

ANODIZAÇÃO NÃO POLUENTE DE LIGAS DE ALUMÍNIO

L. Domingues^[1], J.C.S. Fernandes^[1], M.G.S. Ferreira^[1,2]

RESUMO

São apresentados progressos no estudo e desenvolvimento de processos de anodização não poluentes para ligas de alumínio, com especial atenção para o banho sulfúrico/bórico. Uma atenção particular é dada ao processo de colmatagem dos óxidos anódicos. Os estudos de corrosão foram maioritariamente efectuados através de ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica, usando-se também o teste do nevoeiro salino.

Com vista ao desenvolvimento de um novo processo, torna-se indispensável um estudo aprofundado da estrutura e características dos filmes de óxidos de alumínio, com especial atenção para as diferenças entre as estruturas duplex dos filmes formados em alumínio puro e na liga de alumínio de alta resistência 2024-T3. Para estes estudos foram utilizadas técnicas como a microscopia electrónica de varrimento e a microscopia electrónica de transmissão. Da correlação entre as estruturas visualizadas e o comportamento electroquímico dos materiais espera-se obter regras a seguir no desenvolvimento de novos processos de anodização.

Palavras-chave: Corrosão, Ligas de Alumínio, Anodização

NON-POLLUTING ANODISING PROCESSES FOR ALUMINIUM ALLOYS

ABSTRACT

The aim of this work is to show progresses reached with an alternative anodising process for aluminium alloys based in sulphuric/boric baths. The corrosion resistance of the anodised materials was determined by electrochemical impedance spectroscopy and salt spray (CASS) tests. The present results show that a good protection is achieved with the sulphuric/boric process. However, it is still difficult to foresee results comparable to those obtained with chromic acid baths.

The structure of the oxide films formed on AA2024 with the different anodising processes and its dependence on the anodising and sealing parameters were investigated by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy and compared in order to interpret their corrosion performance. The films formed on pure aluminium using the same anodising conditions were also investigated, as a way for assessing the influence of the alloying elements. From the correlation between the observed structures and the electrochemical behaviour of the corresponding materials, it is envisaged to establish rules for the development of new anodising processes.

Keywords: Corrosion, Aluminium Alloys, Anodising

1. INTRODUÇÃO

A anodização é um processo vulgarmente usado na indústria aeronáutica, com vista a melhorar as propriedades anticorrosivas das ligas de alumínio. De entre os processos mais comuns, destacam-se a anodização crómica (ACr) e a anodização sulfúrica (AS). No entanto, o primeiro utiliza banhos de decapagem e de anodização que contêm Cr VI, conhecidamente tóxicos e cancerígenos. O impacto ambiental destes compostos tem vindo a tornar-se cada vez mais preocupante, prevendo-se para breve a publicação de legislação europeia (à semelhança da que já existe nos EUA) que possa vir a ditar a abolição destes banhos. Por seu lado, embora largamente usada na indústria aeronáutica, a anodização sulfúrica conduz a uma diminuição da resistência à fadiga do alumínio anodizado, pelo que o seu uso não é permitido em ligas de alta resistência usadas em peças estruturais.

Durante a última década assistiu-se ao desenvolvimento de novos processos de anodização com base em banhos sulfúrico-bóricos. Embora não esteja provado o efeito benéfico da adição de borato na resistência à corrosão da liga de alumínio 2024-T3 [1], os resultados obtidos [2,3] indicam que estes banhos não conduzem a uma sensível degradação das propriedades de fadiga da liga, o que constitui a maior desvantagem do processo sulfúrico tradicional. Neste contexto, o objectivo deste trabalho é a apresentação dos avanços registados com estes processos alternativos, baseados em banhos sulfúrico—bóricos. Os processos tradicionais de anodização sulfúrica e de anodização crómica foram usados como termo de comparação.

A resistência à corrosão dos materiais anodizados foi determinada através de espectroscopia de impedância electroquímica e testes de nevoeiro salino. Os resultados apresentados indicam que o processo

sulfúrico-bórico conduz a uma boa protecção anticorrosiva.

A estrutura dos filmes de óxido formados na liga de alumínio 2024-T3 através dos diferentes processos e a sua dependência das condições de anodização e colmatagem foi investigada através de microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microscopia electrónica de transmissão (TEM) e comparada para os diferentes casos, de modo a interpretar as razões para a sua diferente resistência à corrosão. Foram ainda estudados os filmes formados, nas mesmas condições experimentais, sobre alumínio puro, de modo a verificar a influência dos elementos de liga.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Utilizaram-se amostras de alumínio 99%, da Goodfellow, e de liga de alumínio 2024-T3. Após desengorduramento em acetona, foram decapadas em solução de NaOH 50 g.L⁻¹ (2 min), sendo em seguida imersas em solução de HNO₃ 50% v/v durante 30 s, com vista à remoção dos compostos negros de cobre entretanto formados. Utilizaram-se banhos de anodização sulfúrica (15% H₂SO₄), de anodização crómica (CrO₃ 50 g.L⁻¹) e o banho sulfúrico-bórico, consistindo este numa mistura de H₂SO₄ (15%) com uma solução de 0.5M H₃BO₃ e 0.05 M Na₂B₄O₇.10H₂O, na proporção volúmica de 70/30.

As anodizações sulfúricas (AS) foram efectuadas durante 30 min a 22 °C, através da aplicação de uma corrente constante de 1.8 A.dm⁻². As anodizações crómicas (ACr) foram efectuadas a 40 °C, começando-se pela aplicação de uma rampa linear de voltagem, desde 0V até 22 V, nos 5 min iniciais, seguida de uma voltagem constante (22V) durante 55 min. As anodizações sulfúrico-bóricas (ASB) foram realizadas durante 30 min, à temperatura de 22 °C, através da aplicação de uma densidade de corrente constante de 1.5 A.dm⁻². Após a anodização, algumas amostras foram colmatadas em água fervente durante 30 min.

Os estudos de corrosão foram realizados em solução de NaCl 3%, através de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS). A montagem utilizada era composta por um analisador de resposta de frequência Solartron 1250 e uma interface electroquímica Solartron 1286. Utilizou-se uma perturbação sinusoidal de potencial, com amplitude de 10 mV (RMS) e frequências na gama [50 kHz - 5 mHz], sobreposta a um potencial contínuo, ligeiramente inferior ao potencial de corrosão (E_{corr} - 20 mV), com vista a evitar possíveis desvios à linearidade do sistema em estudo [4].

A resistência à corrosão das amostras anodizadas foi ainda estudada através de testes de nevoeiro salino, de acordo com a norma ASTM B 117-95.

As superfícies de amostras colmatadas e não colmatadas foram observadas através de microscopia electrónica de varrimento (emissão por efeito de campo). A espessura dos revestimentos foi determinada através da observação de secções

transversais das amostras. Foram ainda realizados estudos através de microscopia electrónica de transmissão (TEM).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1a apresenta-se uma micro-fotografia TEM de um filme de óxidos formado por anodização sulfúrica sobre alumínio 99%. Observa-se uma estrutura porosa típica deste material, semelhante à descrita por vários autores [5-7]. Na figura 1b é apresentado o perfil transversal obtido por TEM para o mesmo óxido, nele se podendo identificar a camada barreira e a camada porosa. Verifica-se ainda que a estrutura da camada porosa apresenta poros cilíndricos, perpendiculares à superfície do metal e que se estendem até à superfície exterior do óxido, de acordo com o modelo normalmente apresentado para estes anodizados [5-7].

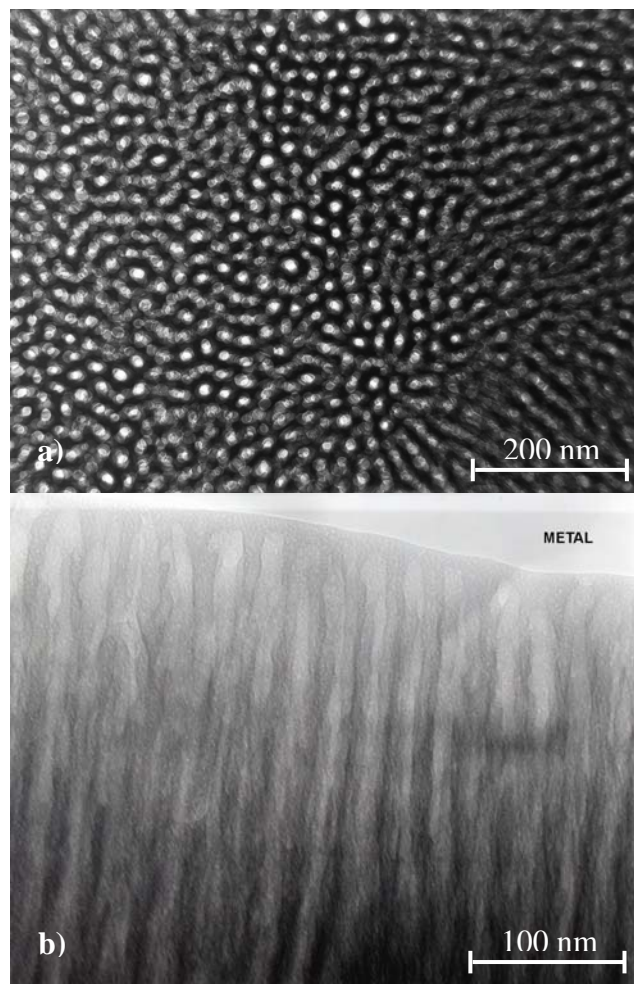


Figura 1 – Micro-fotografias TEM de alumínio 99% anodizado em banho sulfúrico: a) filme de óxido destacado (100 000 X); b) secção transversal (200 000 X)

Micro-fotografias semelhantes podem ser observadas nas figuras 2a e 2b, relativas a amostras de alumínio 99% anodizadas no banho crómico (ACr), embora seja de notar uma significativa diferença na espessura na camada barreira e na dimensão dos poros, que é superior neste caso.

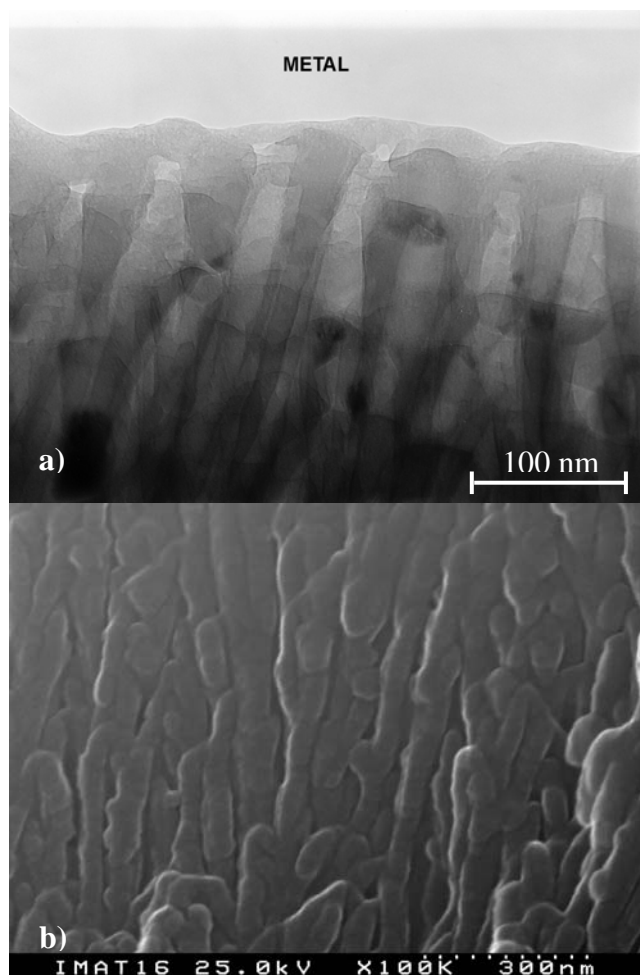


Figura 2 – Secções transversais de alumínio 99% anodizado em banho crómico: a) TEM (200 000 X); b) SEM (100 000 X)

Contudo, quando o filme anódico de óxidos é produzido num substrato de liga 2024-T3, a sua estrutura muda para um padrão do tipo granular, no qual deixam de ser observados poros perpendiculares à superfície (Figuras 3a e 3b). Mantém-se, no entanto, a presença de uma camada barreira, semelhante às observadas para o alumínio puro (Figura 3b). A diferente estrutura de poros observada pode justificar-se com base na presença de precipitados ricos em cobre no substrato metálico. É sabido que estes precipitados podem actuar como locais onde se dá preferencialmente a reacção de evolução do oxigénio [8,9] e, de facto, durante a anodização da liga é sempre possível observar, a olho nú, a formação de bolhas de oxigénio à superfície da liga. Embora a evolução do oxigénio seja um processo localizado, o efeito mecânico da ascensão vertical das bolhas, paralelamente à superfície das amostras, pode explicar as mudanças globais observadas no filme anódico.

As estruturas observadas para amostras anodizadas de acordo com o processo sulfúrico-bórico são bastante semelhantes às obtidas com os banhos tradicionais (ACr e AS). Também nesse caso se observam padrões diferentes para os substratos de alumínio puro (99%) e de liga 2024-T3, como se pode concluir das figuras 4a e 4b.

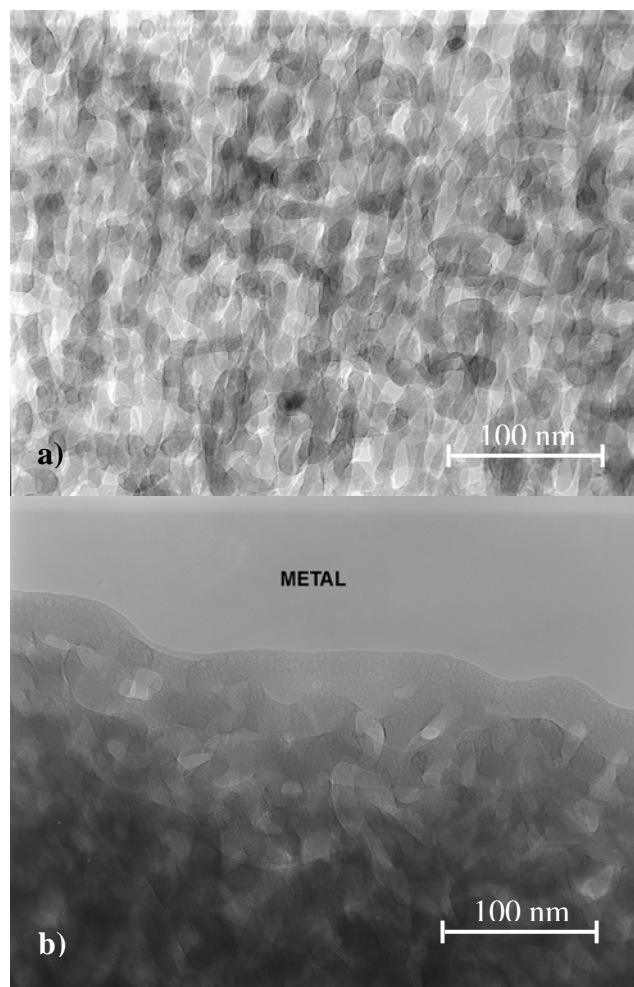


Figura 3 – Micro-fotografias TEM (200 000 X) de secções transversais de liga 2024-T3 anodizada em: a) banho sulfúrico; b) banho crómico

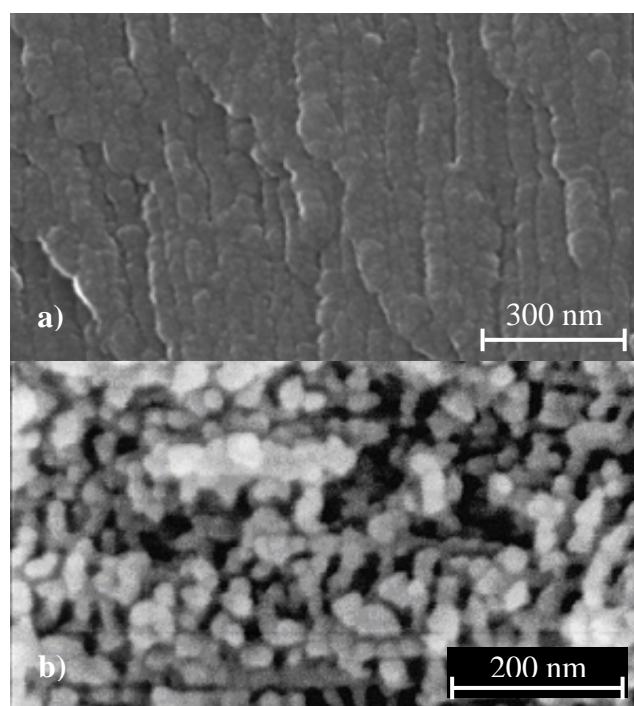


Figura 4 – Micro-fotografias SEM de secções transversais de alumínio 99% (a) e liga 2024-T3 (b) anodizados em banho sulfúrico-bórico

O comportamento electroquímico das amostras de alumínio puro (99%) e de liga de alumínio, submetidas a tratamentos de anodização em cada um dos três diferentes banhos, foi estudado em soluções de NaCl 3%, através de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS). Os resultados obtidos após 1 h de imersão na solução de trabalho, para amostras anodizadas em ACr e AS e não colmatadas são apresentados na Figura 5.

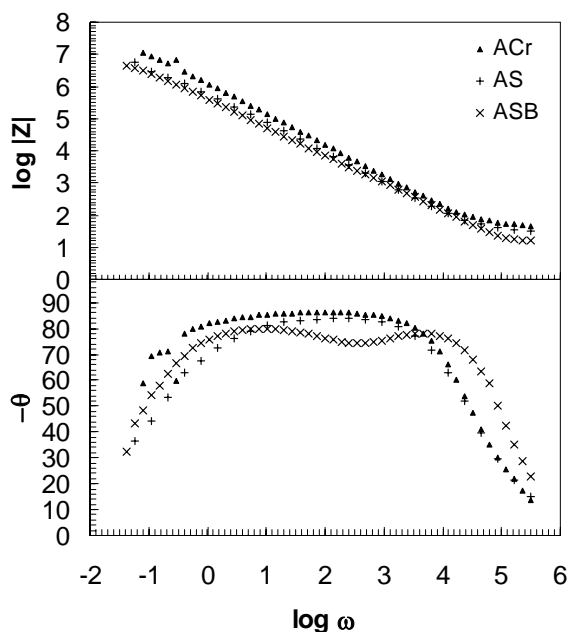


Figura 5 – Espectro de impedância obtido após 1 h de imersão em NaCl 3% para amostras de liga 2024-T3 anodizadas em banho crômico (ACr), banho sulfúrico (AS) e banho sulfúrico-bórico (ASB) e não colmatadas

Estes espectros são facilmente ajustados ao circuito equivalente da Figura 6, proposto por Hoar para filmes anódicos não colmatados. Assumindo que, após 1 h de contacto com a amostra, o electrólito pode ter penetrado na camada porosa não colmatada [10], a resposta de impedância do óxido é modelada através de uma associação em paralelo do processo que envolve os poros (R_{poro} , correspondente à resistência da solução dentro dos poros, em série com a resposta ($R_b C_b$) da camada barreira) com uma capacidade C_f global do filme de óxidos.

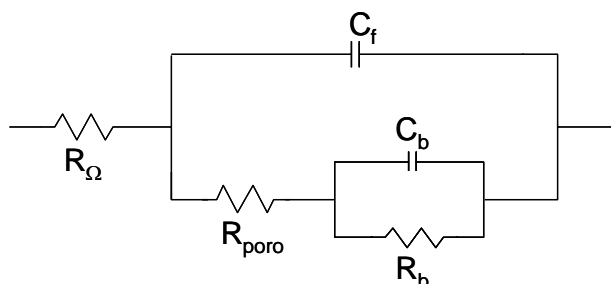


Figura 6 – Circuito equivalente para um anodizado não colmatado

Os espectros de impedância obtidos, após 1 h de imersão em NaCl 3%, para amostras de liga 2024-T3 anodizadas em cada um dos três banhos e

seguidamente colmatadas são apresentados na Figura 7. Em princípio, seria de esperar que estes resultados correspondessem ao circuito equivalente representado na Figura 8, normalmente utilizado para óxidos anódicos duplex colmatados. Contudo, tal não acontece neste caso, pelo que é proposto um novo circuito equivalente (Figura 9), que permite uma elevada qualidade de ajuste aos dados experimentais.

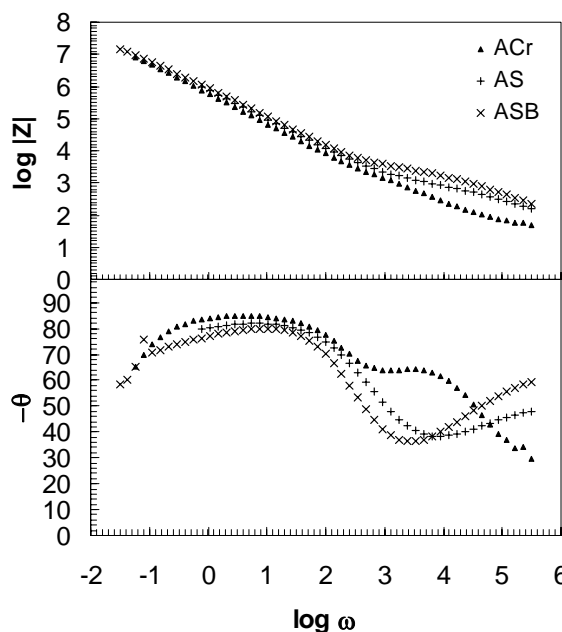


Figura 7 – Espectro de impedância obtido após 1 h de imersão em NaCl 3% para amostras de liga 2024-T3 anodizadas em banho crômico (ACr), banho sulfúrico (AS) e banho sulfúrico-bórico (ASB) e colmatadas em água fervente

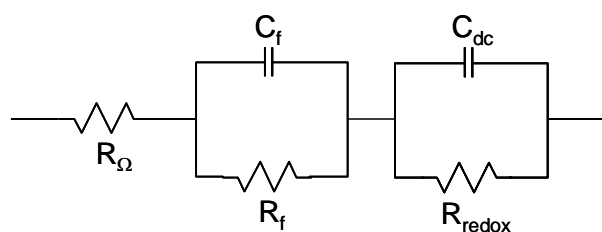


Figura 8 – Circuito equivalente normalmente utilizado para filmes duplex de óxido de alumínio colmatados

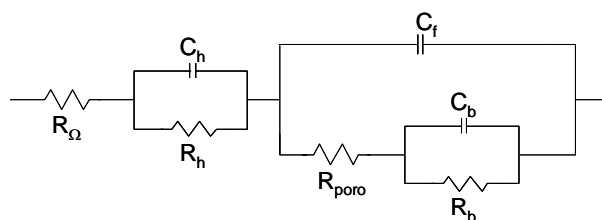


Figura 9 – Circuito equivalente proposto para ajuste dos resultados obtidos após 1 h de imersão em NaCl 3% para amostras de liga 2024-T3 anodizadas em banho crômico (ACr), banho sulfúrico (AS) e banho sulfúrico-bórico (ASB) e colmatadas em água fervente

A necessidade de escolher um circuito equivalente diferente do tradicional para óxidos anódicos colmatados deve estar relacionada, neste caso, com uma deficiente colmatagem dos poros. De

facto, comparando os circuitos equivalentes das figuras 6 e 9, verifica-se que o último apenas apresenta mais uma rede (RC) do que o primeiro. Esta nova rede ($R_h C_h$) deverá corresponder a uma película superficial de óxido hidratado, indicando que o processo de hidratação não se estendeu até ao interior dos poros, onde se manteve uma estrutura muito próxima da dos óxidos não colmatados.

Comparando os resultados obtidos para os três diferentes tipos de amostras colmatadas (AS, ACr e ASB), não há diferenças significativas entre eles, i.e., os seus valores de impedância são similares.

Na liga anodizada e colmatada, e para tempos de imersão mais longos, como, por exemplo, após 1 d de imersão (Figura 10), o circuito equivalente ajustado passa novamente a ser o da Figura 6, ou seja, o correspondente a óxidos não colmatados. Este facto pode, mais uma vez, estar relacionado com uma deficiente colmatagem que poderá ter ocorrido apenas superficialmente, sendo facilmente destruída após contacto com a solução agressiva. Também Mansfeld e Kendig [11] encontraram resultados semelhantes para estas condições.

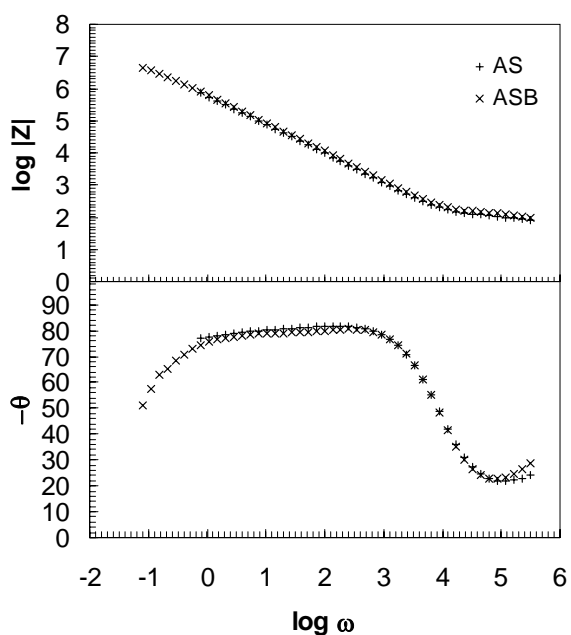


Figura 10 – Espectros de impedância obtidos após 1 d de imersão em NaCl 3%, para amostras de liga 2024-T3 anodizadas em banho sulfúrico (AS) e em banho sulfúrico-bórico (ASB) e colmatadas em água fervente

A resposta de impedância do alumínio puro (99%) anodizado em banho sulfúrico e em banho sulfúrico-bórico e colmatado em água fervente (Figura 11) é bastante diferente da observada para a liga 2024-T3, já que nesse caso se encontra um bom ajuste ao circuito equivalente clássico para óxidos colmatados (Figura 8).

A razão para a diferença registada entre o comportamento das amostras colmatadas da liga 2024-T3 e do alumínio puro pode ser encontrada nas estruturas dos óxidos formados sobre os dois materiais. De facto, os poros formados durante a anodização do alumínio puro são lineares, contínuos

e perpendiculares à superfície, pelo que deverão ser mais facilmente colmatados do que os poros tortuosos encontrados na liga. Neste último caso, o processo de colmatagem deverá ser menos eficiente e a formação de óxido hidratado ficará confinada a uma zona superficial da camada porosa, que assim é mais facilmente atravessada pela solução durante a exposição ao meio de teste. Este diferente comportamento de colmatagem entre o alumínio puro e a liga 2024-T3 é detectado para qualquer dos banhos de anodização, já que a estrutura dos óxidos anódicos é praticamente independente dos banhos usados (Figs. 1-4).

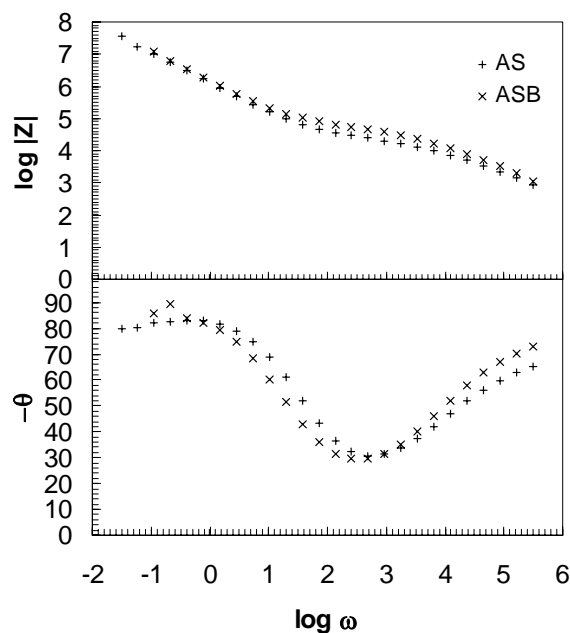


Figura 11 – Espectros de impedância obtidos após 1 d de imersão em NaCl 3%, para amostras de alumínio puro (99%) anodizadas em banho sulfúrico (AS) e em banho sulfúrico-bórico (ASB) e colmatadas em água fervente

A resistência à corrosão de amostras de alumínio puro e liga, anodizadas pelos três diferentes processos e, para cada um dos casos, não colmatadas e colmatadas em água fervente, foi também estudada através de testes de nevoeiro salino. Após 360 h de teste, apenas se verificaram indícios de corrosão (por picadas) nas amostras de Al 2024-T3 anodizadas em banho crómico e não colmatadas. Todas as outras resistiram ao teste, sem quaisquer indícios de corrosão. Em particular, as amostras anodizadas em banho sulfúrico-bórico não apresentavam qualquer sinal de corrosão, o que indica que a protecção conferida por este processo é semelhante à obtida pelo processo sulfúrico.

4. CONCLUSÕES

Os filmes anódicos formados sobre a liga de alumínio 2024-T3 através de anodização crómica, anodização sulfúrica ou anodização sulfúrico-bórica apresentam uma estrutura granular e não orientada, com poros tortuosos não perpendiculares à superfície. Pelo contrário, os mesmos processos de

anodização originam, no alumínio puro, estruturas de óxidos que estão em concordância com os modelos clássicos de poros cilíndricos, perpendiculares à superfície do metal e que se estendem continuamente até à superfície exterior. Esta diferente estrutura observada na liga 2024-T3 pode ser explicada com base na evolução de oxigénio que, durante a anodização, ocorre preferencialmente nos precipitados ricos em cobre que se encontram neste material.

Os ensaios de impedância electroquímica realizados para curtos períodos de imersão em solução de NaCl 3% não apresentam diferenças significativas na resistência à corrosão da liga anodizada segundo os três diferentes processos. Contudo, do ajuste a circuitos equivalentes, verifica-se que o processo de colmatagem na liga não é eficiente, ficando restrito a uma camada superficial de óxido hidratado. Pelo contrário, no alumínio puro a colmatagem é eficaz, conduzindo a espectros de impedância que estão de acordo com os circuitos equivalentes tradicionais para este tipo de materiais.

A estrutura granular dos óxidos anódicos deverá ser responsável pela baixa eficiência do processo de colmatagem na liga, que não se estende às zonas mais profundas da camada porosa. Assim, apenas uma fina camada superficial de óxido é hidratada, sendo facilmente destruída pelo contacto com a solução agressiva.

Dos resultados dos ensaios de impedância electroquímica e dos testes de nevoeiro salino, pode concluir-se que, tanto para o alumínio puro como para a liga 2024-T3, não existem diferenças significativas entre a resistência à corrosão conferida por cada um dos três diferentes processos de anodização. A única excepção verificou-se para as amostras anodizadas em banho crómico e não colmatadas, que sofreram corrosão por picadas nos primeiros dias de teste de nevoeiro salino. Em particular, pode afirmar-se que a anodização sulfúrico-bórica confere uma protecção anticorrosiva similar às conseguidas com os tradicionais processos de anodização crómica e de anodização sulfúrica.

5. REFERÊNCIAS

- [1] G.E. THOMPSON, L. ZHANG, C.J.E. SMITH, P. SKELDON, "Boric/ Sulfuric Acid Anodizing of Aluminum Alloys 2024 and 7075: Film Growth and Corrosion Resistance", *Corrosion*, 55, 1052 (1999)
- [2] L. DOMINGUES, J.C.S. FERNANDES, M.G.S. FERREIRA, T. DAVID, L. GUERRA-ROSA, I.T.E. FONSECA, "A Modified Sulphuric/boric acid bath for 2024-T3 Aluminium Alloy Anodizing", *Proc. 14th International Corrosion Congress*, Cape Town, (1999), 237,1
- [3] L. DOMINGUES, J.C.S. FERNANDES, M.G.S. FERREIRA, I.T.E. FONSECA, "Anodização da Liga de Alumínio Al 2024-T3 num Banho de Ácido Sulfúrico/bórico Modificado", *Cor. Prot. Mat.*, 18, 13 (1999)
- [4] F. MANSFELD, J.C.S. FERNANDES, "Impedance Spectra for Aluminum 7075 During the Early Stages of Immersion in Sodium Chloride", *Corros. Sci.*, 34, 2105 (1993).
- [5] T.P. HOAR, G.C. WOOD, "The Sealing of Porous Anodic Oxide Films on Aluminum", *Electrochim. Acta*, 7, 333 (1962)
- [6] S. TAJIMA, in "Advances in Corrosion Science and Technology", "Anodic Oxidation of Aluminum", Vol. 1, Chap.4, M.G. Fontana and R.W. Staehle Eds., Plenum Press, New York (1970)
- [7] G.E. THOMPSON, H. HABAZAKI, K. SHIMIZU, M. SAKAIRI, P. SKELDON, X. ZHOU AND G.C. WOOD, "Anodizing of Aluminium Alloys", *Aircraft Eng. and Aerospace Tech.*, 71, 228 (1999)
- [8] J.R. GALVELE AND S.M. DE MICHELI, "Mechanism of Intergranular Corrosion of Al-Cu Alloys", *Corros. Sci.*, 10, 795 (1970)
- [9] T. DIMOGERONTAKIS, L. KOMPOTIATIS AND I. KAPLANOGLOU, "Oxygen Evolution During the Formation of Barrier Type Anodic Film on 2024-T3 Aluminum Alloy", *Corros. Sci.*, 40, 1939 (1998)
- [10] M.B. SPOELSTRA, D.H. VAN DER WEIJDE, A.J. BOSCH AND J.H.W. DE WIT, "An Impedance Study on Anodised Aluminium", *ATB Metallurgie*, XXXVII, 311 (1997)
- [11] F. MANSFELD AND M.W. KENDIG, *J. Electrochem. Soc.*, "Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy", 135, 828 (1988)

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) o financiamento atribuído no âmbito do Programa Operacional de Ciência, Tecnologia e Inovação (POCTI) e do projecto PRAXIS/3/3.1/CTAE/1919/95.