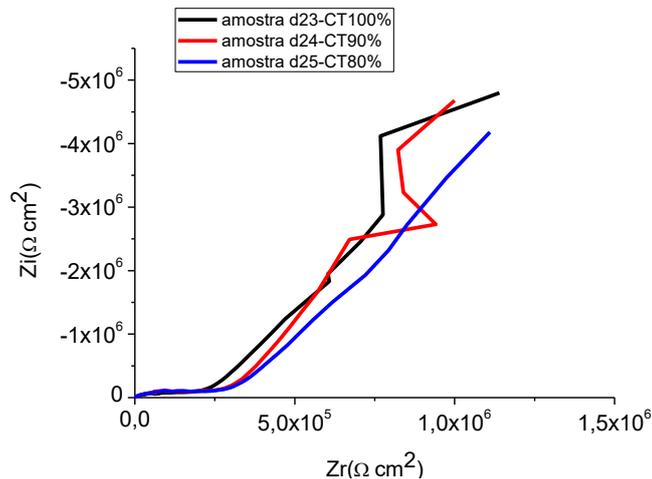


Figura 6: Curva de Nyquist das amostras anodizadas por modo galvanostático e coloridas por pigmento sintético

Pelas curvas das amostras d23, d24 e d25 onde aplicou-se a corrente de 0,4A nota-se que não houve a formação do arco capacitivo, apresentando somente uma reta com inclinação de 45° mostrando somente um comportamento difusivo.

As curvas obtidas pelos ensaios eletroquímicos foram analisadas pelo Programa Zview. Através deste Programa foi proposto um circuito equivalente para a camada anodizada e colorida em solução sintética. O circuito equivalente obtido pelo Programa Zview está apresentado na Figura 7.

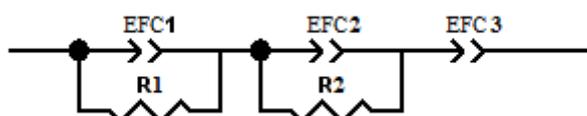


Figura 7: Circuito Equivalente da camada anódica colorida

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, R2 referente à resistência da camada porosa, EFC 3 referente ao elemento de fase constante da camada barreira.

Os dados obtidos pelo Programa Zview através do ajuste da curva experimental são apresentados na Tabela 3 a seguir. Os valores de elemento de fase constante (EFC) foram transformados em capacitância segundo a equação $C=Y_o(\omega_{max})^{n-1}$, sendo C equivalente à capacitância, Y_o equivalente ao elemento de fase constante, ω_{max} equivalente a frequência onde o valor de impedância imaginária tem um valor máximo ⁽¹⁰⁾.

Tabela 3 – 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) | R2-porosa (Ωcm ²) | C3-barreira (F/cm ²) |
|---------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| d23 | 100/i=0,4A | 5,38 x 10 ⁻⁸ | 9,83 x 10 ⁴ | 4,02 x 10 ⁻⁷ | 1,18 x 10 ⁵ | 1,73 x 10 ⁻⁶ |

| | | | | | | |
|-----|-----------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| d24 | 90/i=0,4A | $3,84 \times 10^{-8}$ | $1,64 \times 10^5$ | $4,48 \times 10^{-7}$ | $1,22 \times 10^5$ | $1,58 \times 10^{-6}$ |
| d25 | 80/i=0,4A | $3,65 \times 10^{-8}$ | $1,67 \times 10^5$ | $4,87 \times 10^{-7}$ | $1,25 \times 10^5$ | $1,94 \times 10^{-6}$ |

Sendo C1=capacitância da camada colorida; R1=resistência da camada colorida;
C2= capacitância da camada porosa; R2=resistência da camada porosa;
C3=capacitância da camada barreira

Segundo a tabela 3, quando aplicou-se 0,4A na anodização do alumínio, nota-se que as amostras anodizadas em corrente pulsada apresentaram os maiores valores de resistência da camada colorida.

CONCLUSÕES

A selagem da camada porosa e colorida provavelmente permitiu que na análise de potencial de circuito aberto obtivesse uma estabilização nas medidas. De acordo com o ajuste do circuito elétrico obtido pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica verifica-se que os melhores resultados de resistência a corrosão foram conseguidos a partir da anodização realizada por corrente pulsada.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro ao Projeto 2010/11492-3.

REFERÊNCIAS

- (1) MIRZAEI, M.; BAHROLOLOOM, M.E. Influence of pulse currents on the nanostructure and color absorption ability of colored anodized aluminum. Vacuum, v. 99, p. 277-283, 2014.
- (2) ZEMANOVÁ, M.; GÁL, M.; USAK, E.; JURISOVÁ, J. Pulse nickel electrolytic colouring process of anodised aluminium. J. Appl. Electrochem., v. 40, p. 981-988, 2010.

- (3) PATERMARAKIS, G.; MOUSSOUTZANIS, K.; Transformation of porous structure of anodic alumina films formed during galvanostatic anodising of aluminium.
J. Electroanal. Chem., v. 659, p. 176-190, 2011.
- (4) PAKES, A; THOMPSON, GE; SKELDON, F; MORGAN, PC; SHIMIZU, K. Anodizing of aluminium in borax solution.
T. I. Met. Finish., v. 77,p. 171-177, 1999.
- (5) MIERA, M.S.; CURIONI, M.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E., Modelling the anodizing behaviour of aluminium alloys in sulphuric acid through alloy analogues.
Corros. Sci., v. 50, p. 3410–3415, 2008.
- (6) CAPELOSSI, V.R.; POELMAN, M.; RECLOUX, I.; HERNANDEZ, R.P.B.; DE MELO, H.G.; OLIVIER, M.G. Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol–gel coating.
Electrochim Acta, v. 124, p. 69-79, 2014.
- (7) BALARAJU, J.N.; SRINIVASAN, A.; YOGANANDAN, G.; WILLIAM GRIPS, V.K.; RAJAM, K.S. Effect of Mn/Mo incorporated oxide layer on the corrosion behavior of AA 2024 alloy .
Corros. Sci., v.53, p. 4084–4092, 2011.
- (8) FADL-ALLAH, S. A.; MOHSENB, Q.; Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques.
Appl. Surf. Sci., v. 256, p. 5849–5855, 2010.
- (9) 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.
- (10) 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.

INFLUENCE OF GALVANOSTATIC PROCESS IN ANODIZING AND COLORING OF ALUMINUM ALLOY

ABSTRACT

This study aimed to anodize an alloy of pure aluminum by galvanostatic mode at direct and pulsed current. After anodizing, anodic layer was colored. The electrolyte solution used in anodizing was composed of sulfuric acid 1.9 M. After anodizing, the samples were colored in synthetic solution and then samples were sealed. The anodized and colored aluminum was analyzed by optical microscopy, open circuit potential, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). As result, it was obtained an anodic layer around 10 microns for the processes of direct and pulsed current. The color obtained over aluminum oxide was red. The EIS measure shows by Nyquist plot a diffusive behavior. The data of equivalent circuit model show better values for samples anodized by pulsed current.

Key-words: anodizing, aluminium, galvanostatic