**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

ANDRÉ LOPES MARINHO

# AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS PROCESSUAIS DE ANODIZAÇÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO 5052 E 1100

RECIFE

2017

**ANDRÉ LOPES MARINHO**

# AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS PROCESSUAIS DE ANODIZAÇÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO 5052 E 1100

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Profª.: Drª. Magda Rosângela Santos Vieira

RECIFE

2017

Catalogação na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

M339a Marinho, André Lopes.
Avaliação de parâmetros processuais de anodização em ligas de alumínio 5052 e 1100/ André Lopes Marinho – Recife, 2017.
60 f.: il., fig. tab.

Orientadora: Prof. Dra. Magda Rosângela Santos Vieira.

TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Departamento de Engenharia Mecânica, 2017.
Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Corrosão. 3. Alumínio. 4. Anodização. 5. Liga 5052. 6. Liga 1100. I. Vieira, Magda Rosângela Santos (Orientadora). II. Título.

621 CDD (22.ed) UFPE/BCTG-2017/ 264

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

# ATA DE DEFESA DE MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA UFPE

Aos **24 dias** do mês de **julho** do ano de **2017**, às 10 horas, na sala 114 do Centro de Tecnologia e Geociência da UFPE – ocorreu a **Defesa de Monografia de Graduação no curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco**, do aluno **André Lopes Marinho**, tendo como tema **"AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS PROCESSUAIS DE ANODIZAÇÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO 5052 E 1100".** Constituíram a Banca Examinadora: **Prof.ª Dr.ª Magda Rosângela Santos Vieira** (orientadora); **Dr.ª Nadège Sophie Bouchonneau da Silva** (1º examinadora) e **Prof.ª Dr. ª Sara Horácio de Oliveira Maciel** (2º examinadora). Após a apresentação oral e considerações dos membros da banca avaliadora, definiu-se que o trabalho foi considerado APROVADO, com média 10 (DEZ), conforme notas apresentadas a seguir:

| **Componentes da Banca Examinadora** | **Nota** |
|---|---|
| Prof.ª Dr.ª Magda Rosângela Santos Vieira | 10 |
| Prof.ª Dr.ª Nadège Sophie Bouchonneau da Silva | 10 |
| Prof.ª Dr. ª Sara Horácio de Oliveira Maciel | 10 |
| **Média** | 10 |

Eu, **Prof.ª Dr.ª Magda Rosângela Santos Vieira**, – Orientadora, lavrei a presente ata que segue assinada por mim e pelos demais membros da Banca Examinadora.

**Prof.ª Dr.ª Magda Rosângela Santos Vieira (Orientadora)**

**Prof.ª Dr.ª Nadège Sophie Bouchonneau da Silva (1ª Examinadora)**

**Prof.ª Dr. ª Sara Horácio de Oliveira Maciel (2ª Examinadora)**

## AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Magda Rosângela Santos Vieira, pela oportunidade, disposição e confiança neste trabalho. São poucos os professores que se preocupam tanto com os alunos como ela. Nunca aprendi tanto quanto no período em que trabalhamos juntos.

A Janaina, Walter e Rubens, pelo apoio técnico durante todo o trabalho.

A Maria Isabel e Rafael, alunos de mestrado, que dispuseram do seu tempo e conhecimento para me ajudar durante este trabalho.

Aos meus amigos de Caruaru e Recife, que estiveram comigo durante todo o curso.

A todos, que direta ou indiretamente, ajudaram na realização deste trabalho.

Aos meus pais e irmãos, que sempre me incentivaram, apoiaram e acreditaram em mim; eu devo tudo a vocês.

## RESUMO

A anodização do alumínio é um processo eletrolítico que promove a formação de uma camada controlada e uniforme de óxido da superfície do metal e pode ser utilizada como forma de aumentar a proteção do alumínio, para sua aplicação em meios mais agressivos. Por se tratar de um processo científico, seus parâmetros devem ser mantidos sobre controle, para a boa performance da camada de óxido. Neste trabalho, avaliaram-se parâmetros processuais da anodização com foco nas ligas de alumínio 5052 e fez-se uma comparação com a liga de alumínio 1100, por ser uma liga de uma série de fácil anodização e cujos experimentos são amplamente descritos na literatura. Nesse sentido, foram avaliados os parâmetros de densidade de corrente, temperatura e voltagem no processo de anodização em solução de ácido sulfúrico 15% (m/v), para tempos diferentes, afim de analisar o comportamento do filme de óxido formado durante o processo. Foram realizados análise de perda ou ganho de massa das amostras, caracterização microscópica por meio de espectroscopia de raios-x (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados revelaram que a temperatura é um fator crucial na obtenção das camadas anódicas, pois interfere na cinética difusional da reação eletrolítica, gerando diferentes estruturas para as camadas, ao longo do tempo, sendo, dessa forma, um das maiores limitações neste trabalho.



**Palavras-chave:** Corrosão. Alumínio. Anodização. Liga 5052. Liga 1100.

## ABSTRACT

Aluminum anodizing is an electrolytic process that promotes the formation of a controlled and uniform layer of oxide on the metal surface and can be used as a way to increase the protection of aluminum for its application in more aggressive environments. Because it is a scientific process, its parameters must be kept under control, for the good performance of the oxide layer. In this work, anodizing process parameters focusing on 5052 aluminum alloys were evaluated and a comparison was made with aluminum alloy 1100, as an alloy of a series of easy anodizing and whose experiments are widely described in the literature. In this sense, the parameters of current density, temperature and voltage in the anodic process, conducted with a 15% sulfuric acid solution (m/v), were evaluated for different times in order to analyze the behavior of the oxide film formed during the process. Samples were analyzed for loss or mass gain, energy dispersive X-ray spectrum (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). The results revealed that temperature is a crucial factor in obtaining the anodic layers, because it interferes in the diffusional kinetics of the electrolytic reaction, generating different structures for the layers, over time, being, therefore, one of the major limitations in this work.



**Key-words:** Corrosion. Aluminum. Anodizing. Alloy 5052. Alloy 1100.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

**FIGURA 1:** CONSUMO DE ALUMÍNIO POR SEGMENTO EM 2011 ..... 13

**QUADRO 1:** EFEITO PELAS PROPRIEDADES COFERIDAS PELOS ELEMENTOS DE LIGA ..... 17

**QUADRO 2:** SISTEMA DE IDENTIFICAÇÃO DE ACORDO COM A AA E PRINCIPAIS APLICAÇÕES DAS LIGAS ..... 18

**QUADRO 3:** DESIGINAÇÃO DOS TRATAMENTOS PRATICADOS NAS LIGAS DE ALUMÍNIO ..... 19

**FIGURA 2:** ESQUEMA DO FILME DE ÓXIDO PROTETOR QUE SE FORMA NO ALUMÍNIO ..... 22

**FIGURA 3:** CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA PARA METAIS QUE APRESENTAM TRANSIÇÃO ATIVO-PASSIVO E PELÍCULA PROTETORA INSTÁVEL ..... 23

**FIGURA 4:** DIAGRAMA DE POURBAIX DO ALUMÍNIO MOSTRANDO AS CONDIÇÕES DE CORROSÃO, IMUNIDADE E PASSIVAÇÃO DO ALUMÍNIO A 25 °C, ASSUMINDO A PROTEÇÃO POR UM FILME DE BAYERITA, $AL_2O_3 \cdot 3H_2O$ .. 24

**FIGURA 5:** FLUXOGRAMA DOS ESTÁGIOS BÁSICOS NO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO ..... 28

**FIGURA 6:** ESTRUTURA DA CAMADA ANÓDICA ..... 20

**QUADRO 4:** IMPUREZAS E SEUS EFEITOS NO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO... ... 34

**FIGURA 7:** ILUSTRAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA UTILIZADOS ..... 36

**FIGURA 8:** FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO REALIZADO NO TRABALHO ..... 37

**FIGURA 9:** MONTAGEM DO SISTEMA DE ANODIZAÇÃO ..... 39

**FIGURA 10:** TEMPERATURA X TEMPO: ANODIZAÇÃO DA LIGA 5052 (DENSIDADE DE CORRENTE = 0,32 A/CM²) ..... 44

**FIGURA 11:** TEMPERATURA X TEMPO: ANODIZAÇÃO DA LIGA 5052 (DENSIDADE DE CORRENTE = 0,16 A/CM²) ..... 47

**FIGURA 12:** GRÁFICO DE VARIAÇÃO DA MASSA DAS AMOSTRAS SUBMETDAS ÀS DENSIDADES DE CORRENTE DISTINTAS ..... 48

**FIGURA 13:** MEV (AUMENTO DE 2000X) E EDS DAS SUPERFÍCIES DAS LIGAS DE ALUMÍNIO 5052 ANTES DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO. ONDE: (A) LIMPEZA/DESENGRAXE; (B) FOSQUEAMENTO..... 49

**FIGURA 13:** MEV (AUMENTO DE 2000X) E EDS DAS SUPERFÍCIES DAS LIGAS DE ALUMÍNIO 5052 ANTES DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO. ONDE: (A) LIMPEZA/DESENGRAXE; (B) FOSQUEAMENTO..... 49

**FIGURA 14:** MEV (AUMENTO DE 2000X) E EDS DAS SUPERFÍCIES DAS LIGAS DE ALUMÍNIO 5052 APÓS O PROCESSO DE ANODIZAÇÃO COM I = 0,32 A/CM², PARA DIFERENTES TEMPOS. ONDE: (A) 3 MIN; (B) 5 MIN; (C) 7 MIN; (D) 10 MIN ..... 49

**FIGURA 15:** MEV (AUMENTO DE 2000X) E EDS DAS SUPERFÍCIES DAS LIGAS DE ALUMÍNIO 5052 APÓS O PROCESSO DE ANODIZAÇÃO COM I = 0,32 A/CM², PARA DIFERENTES TEMPOS. ONDE: (A) 3 MIN; (B) 5 MIN; (C) 7 MIN; (D) 10 MIN ..... 51

**FIGURA 16:** TEMPERATURA X TEMPO: ANODIZAÇÃO DA LIGA 1100 (DENSIDADE DE CORRENTE = 0,16 A/CM²) ..... 54

**FIGURA 17:** MEV (AUMENTO DE 2000X) DAS SUPERFÍCIES DAS LIGAS DE ALUMÍNIO 1100 ANTES E APÓS O PROCESSO DE ANODIZAÇÃO COM I = 0,16 A/CM², PARA DIFERENTES TEMPOS. ONDE: (A) LIMPEZA/DESENGRAXE (B) FOSQUEAMENTO (C) 2 MIN; (D) 3 MIN; (E) 5 MIN; (F) 7 MIN. ..... 55

## LISTA DE TABELAS

**TABELA 1:** COMPOSIÇÃO DO ALUMÍNIO 5052 ..... 36

**TABELA 2:** COMPOSIÇÃO DO ALUMÍNIO 1100 ..... 37

**TABELA 3:** DEFINIÇÃO DAS CORRENTES ..... 40

**TABELA 4:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 5052 (I = 0,32 A/CM²; T = 3 MIN) ..... 42

**TABELA 5:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 5052 (I = 0,32 A/CM²; T = 5 MIN) ..... 43

**TABELA 6:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 5052 (I = 0,32 A/CM²; T = 7 MIN) ..... 43

**TABELA 7:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 5052 (I = 0,32 A/CM²; T = 3 MIN) ..... 43

**TABELA 8:** MASSA DAS AMOSTRAS DE LIGA 5052 (I = 0,32 A/CM²) ..... 45

**TABELA 9:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 5052 (I = 0,16 A/CM²; T = 3 MIN) ..... 45

**TABELA 10:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 5052 (I = 0,16 A/CM²; T = 5 MIN) ..... 46

**TABELA 11:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 5052 (I = 0,16 A/CM²; T = 7 MIN) ..... 46

**TABELA 12:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 5052 (I = 0,16 A/CM²; T = 10 MIN) ..... 46

**TABELA 13:** MASSA DAS AMOSTRAS DE LIGA 5052 (I = 0,16 A/CM²) ..... 48

**TABELA 14:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 1100 (I = 0,16 A/CM²; T = 2 MIN) ..... 53

**TABELA 15:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 1100 (I = 0,16 A/CM²; T = 3 MIN) ..... 53

**TABELA 16:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 1100 (I = 0,16 A/CM²; T = 5 MIN) ..... 53

**TABELA 17:** ANODIZAÇÃO DA LIGA 1100 (I = 0,16 A/CM²; T = 7 MIN) ..... 53

**TABELA 18:** MASSA DAS AMOSTRAS DE LIGA 1100 (I = 0,16 A/CM²) ..... 55

**SUMÁRIO**

**1 INTRODUÇÃO** ..... 12
1.1 TEMA ..... 12
1.2 PROBLEMÁTICA E PERGUNTA DE PESQUISA ..... 12
**2 JUSTIFICATIVA** ..... 14
**3 OBJETIVOS** ..... 16
3.1 OBJETIVO GERAL ..... 16
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS ..... 16
**4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA** ..... 17
4.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS ..... 17
4.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES ..... 17
4.3 CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO ..... 19
**4.3.1 Série 1xxx** ..... 21
**4.3.2 Série 5xxx** ..... 21
4.4 CORROSÃO DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS ..... 22
**4.4.1 Passivação do alumínio** ..... 22
**4.4.2 Curva de polarização do alumínio** ..... 23
**4.4.3 Diagrama de Pourbaix do alumínio** ..... 25
**4.4.4 Formas de corrosão do alumínio e suas ligas** ..... 26
4.4.4.1 Corrosão Uniforme ..... 26
4.4.4.2 Corrosão por pite ..... 26
4.4.4.3 Corrosão por Esfoliação ..... 27
4.4.4.4 Corrosão Intergranular ..... 27
4.4.4.5 Corrosão Intragranular ..... 28
4.5 ANODIZAÇÃO ..... 28
**4.5.1 Processo de anodização industrial** ..... 28
4.5.1.1 Montagem/ Engachamento ..... 29
4.5.1.2 Desengraxe/ Lavagem ..... 30
4.5.1.3 Fosqueamento ..... 30
4.5.1.4 Neutralização ..... 30
4.5.1.5 Anodização ..... 30
4.5.1.6 Coloração ..... 31
4.5.1.7 Selagem ..... 31

**4.5.2 Estrutura e propriedades da Camada anódica** ..... 31
**4.5.3 Parâmetros no processo de anodização** ..... 33
4.5.3.1 Concentração do eletrólito ..... 33
4.5.3.2 Temperatura do eletrólito ..... 33
4.5.3.3 Voltagem ..... 34
4.5.3.4 Densidade de corrente ..... 34
4.5.3.5 Tempo da anodização ..... 34
4.5.3.6 Agitação da solução ..... 35
4.5.3.7 Impurezas ..... 35
4.5.3.8 Tipo de liga ..... 36
**5 MATERIAIS E MÉTODOS** ..... 37
5.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA ..... 37
5.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO ..... 38
5.3 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS INVESTIGADOS ..... 41
**5.3.1 Corrente** ..... 41
**5.3.2 Voltagem** ..... 42
**5.3.3 Tempo** ..... 42
**5.3.4 Temperatura** ..... 42
5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA ..... 42
**6 RESULTADOS E DISCUSSÃO** ..... 43
6.1 LIGA DE ALUMÍNIO 5052 ..... 43
**6.1.1 Investigação de parâmetros de anodização** ..... 43
6.1.1.1 Densidade de corrente de 0,32 A/cm² ..... 43
6.1.1.2 Densidade de corrente de 0,16 A/cm² ..... 46
**6.1.2 Caracterização da superfície anodizada** ..... 49
6.2 COMPARATIVO COM A LIGA DE ALUMÍNIO 1100 ..... 53
**7 CONCLUSÕES** ..... 57
**8 PERSPECTIVAS** ..... 58
**REFERÊNCIAS** ..... 589

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 TEMA

O presente trabalho tem como tema a anodização de ligas de alumínio.

## 1.2 PROBLEMÁTICA E PERGUNTA DE PESQUISA

A corrosão é um processo de degradação de materiais, geralmente metálicos, que atinge diversos segmentos do setor industrial, sendo de grande destaque os seus efeitos na indústria de petróleo e gás, na qual constantemente são atribuídas aos ataques corrosivos perdas econômicas diretas como o custo da substituição de peças e equipamentos (tanques, tubulações, trocadores de calor e estruturas metálicas diversas), bem como perdas indiretas associadas a acidentes ambientais e perdas humanas (AHMAD, 2006; GENTIL, 2011).

Outros segmentos também são atingidos por esse processo, dos quais podem ser destacados: as indústrias naval e portuária; de tanques de combustíveis usados na aviação; sistemas de distribuição e armazenamento de água potável; atividades nas usinas geradoras termoelétricas; hidroelétricas; nucleares; atividades na indústria química e de processo; indústria de alimentos; indústria de papel; nas destilarias de álcool; em indústria siderúrgica, dentre outras (GENTIL, 2011; JAMBO & FÓFANO, 2008).

O alumínio e suas ligas possuem um grande potencial de formação de uma camada óxida protetora em suas superfícies, quando são expostos à atmosfera. Essa característica, além evidenciar o caráter reativo desse metal, melhora as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão das ligas de alumínio. No entanto, esse filme passivo óxido tem baixa espessura, sendo interessante estudos no sentido de tornar essa camada mais espessa. Nesse sentido, o processo de anodização é um método muito utilizado para aumentar a espessura dessa camada protetora, afim de aprimorar as propriedades já mencionadas. Esse processo é realizado por meio da imersão do alumínio em um banho eletrolítico, no qual o metal é ligado ao polo positivo de uma fonte elétrica, sendo, portanto, o ânodo da cuba eletrolítica. (GENTIL, 2011; GHALI; 2011)

Após a aplicação da corrente elétrica, ocorre a eletrólise do ácido no ânodo, com a liberação de oxigênio, que reagirá com o alumínio para formar o seu óxido (alumina). Essa película, além de oferecer proteção anticorrosiva, é extremamente dura, transparente, anidra,

porosa e sua espessura aumenta proporcionalmente ao tempo de exposição no eletrólito. (SURTEC, 2012)

Por ser um processo científico, a anodização requer que os seus parâmetros físicos e químicos sejam mantidos sob controle, afim de não gerar defeitos na superfície do material e, consequentemente, prejudicar a performance da camada anódica. Dessa forma, é importante investigar e analisar parâmetros como o meio eletrolítico, voltagem utilizada, temperatura, entre outros, para obter o controle sobre o crescimento desse filme óxido protetor. (MENEGHESSO, 2006).

Experimentos, como os realizados por He et al. (2009), testaram o processo de anodização em solução de ácido sulfúrico 15% (m/v), com densidades de corrente constante de 0,32 $A/cm^2$ e temperatura constante de 20 graus celsius. Como resultado, obtiveram superfícies asperas de cerca de 3 μm e muitos nanoporos distribuídos homogeneamente na superfície, com diâmetro médio entre 50 e 60 nm. As superfícies anodizadas foram então modificadas com ácido mistírico para obtenção de superfícies superhidrofóbicas, pois a superfície anodizada aumenta a superfície de contato da peça, proporcionando um bom substrato para alcançar esse tipo de estrutura.

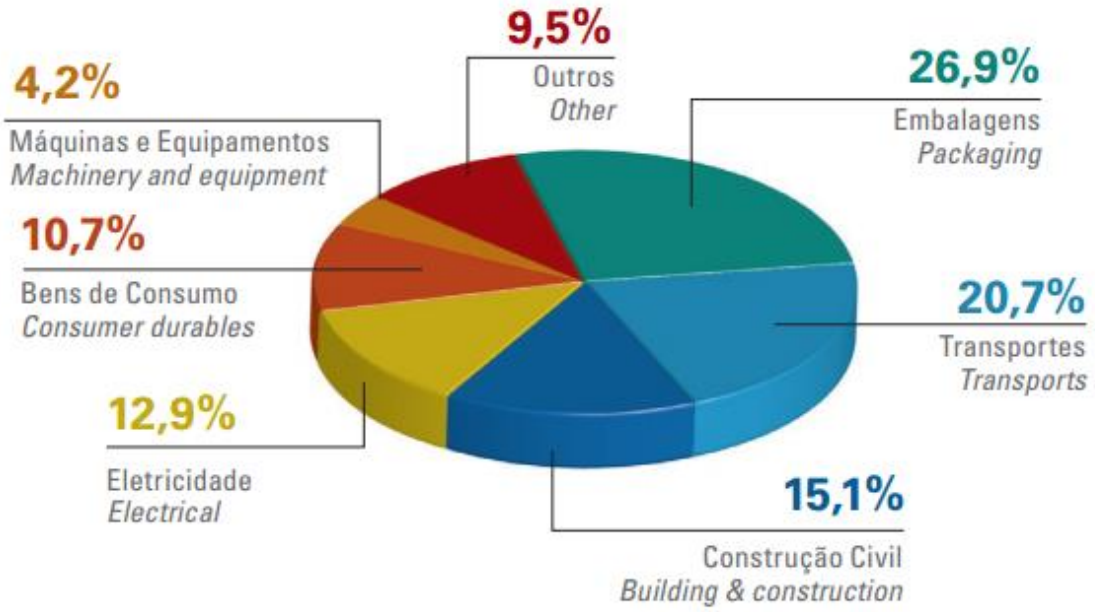
Diante disso, a anodização de ligas de alumínio é um processo que apresenta benefícios para a proteção anticorrosiva, além de ser ponto de partida para o estudo de outros assuntos, e as condições nas quais ela é realizada podem determinar metodologias que permitam a melhor utilização do filme óxido produzido pelo metal. Diante todas essas considerações, surge a seguinte pergunta: Como se comportam alguns parâmetros no processo de anodização das ligas de alumínio 1100 e 5052?

## 2 JUSTIFICATIVA

O alumínio é um objeto de pesquisa muito importante, pois é abundante na natureza, de fácil manipulação e possui muitas propriedades que o conferem uma versatilidade de aplicações. Além disso, o seu consumo cresceu muito nos últimos anos, devido a vantagens competitivas com materiais como o plástico e o aço, por sua reciclabilidade, resistência mecânica, resistência à corrosão, leveza e baixo custo (ABAL, 2005a e MASSARANTE et al, 2013).

Dados da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) mostram que a indústria do alumínio no Brasil, em 2011, alcançou um faturamento de R$ 30,7 bilhões, que representou cerca de 3,2% do PIB industrial do país. Esse resultado foi influenciado pelo consumo em diversos segmentos (Figura 1) que compõem o perfil do mercado brasileiro de alumínio.

**Figura 1 – Consumo de alumínio por segmento em 2011**




Fonte: ABAL (2012, p. 32)

Diante desses dados, é importante entender e prevenir os desgastes que podem ocorrer nos produtos do alumínio, como é o caso da corrosão, que é um problema muito frequente e atinge os principais setores relacionados ao consumo do alumínio, como a construção civil e o setor de transportes. Nesse contexto, os ataques corrosivos causam perdas econômicas diretas como o custo da substituição de peças e equipamentos e custos de manutenção dos processos de proteção (GENTIL, 2011).

Para este trabalho, foram escolhidas as ligas de alumínio 1100 e 5052. A liga 1100 corresponde ao alumínio comercialmente puro, altamente resistente ao ataque corrosivo, de baixo custo e boa ductilidade para a estampagem, além de serem fáceis de soldar. Este material é encontrado em aplicações como equipamentos de processos químicos, aletas, painéis decorativos e alguns utensílios domésticos. O alumínio 5052 é um alumínio naval com uma excelente usinagem e estabilidade, além de ser resistente à corrosão e à dureza. Suas aplicações abrangem tanto à indústria naval como à fabricação de moldes e matrizes para extrusão e sopro. (COPPERMETAL, sd. e DAVIS, 1999).

Nesse sentido, fica evidente que as ligas de alumínio são muito utilizadas em processos que exigem confiança, então propriedades como a proteção anticorrosiva devem ser adequadas. Por isso, analisar os parâmetros de anodização que possam controlar a formação da camada de filme protetora e melhorar a resistência à corrosão é algo com impactos positivos para a utilização desse metal e de suas ligas.

# 3 OBJETIVOS

## 3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo avaliar parâmetros de anodização para as ligas de alumínio 1100 e 5052, para obter melhores propriedades de resistência à corrosão.

## 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar e definir parâmetros de processo de anodização para as ligas de alumínio 1100 e 5052 (tipo de banho, concentração do banho e corrente aplicada);
- Avaliar a influência desses parâmetros na morfologia da camada anodizada;
- Caracterizar a superfície anodizada através de ensaios microscópicos MEV;
- Caracterizar elementarmente as superfícies obtidas por meios da técnica de EDS.

# 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 4.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

O alumínio é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e começou a ser difundido em aplicações de engenharia no final do século XIV. A competição econômica desse metal na indústria foi impulsionada por demandas específicas de características e propriedades consistentes com as qualidades do alumínio e suas ligas (DAVIS, 1999).

Apesar de ter emergido em um contexto industrial de aplicações para engenharia, as primeiras utilizações comerciais do alumínio foram utensílios nobres como molduras de espelhos, bandejas e números de casas. Contudo, a diversidade para o emprego desse metal tornou o alumínio um material muito mais presente na vida moderna. Em 2013, cerca de 75% do consumo de alumínio concentrava-se em quatro setores: Embalagens, Transportes, Construção Civil e Eletricidade (DAVIS, 1999 e MASSARENTE *et al*., 2013).

O principal minério utilizado na produção do alumínio é a bauxita, um óxido de alumínio hidratado ($Al_2O.2H_2O$), que têm cerca de 40 a 60% de óxido de alumínio (alumina), sendo a parte restante formada por impurezas, tais como óxidos de ferro, de silício, de cálcio e de titânio (PEREIRA, 2010).

O processo produtivo do alumínio divide-se na obtenção do alumínio primário e secundário. O primário é aquele obtido a partir do processo de transformação da bauxita em alumina, que depois de reduzida, vira o metal na forma de lingotes, placas e tarugos. O alumínio secundário, por sua vez, é obtido através do processamento de sucatas, na forma de matérias-primas provenientes da reciclagem, além das próprias escorias geradas no processo de produção. Vale destacar que essa reciclagem é importante para a proteção ambiental e econômica dos recursos naturais, fato que impulsiona a importância da produção do produto secundário (ABAL, 2005a).

No Brasil, as maiores jazidas brasileiras de bauxita encontram-se em Minas Gerais e no Pará. O país possui a terceira maior reserva desse minério no mundo, o que o faz ocupar uma posição de destaque entre os maiores produtores de alumínio primário (ABAL, 2005a).

## 4.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

Na sua forma metálica, o alumínio apresenta estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada (CFC), e oferece uma gama de propriedades que podem ser concebidas para demandas específicas, de acordo com a escolha da liga, têmpera e processo de fabricação. O alumínio e

suas ligas apresentam uma versatilidade de usos devido a propriedades como baixa densidade, alta resistência mecânica específica, resistência à corrosão e à oxidação, boa condutividade térmica e elétrica, boa conformabilidade e, além disso, possuem características não tóxicas (DAVIS, 1999 e MILAN *et al*., 2004).

De um modo geral, o alumínio puro possui aplicações industriais restritas, fato que torna comum a utilização de suas ligas. Nesse contexto, as principais ligas metálicas empregadas são com cobre (Cu), silício (Si), magnésio (Mg), manganês (Mn) e, ocasionalmente, com o zinco (Zn) e o níquel (Ni). A finalidade da adição desses metais ao alumínio é atribuir melhores comportamentos a solicitações mecânicas ou propriedades de proteção contra a corrosão (DAVIS, 1999 e PEREIRA, 2010).

No Quadro 1, é possível observar os efeitos dos elementos de liga no alumínio.

**QUADRO 1 - Efeito nas propriedades conferidas pelos elementos de liga.**

| Elementos de liga | Efeitos na liga |
|---|---|
| **Magnésio** | Melhora as propriedades de endurecimento a frio (encruamento) e de resistência à corrosão. |
| **Silício** | Melhora a resistência mecânica. Ocorre endurecimento por precipitação quando é utilizado juntamente com o magnésio. |
| **Zinco** | Melhora significativamente a resistência mecânica e permite o endurecimento por precipitação. Pode tornar a liga susceptível a corrosão sob tensão. |
| **Cobre** | Melhora ainda mais a resistência mecânica e o endurecimento por precipitação mas reduz a resistência à corrosão, a soldabilidade e a ductilidade. |
| **Manganês** | Aumenta a resistência mecânica, influencia a estrutura do grão e impede a recristalização. |
| **Níquel** | Melhora a resistência a altas temperaturas. |
| **Titânio** | Origina menor tamanho de grão, melhorando a resistência mecânica. |
| **Cromo** | Aumenta a resistência à corrosão sob tensão. |
| **Ferro** | Está normalmente presente como impureza, mas aumenta a resistência mecânica do alumínio puro, quando a sua proporção em peso é menor que 1%. Tem um efeito indesejável na resistência à corrosão nas ligas de alumínio. |

Fonte: Pereira (2010, *apud* ALUMINUM ASSOCIATION, 1991 e HYDRO ALUMINUM VEKST, 2002).

## 4.3 CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO

A composição das ligas de alumínio é dividida em dois grupos principais, segundo sua utilização: composições para fundição e composições para ligas trabalháveis. Uma outra diferenciação para cada categoria é feita baseada no mecanismo primário de desenvolvimento de propriedades (DAVIS, 1999).

No sistema proposto pela *Aluminum Association* (AA), são empregadas nomenclaturas diferentes para as ligas de fundição e trabalháveis. No entanto, esses dois grupos são divididos em famílias, para simplificação. No caso das ligas trabalháveis, usa-se um sistema de quatro dígitos apresentado no Quadro 2, que também mostra os principais usos de cada família. Nesse sistema, o primeiro dígito identifica os principais elementos de liga e os três últimos indicam o grau de pureza e/ou composição química da liga. Vale salientar que os dois últimos dígitos só terão outro significado quando se tratar da série 1xxx, referente ao alumínio comercialmente puro. Neste caso, esses dígitos indicam o grau de pureza acima de 99%. Assim, a liga 1050 possui 99,50% de pureza (DAVIS, 1999 e MILAN *et al*., 2004 e PEREIRA, 2010).

**QUADRO 2 – Sistema de identificação de acordo com a AA e principais aplicações das ligas**

| Família | Elemento de liga principal | Aplicações |
|---|---|---|
| **1xxx** | Alumínio comercialmente puro | Fabricação de tubulação, chapas finas e componentes elétricos. |
| **2xxx** | Cobre | Elementos estruturais, estruturas de aviões. |
| **3xxx** | Manganês | Chapas finas, estruturais, latas para bebida. |
| **4xxx** | Silício | Metal de preenchimento para solda. |
| **5xxx** | Magnésio | Carrocerias de automóveis, componentes de navios, tampas para latas de bebidas. |
| **6xxx** | Magnésio e Silício | Tubos e conexões, estruturas de automóveis, vagões ferroviários e embarcações. |
| **7xxx** | Zinco | Estruturas aeroespaciais. |
| **8xxx** | Outros elementos de liga | Estruturas aeroespaciais. |
| **9xxx** | Reservada para uso futuro | - |

Fonte: Elaboração própria. (DAVIS, 1999 e MILAN *et al*., 2004)

Outra classificação das ligas consiste no tipo de tratamento: as ligas tratáveis termicamente e as não tratáveis termicamente. As tratáveis termicamente (ligas das séries 2xxx, 6xxx e 7xxx) respondem a esse mecanismo baseado na solubilidade de fases. Esses tratamentos incluem solubilização, têmpera (resfriamento rápido), e precipitação ou envelhecimento. A ligas não tratáveis termicamente (1xxx, 3xxx, 4xxx e 5xxx) são endurecidas por trabalho a frio, mas não por tratamento térmico (DAVIS, 1999).

Um sistema adicional é utilizado para especificar a sequência de tratamentos térmicos ou mecânicos usados no processo produtivo de determinada liga. Esse conjunto de tratamentos termomecânicos é denominado têmpera, e identifica o estado que o material adquire através dos processos de deformações plásticas a frio ou a quente, por tratamentos térmicos ou pela combinação de ambos, que dão aos produtos estruturas e propriedades características (DAVIS, 1999).

O sistema baseado em têmperas adotado pelo Aluminum Association (Quadro 3) é utilizado para as ligas de fundição e trabalháveis, com a exceção dos lingotes. A designação da têmpera, que consiste em uma letra maiúscula, segue a série da liga e é separada por um hífen (DAVIS, 1999).

**QUADRO 3 – Designação dos tratamentos praticados nas ligas de alumínio.**

| Designações | Efeitos na liga |
|---|---|
| **F** | Como produzido, sem propriedades garantidas. Não se efetua qualquer controle nas condições de endurecimento térmico ou por encruamento. |
| **O** | Recozido, recristalizado. Aplica-se tanto às ligas para trabalho mecânico bem como para as ligas de fundição. Permite aumentar a ductilidade e a estabilidade dimensional mas corresponde ao valor mais baixo de resistência mecânica. |
| **H** | Tratamento mecânico, encruamento. Poderão ou não, ser complementados por tratamentos térmicos para originarem uma relaxação na estrutura e logo uma redução na resistência mecânica. O "H" é sempre seguido por dois ou mais dígitos. |
| **T** | Tratamento térmico com ou sem encruamento suplementar. Para produzir um endurecimento estável. |
| **W** | Tratamento de solubilização. Liga sujeita a envelhecimento natural, à temperatura ambiente. |

Fonte: Pereira (2010, *apud* BRITO, G. e GORDO, J. M., 2004 e KAUFMAN, J. G., 2000 e MATHERS, G., 2002 e SMITH, W. F., 1998).

### 4.3.1 Série 1xxx

A série 1xxx é designada para o alumínio comercialmente puro, definido na indústria por possuir pelo menos 99% do metal. Essas ligas são não tratáveis termicamente, o que garante uma boa resistência à corrosão, que aliada a boa condutividade elétrica, direciona o uso dessa liga para o armazenamento e processamento químicos e a fabricação de condutores elétricos. As principais impurezas encontradas nessa família de liga são o ferro (Fe) e silício (Si), impossíveis de serem eliminados da composição (KISSELL, J. R. e FERRY, R. L., 2002 e MACKENZIE, D. S. e TOTTEN, G., 2006).

As ligas 1xxx são por vezes definidas como “macias”, pela facilidade que possuem ao serem extrudadas. Além disso, são tão resistentes que sua resistência à fratura não pode ser prontamente medida pelos métodos normalmente utilizados para materiais resistentes e raramente é motivo de preocupação (KISSELL, J. R. e FERRY, R. L., 2002 e MACKENZIE, D. S. e TOTTEN, G., 2006).

### 4.3.2 Série 5xxx

A série 5xxx, ligas de Al-Mg, constitui um importante grupo de ligas de alumínio não tratáveis termicamente ou seja, não são endurecíveis por tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, mas sim por solução sólida e encruamento (trabalho mecânico). A adição do magnésio confere um aumento de resistência mecânica, além de propriedades anticorrosivas e boa soldabilidade (MELADO, 2014 *apud* BARBOSA, 2014).

Geralmente, as ligas 5xxx possuem uma excelente resistência à corrosão atmosférica marítima, a ponto de serem utilizadas em ambientes marinhos severos. Nesse contexto, essa série é utilizada amplamente na construção civil; estruturas rodoviárias, incluindo pontes, tanques de armazenamento, e vasos de pressão; tanques criogênicos e sistemas para temperaturas até -270 °C ou perto do zero absoluto, além aplicações marítimas. Contudo, ligas com mais de 3% de Mg não são recomendadas quando há uma exposição significativa a altas temperatura, pois pode ocorrer aumento da susceptibilidade à corrosão nos contornos de grão e diminuição da resistência à corrosão sob tensão (KAUFMAN, 2000).

## 4.4 CORROSÃO DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

Gentil (2011, p. 1) define corrosão como sendo "[...] a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos".

Em geral, a corrosão é um processo espontâneo e está sempre transformando os materiais metálicos, de modo que afetam aspectos como a durabilidade e desempenho desses materiais. Nesse sentido, pode-se dizer que, em alguns casos, a corrosão é o inverso do processo metalúrgico: o primeiro processo tende a oxidar o metal, ao passo que a metalurgia tem como objetivo principal a extração do metal a partir dos seus minérios ou outros compostos (GENTIL, 2011).

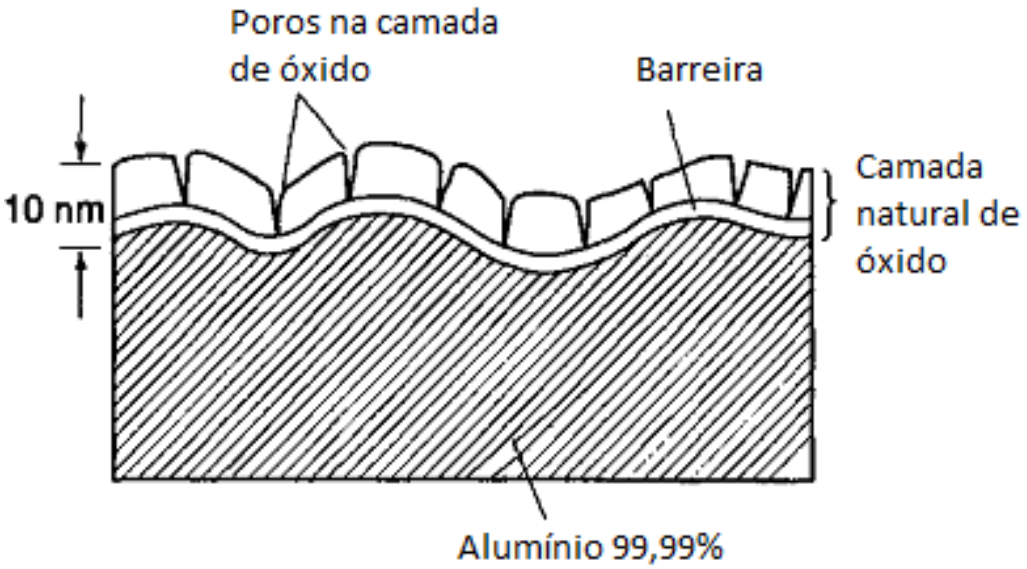
### 4.4.1 Passivação do alumínio

O alumínio é um metal termodinamicamente reativo e possui uma excelente resistência à corrosão devido à camada de óxido que recobre o metal e se forma nos primeiros momentos da interação entre o metal e a atmosfera. Essa camada passivadora apresenta, entre outras características, grande aderência e alta resistividade elétrica (DAVIS, 1999 e GENTIL, 2011).

A espessura desse filme óxido protetor é função do tempo de exposição e tem poucos nanômetros, quando o alumínio está exposto ao ar ou água a temperatura ambiente. Se essa camada for danificada, por um desgaste, por exemplo, ela volta a se estabelecer imediatamente na maioria dos ambientes e continua a proteger o alumínio. Contudo, se o filme for removido ou desgastado ao ponto de não poder mais se recuperar, a corrosão começa a acontecer (DAVIS, 1999 e GENTIL, 2011 e GHALI, 2011).

O filme óxido que se forma é composto por duas camadas (Figura 2). A camada mais próxima do metal é amorfa é sua espessura é determinada pela somente pela temperatura do ambiente. Acima da barreira, há uma camada mais espessa e permeável constituída de óxido hidratado. Em temperaturas mais baixas, a forma predominante produzida pela corrosão é a bayerita, trihidróxido de alumínio $\alpha$-$Al(OH)_3$; já em temperaturas mais altas, forma-se a $\gamma$-boehmita, AlO(OH). Durante o envelhecimento do hidróxido de alumínio, que inicialmente possui uma forma amorfa, pode haver a formação da gibbsita ou hidrargilita, $Al(OH)_3$, principalmente se os íons dos metais alcalinos estiverem presentes (DAVIS, 1999 e GHALI, 2011).

**Figura 2 – Esquema do filme de óxido protetor que se forma no alumínio.**




Fonte: Adaptado de Davis (1999, p.26)

O filme natural pode ser visualizado como o resultado do equilíbrio dinâmico entre forças opostas: aquelas que tendem a formar a barreira compacta e as que tentam quebrar essa proteção. Se as forças destrutivas não estão presentes, como no ar seco, o filme natural consistirá somente da camada barreira, que se formará rapidamente até a espessura limite. Se as forças destrutivas tiverem uma grande magnitude, o óxido será hidratado mais rápido que sua formação e pouco da barreira se manterá. Entre esses extremos, onde as forças opostas atingem um equilíbrio, filmes relativamente espessos são formados (20 a 200 nm) (DAVIS, 1999).

### 4.4.2 Curva de polarização do alumínio

Um material imerso em seus próprios íons possui um gradiente de voltagem na vizinhança, ou potencial ($E_e$), que caracteriza a reação em equilíbrio. Nesse contexto, a polarização é o processo que ocorre quando algum processo, como a imposição de um potencial externo, altera o valor de $E_e$, para um novo valor de potencial (E) (GENTIL, 2011 e PANOSSIAN, 1993).

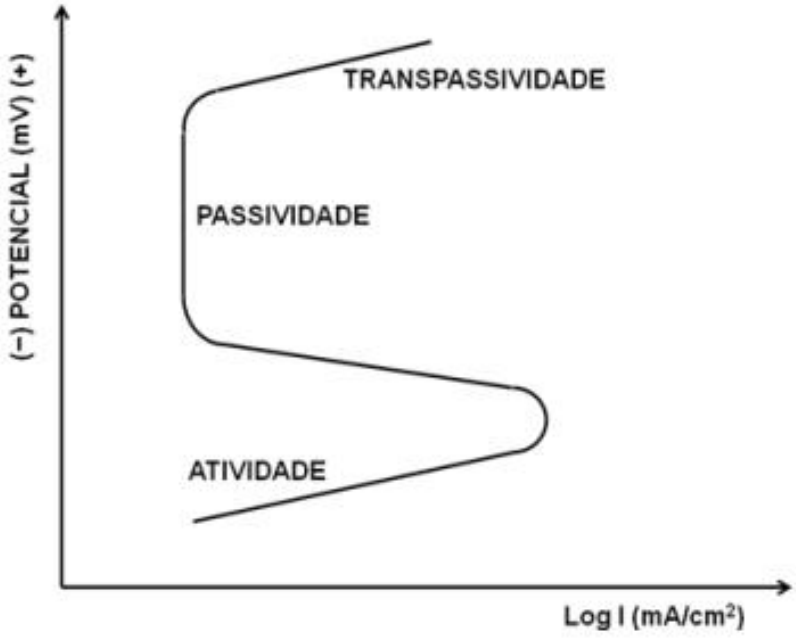
A extensão do potencial gerada pela polarização (E) e o potencial de equilíbrio ($E_e$) é denominada sobrepotencial e pode ser definida pela Equação 1 (PANOSSIAN, 1993).

$$\eta = E - E_e \quad (1)$$

Dessa relação, se $\eta > 0$, tem-se a polarização anódica e se $\eta < 0$, tem-se a polarização catódica (PANOSSIAN, 1993).

Por ser um material ativo-passivo, o alumínio corrói e forma uma camada de óxido que é fina, compacta e aderente. Contudo, a película formada no alumínio é instável, e pode sofrer dissolução eletroquímica a partir de um determinado valor de potencial. Dessa forma, obtêm-se uma curva típica de polarização, que pode ser visualizada na Figura 3 (PANOSSIAN, 1993).

**Figura 3 – Curva de polarização anódica para metais que apresentam transição ativo-passivo e película protetora instável**




Fonte: LOCUS - Repositório Digital da UFV [1]

Pela Figura 3, é possível visualizar três regiões particulares: a de atividade, a de passividade e a de transpassividade. A região de atividade se dá no início da polarização, quando o aumento de corrente é linear ao aumento de potencial. Em seguida, temos a região de passividade, na qual a taxa de corrosão é constante e muito baixa. Por fim, tem-se a faixa de transpassivação, em que o metal volta a corroer. Nessa região, haverá a reação de formação de

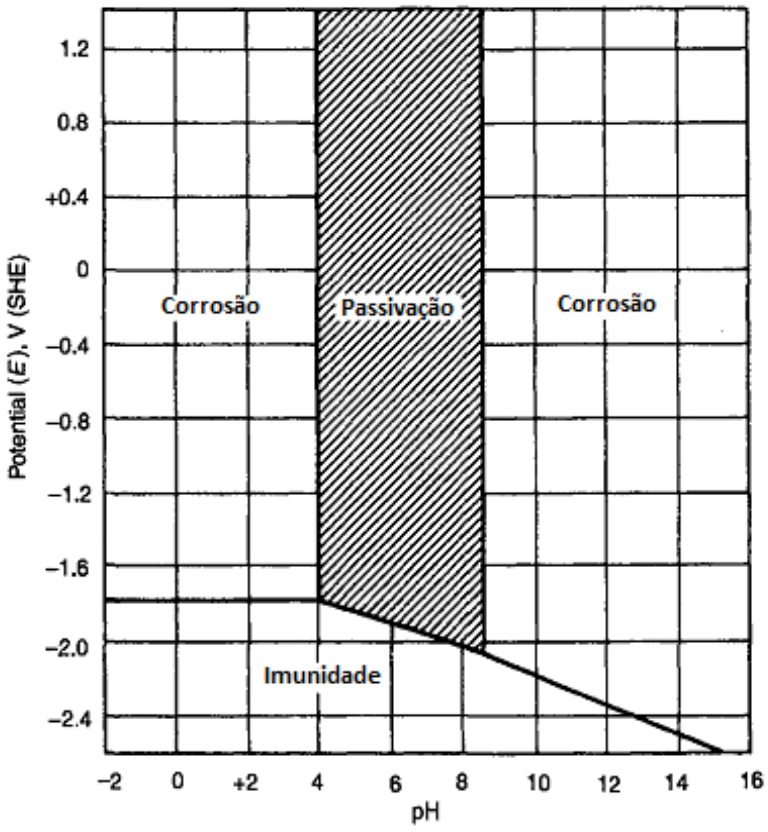
[1] Disponível em: <http://locus.ufv.br/handle/123456789/5895>. Acesso em: 15 novembro 2016.

gás oxigênio, quando se atingir o seu potencial de equilíbrio, pois há a dissolução da película protetora (PANOSSIAN, 1993).

### 4.4.3 Diagrama de Pourbaix do alumínio

Em soluções aquosas, o diagrama de potencial-pH proposto por Pourbaix, como pode ser visualizado na Figura 4, expressa as condições termodinâmicas sobre as quais os filme se forma. Por esse diagrama, pode-se perceber que o alumínio é passivo (protegido pelo filme óxido) na gama de pH entre 4 e 8,5, mas há exceções, como a estabilidade no ácido nítrico concentrado (pH 1) e hidróxido de amônio concentrado (pH 13). Além disso, os limites de passividade dependem da temperatura, a forma de óxido presente, e a baixa dissolução do alumínio, que deve ser assumida para ser considerado inerte. Nesse contexto, todas as formas de óxido de alumínio exibem solubilidade mínima em pH 5 (DAVIS, 1999 e GHALI, 2011; HATCH, 1984).

**Figura 4 – Diagrama de Pourbaix do alumínio mostrando as condições de corrosão, imunidade e passivação do alumínio a 25 °C, assumindo a proteção por um filme de bayerita, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.**




Fonte: Adaptado de Davis (1999, p.26)

Além dos limites da sua gama passiva, o alumínio corrói em soluções aquosas porque os seus óxidos são solúveis em diversos ácidos e bases, dando origem a íons $A1^{3+}$ em ácidos e íons $AlO_2^-$ (aluminato) em bases. No entanto, há casos em que a corrosão não ocorre fora da gama passiva, por exemplo, quando o óxido de película é insolúvel ou em que o filme é mantido pela natureza oxidante da solução (HATCH, 1984).

### 4.4.4 Formas de corrosão do alumínio e suas ligas

#### 4.4.4.1 Corrosão Uniforme

Este tipo de corrosão apresenta-se em toda extensão da superfície do material e causa uma perda uniforme de espessura. No alumínio, esse ataque corrosivo é raro e ocorre principalmente em soluções ácidas ou básicas de alta concentração. Além disso, se o filme óxido da superfície for solúvel ao ambiente ao qual está exposto, como no caso do ácido fosfórico e hidróxido de sódio, o material dissolve-se de forma uniforme, a uma taxa constante (DAVIS, 1999 e GHALI, 2011 e HATCH, 1984).

#### 4.4.4.2 Corrosão por pite

A corrosão por pite é uma corrosão localizada, caracterizada por cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade normalmente maior que o seu diâmetro (GENTIL, 2011).

No alumínio e suas ligas, a corrosão por pites pode ser observada quando o metal está em uma faixa passiva de pH (4,5 a 9,0), enquanto que quando se aumentam a acidez ou alcalinidade fora dessa faixa de pH, o ataque corrosivo tem um caráter mais uniforme (DAVIS, 1999 e GHALI, 2011).

O ataque por pite é observado em soluções aeredas de haletos na gama passiva de pH. Contudo, mesmo em soluções desse tipo muito concentradas, a formação de pite pode ser prevenida pela remoção das espécies redutoras, requeridas para reação catódica. Nas soluções neutras, a espécie redutora é, normalmente, o oxigênio, e ele pode ser removido pela desaeração da solução. A ausência do elemento impede que as reações catódicas polarizem o alumínio até o seu potencial de pite (GHALI, 2011).

É importante observar que, apesar de a corrosão por pite ser considerada o ataque que menos danifica o material, casos mais severos de corrosão são iniciados e crescem a partir dos pites (DAVIS, 1999).

#### 4.4.4.3 Corrosão por Esfoliação

A corrosão por esfoliação, também chamada de corrosão por camadas ou lamelar, é um tipo de ataque ao material que se processa paralelemente à superfície metálica. O ataque usualmente acontece nos limites de grãos, mas também pode ocorrer ao longo de estriamentos de constituintes insolúveis espalhados nos planos paralelos à direção do trabalho. A esfoliação ocorre predominantemente em produtos de baixa espessura que tiveram seus grão alongados e achatados no trabalho a frio, como chapas e elementos extrudados. Em ambientes mais ácidos, esse tipo de corrosão é intensificado (GENTIL, 2011 e GHALI, 2011).

No alumínio, esse ataque corrosivo pode atingir as inclusões ou segregações alongadas e se processará normalmente em frestas. Nesse contexto, observa-se a formação de finas camadas alternadas do metal não corroído e outras mais espessas do produto da corrosão, que incham o material (GENTIL, 2011 e GHALI, 2011).

As ligas de alumínio comercial puro (série 1xxx) e as de alumínio-manganês (série 3xxx) possuem boa resistência à corrosão por esfoliação em todas as têmperas. Contudo, a esfoliação é bastante observada em materiais de alumínio-magnésio (série 5xxx) altamente trabalhados a frio, especialmente em ambientes marinhos (GENTIL, 2011 e GHALI, 2011).

#### 4.4.4.4 Corrosão Intergranular

É o ataque seletivo da zona de contorno de grão, sem afetar tanto o corpo do grão ou a matriz do material. Nesse caso, o material perde as sua resistência mecânica, com o surgimento da corrosão sob tensão fraturante (CTF) (Stress Corrosion Cracking - SCC). Esse mecanismo é eletroquímico, resultado da formação de pilhas de ação local nos contornos do grão (GENTIL, 2011 e GHALI, 2011).

As ligas de alumínio podem sofrer a corrosão intergranular diretamente em precipitados mais ativos que suas matrizes, ou em uma zona desnuda adjacente a uma fase nobre. Contudo, evitar a formação de precipitados não é uma boa prática para evitar a corrosão desses sistemas, pois esses sólidos são importantes para a performance e resistência das ligas. Dessa forma, a escolha do tipo de liga utilizada para um ambiente em particular é de grande importância. Nesse

contexto, as ligas da série 5xxx com quantidades de magnésio menores que 3% possuem boa resistência à corrosão intergranular, se não forem expostas a temperaturas muito elevadas (GHALI, 2011).

#### 4.4.4.5 Corrosão Intragranular

Esse tipo de corrosão ocorre nos grãos da rede cristalina do material metálico, ocasionando perdas nas propriedades mecânicas. Tal fato faz possível o acontecimento de fraturas a menores solicitações mecânicas, ocasionando, dessa forma, a corrosão sob tensão fraturante (GENTIL, 2011).

## 4.5 ANODIZAÇÃO

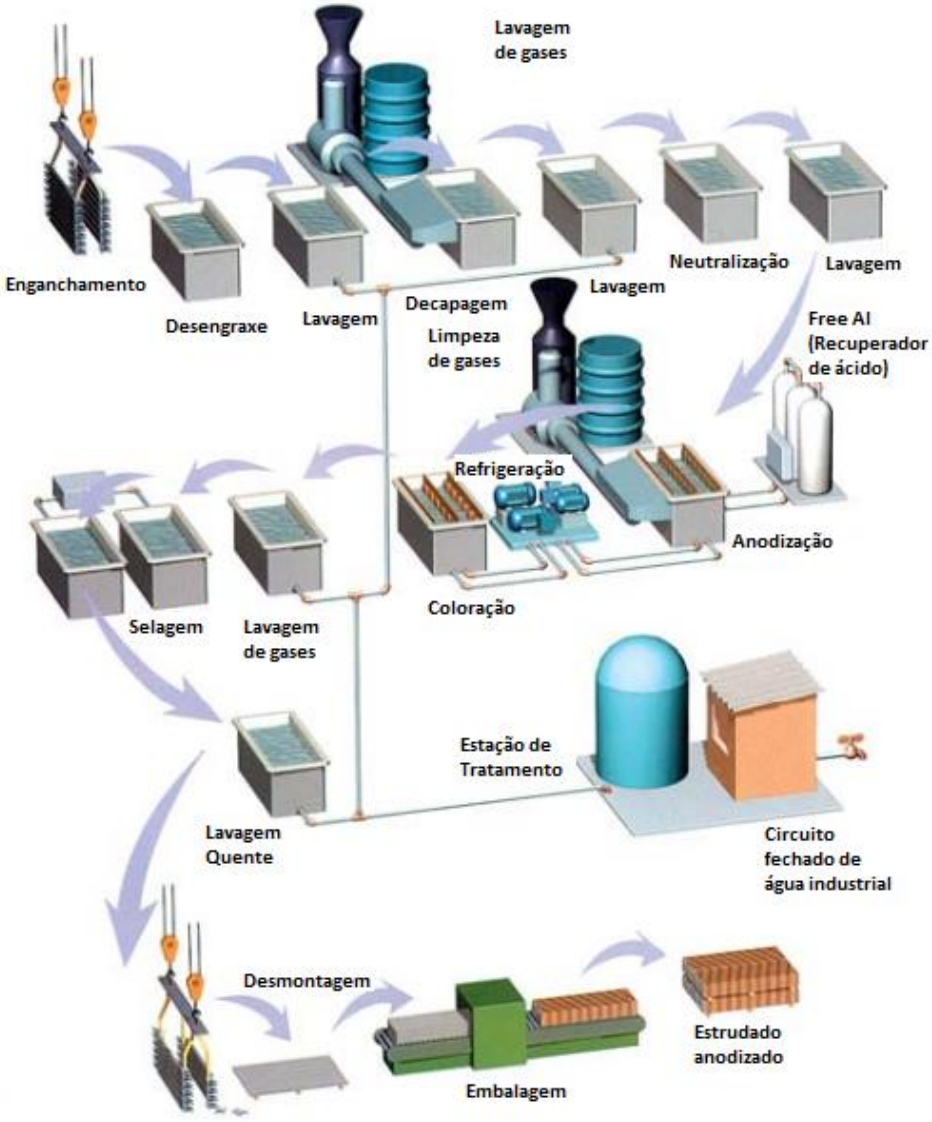
Devido à camada de óxido formada passivamente, o alumínio possui boa resistência à corrosão. Nesse sentido, pode-se utilizar métodos químicos e eletrolíticos para obter camadas de espessuras maiores que a natural. No caso eletrolítico, faz-se o tratamento do metal, em solução adequada, no qual o material atua como o ânodo. Esse processo é denominado anodização, nos quais os seus parâmetros químicos e eletroquímicos podem ser mantido sob controle, a fim de controlar a espessura da camada de óxido (GENTIL, 2011 e MENEGHESSO, 2006).

### 4.5.1 Processo de anodização industrial

Na indústria, a anodização é um processo muito utilizado, pois a imagem do alumínio passou a ser definida e fixada pelo acabamento de sua superfície. Dessa forma, a anodização é utilizada para produzir uma película decorativa e protetiva de alta qualidade, o que garante uma grande gama de aplicações tais como anodização técnica (Dura) para peças que estão sujeitas ao desgaste por abrasão e como camada protetora para refletores e capacitores eletrolíticos, anodização brilhante para frisos, anodização em cores para ornamentos e utensílios domésticos e anodização para fins arquitetônicos (janelas, portas, fachadas, gradis, boxes de banheiro, etc.), na construção civil (MENEGHESSO, 2006).

A anodização pode ser classificada em uma série de etapas básicas e comuns (Figura 5) a esse processo, as quais serão descritas na sequência.

**Figura 5 – Fluxograma dos estágios básicos no processo de anodização**




Fonte: Meneghesso (2006, p.37)

### 4.5.1.1 Montagem/ Engachamento

As peças ou perfis são postas nas gancheiras de alumínio ou titânio, a fim de permitir um bom contato elétrico. As gancheiras são suportes aos quais as peças a serem anodizadas são fixadas, portanto é necessário um bom projeto desse dispositivo, pois ele precisa garantir um bom contato com a peça, além de ser de versátil, de fácil montagem/desmontagem, ter dimensionamento elétrico correto para evitar consumo excessivo de energia elétrica e permitir o rápido escoamento dos gases liberados pelas reações químicas envolvidas no processo. Após cada ciclo de anodização, as gancheiras passam por um processo de decapagem, no qual se dá a dissolução, por via química ou mecânica, da camada de óxido de alumínio, para garantir um bom contato elétrico entre a peça e o suporte (MENEGHESSO, 2006).

#### 4.5.1.2 Desengraxe/ Lavagem

O desengraxe é a retirada de gordura, óleos e outros resíduos aderidos aos produtos de alumínio. Essa etapa pode ser realizada com solventes, de forma alcalina ou por um processo em meio ácido. Após o desengraxe, é realizada a lavagem, que também deve ser feita após cada etapa do tratamento (preparação da superfície, anodização, coloração) de modo a garantir a ausência de resíduos na superfície dos perfis provenientes da etapa anterior (MENEGHESSO, 2006).

#### 4.5.1.3 Fosqueamento

O fosqueamento também pode ser considerada uma etapa de limpeza da peça, mas quando realizada em solução alcalina, causa um efeito estético ao metal, por resultar em um acabamento acetinado. Nesse caso, esse acabamento pode ser obtido por ataque do alumínio em solução de soda cáustica ou pela combinação de um tratamento mecânico, como o jateamento, combinado com o ataque na solução de hidróxido de sódio (MENEGHESSO, 2006).

#### 4.5.1.4 Neutralização

Após o fosqueamento, é necessário neutralizar o filme de solução que permanece aderido ao material, mesmo após a lavagem. Essa etapa é feita a temperatura ambiente e nela removem-se partículas intermetálicas ou hidróxidos presentes na superfície do metal (MENEGHESSO, 2006).

#### 4.5.1.5 Anodização

A anodização propriamente tem é um processo eletrolítico com a finalidade de formar uma película protetiva e decorativa de óxido de alumínio (alumina), de forma uniforme e controlada. Essa película possui elevada dureza e é resistente à corrosão e à abrasão (GRANDINI, 2004).

O processo é normalmente feito em uma solução eletrolítica de ácido sulfúrico, por meio da aplicação de um potencial de um potencial de corrente contínua, com temperatura e agitação controladas (ABAL, 2005b)

4.5.1.6 Coloração

Esta etapa do processo não é obrigatória, mas quando solicitada, pode ser feita de duas maneiras:

a) **Impregnação ou absorção por imersão em corantes orgânicos ou sais metálicos:** Devido à porosidade da película protetiva, esta pode ser tingida por imersão em soluções anilinas ou sais metálicos (GRANDINI, 2004).
b) **Inorgânica Eletrolítica:** Constitui um segundo estágio eletrolítico, feito após a etapa de anodização. Nesse caso, usa-se uma solução de um sal metálico e a coloração é obtida com a deposição do metal no fundo dos poros das camas. Assim, a coloração é controlada com o tempo, de forma que quanto maior o tempo neste estágio, maior será a deposição do metal e, consequentemente, mais escura será a coloração (GRANDINI, 2004).

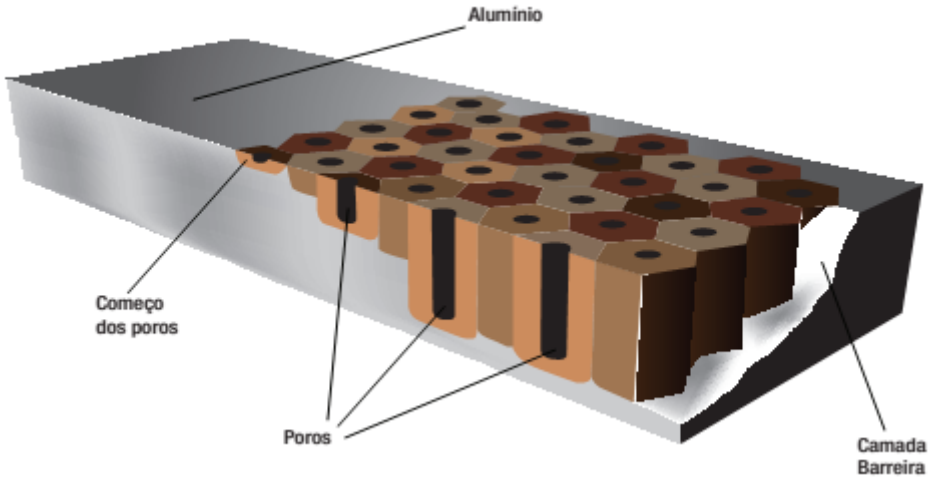
4.5.1.7 Selagem

A selagem é uma etapa obrigatória e a mais importante do processo de anodização, pois confere qualidade a camada anódica, na medida em que aumenta a sua resistência pela diminuição da sua porosidade. Nesse processo, o alumínio é imerso em uma solução, a temperatura ambiente, composta por sais de níquel e de flúor que, por conversão química, formam um fluoreto de alumínio complexo. Após a lavagem em água corrente, a reação é acelerada pela passagem do alumínio em água desmineralizada a 60-70 graus Celsius (ABAL, 2005b e GRANDINI, 2004).

### 4.5.2 Estrutura e propriedades da Camada anódica

A película anódica formada no processo de anodização é composta por duas camadas: a camada barreira (com espessura de poucas centenas de angstrons) adjacente ao metal, e a camada porosa, formada por colunas hexagonais, cada uma com um poro central. A sua representação esquemática pode ser visualizada na Figura 6 (LNEC, 2004).

**Figura 6 – Estrutura da camada anódica**




Fonte: SURTEC (2012, p. 232)

Os centros das células hexagonais são constituídos por alumina amorfa, pouco resistente a ácidos, e sua periferia é formada de alumina cristalina, que é muito resistente a ácidos. Os poros dessa camada tornam-na mais vulneráveis aos agentes corrosivos, pois aumentam a superfície de ataque. Esses pontos de ataque formam-se na superfície da camada de barreira, como consequência do efeito da dissolução da película pelo eletrólito, que se produz no centro das células de alumina (LNEC, 2004 e MENEGHESSO, 2007).

As principais características do revestimento anódico são (LNEC, 2004):

- *Resistência à corrosão:* o óxido de alumínio atua como uma barreira protetora entre o metal subjacente e os agentes corrosivos do meio ambiente;
- *Resistência à abrasão e ao desgaste:* devido à dureza do óxido de alumínio, o alumínio é resistente a riscos superficiais;
- *Transparente e cristalino:* a maior parte das propriedades óticas do metal são conservadas;
- *Coloração e aplicação de outros tipos de revestimento:* a porosidade da camada de óxido facilita a aplicação de substância corante e também aplicação de revestimentos;
- *Isolamento elétrico:* o isolamento é obtido pelas propriedades dielétricas do alumínio.

### 4.5.3 Parâmetros no processo de anodização

A qualidade e propriedades da camada de anodização variam de acordo com alguns parâmetros do processo, que podem ser modificados para controlar o crescimento da película de proteção anticorrosiva. São eles:

#### 4.5.3.1 Concentração do eletrólito

A solução ácida é responsável pela dissolução do óxido de alumínio formado, de forma que quanto maior a agressividade do ácido, mais porosa será a camada anódica. Além disso, quanto maior a concentração do eletrólito, maior a sua condutividade iônica e, portanto, a capacidade de dissolver a camada barreia aumenta. Dessa forma, obtêm-se maiores velocidades na formação do óxido e espessura da camada, pois quanto menor a espessura da camada de barreira, menor será a resistência dela à passagem de corrente (MENEGHESSO, 2007 e SURTEC, 2012).

Em geral, usa-se o ácido sulfúrico como principal ácido presente na solução eletrolítica no processo de anodização, e seus limites permanecem dentro de 5 – 22% em volume. Os eletrólitos sulfúricos conferem melhor resistência a corrosão aos filmes de óxido de alumínio, do que os formados em eletrólitos crômicos ou oxálicos. No entanto, as soluções de ácido crômico atribuem melhor resistência química e dureza (MENEGHESSO, 2007 e SURTEC, 2012).

Yin *et al.* (2008) utilizou a anodização em ácido sulfúrico 15% (m/v) como um dos processos para a obtenção de superfícies superhidrofóbicas. Esse experimento foi conduzido a temperatura constante de 25 °C e densidade de corrente constante de 1,2 A/dm² por 2 horas. Como resultado, obteve superfícies ásperas de aproximadamente 3 μm, proporcionando um melhor substrato para fixação de compostos superhidrofóbicos.

#### 4.5.3.2 Temperatura do eletrólito

A temperatura é um fator que produz efeitos na espessura e nas características da camada, portanto, deve ser mantida dentro de limites determinados. Nesse contexto, altas temperaturas proporcionam uma camada mais mole e com melhor brilho, além disso, favorecem a formação do filme, pois diminuem a resistividade do eletrólito. Contudo, formam películas pulverulentas, que apesar de serem mais fáceis de se colorir, dificultam a etapa de selagem e

comprometem propriedades físico-químicas como a resistência à abrasão (MENEGHESSO, 2007 e SURTEC, 2012).

Temperaturas mais baixas geram camadas mais compactas e mais duras, porém a voltagem deve ser mais alta para obtenção da mesma densidade de corrente. (MENEGHESSO, 2007 e SURTEC, 2012).

#### 4.5.3.3 Voltagem

A voltagem determina a porosidade das camadas anódicas, de forma que baixas voltagens produzem um grande número de poros de tamanho muito reduzido, já as altas voltagens produzem menos poros, mas de tamanho maiores (SURTEC, 2012).

#### 4.5.3.4 Densidade de corrente

À densidade de corrente anódica constante, a formação do filme de óxido é proporcional ao tempo, dentro dos parâmetros normais de temperatura. O aumento da densidade é necessário devido ao crescimento da espessura da camada, que dificulta a passagem de corrente. Contudo, as altas densidades aumentam a temperatura do eletrólito, o que pode formar camadas irregulares, escuras e queimadas. Além disso, torna-se necessária a agitação constante da solução, devido ao aumento da geração de calor entre a interface da superfície e o eletrólito. (MENEGHESSO, 2007 e SURTEC, 2012).

As baixas densidades de corrente proporcionam uma camada de melhor brilho, porém afetam a taxa de crescimento da anodização (SURTEC, 2012).

#### 4.5.3.5 Tempo da anodização

O tempo é um fator determinante para o processo, pois a espessura da camada anódica aumenta com o tempo da anodização. Contudo, a espessura tem crescimento limitado, pois a sua formação ocorre ao mesmo tempo que a sua dissolução parcial química (MENEGHESSO, 2007).

O aumento na espessura da camada promove uma maior área de exposição à solução e, portanto, uma maior razão de dissolução da película e diminuição da corrente. Neste ponto, não ocorre nenhum aumento de espessura, pois a razão de formação (eletroquímica) e a de dissolução (química) da camada são iguais (MENEGHESSO, 2007 e SURTEC, 2012).

O tempo (t), em minutos, necessário para se obter uma determinada espessura de filme anódico é dada pela Equação 2 (MENEGHESSO, 2007).

$$t = \frac{\mu m}{0{,}3 \times d} \quad (2)$$

Nessa relação, $\mu m$ é a espessura do filme anódico a ser formado, em micrometros, e $d$ é a densidade de corrente (A/dm$^2$).

4.5.3.6 Agitação da solução

A agitação do eletrólito tem a finalidade de promover a homogeneização da temperatura, pois o processo de formação da camada de $Al_2O_3$ é exotérmica, e o calor gerado deve ser disperso para evitar aquecimentos localizados na superfície da peça anodizada (MENEGHESSO, 2007).

4.5.3.7 Impurezas

O Quadro 4 mostra as principais impurezas e efeitos causados no processo de anodização.

**QUADRO 4 – Impurezas e seus efeitos no processo de anodização.**

| Impurezas | Efeitos |
|---|---|
| **Alumínio dissolvido** | - Afeta a densidade de corrente;<br>- Acarreta problemas no padrão das cores. |
| **Ferro (Encontrado no ácido sulfúrico)** | - Acarreta perda de brilho na anodização;<br>- Amolecimento do filme anódico ao exceder 22 ppm. |
| **Cu/Ni/Mn** | - Reduz a resistência à corrosão ao exceder 50 ppm;<br>- Reduz o brilho da anodização. |
| **Cloro/Flúor** | - Reduz o brilho da anodização |
| **$NO_3$** | - Produz perda de brilho ao exceder 30 ppm |

Fonte: SURTEC (2012, p. 234)

4.5.3.8 Tipo de liga

Esse parâmetro interfere na anodização, pois a voltagem utilizada no processo varia para cada elemento de liga. Além disso, o brilho da superfície fica prejudicado devido aos constituintes intermetálicos que são formados e incorporados ao filme durante o processo. Dessa forma, é importante conhecer bem o efeito de cada liga durante o processo de oxidação (MENEGHESSO, 2007 e SURTEC, 2012).

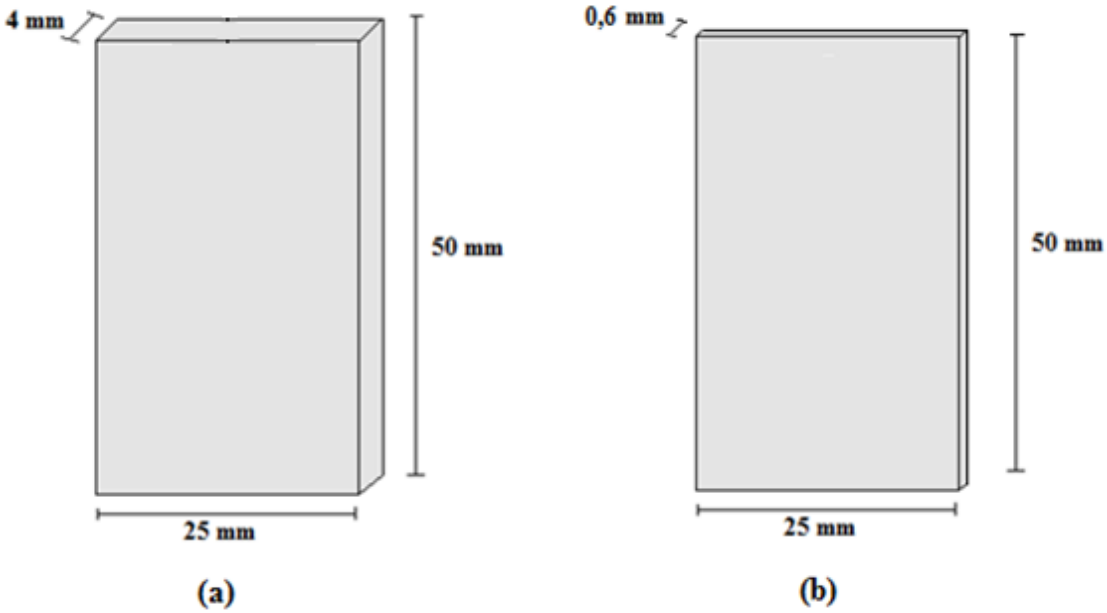
As ligas que contém magnésio requerem densidades de corrente maiores do que o alumínio puro. As ligas com maiores teores de magnésio formam películas mais facilmente e em um tom cinza claro, devido à oxidação conjunta do elemento com o alumínio. Essa cor cinza tende a acentuar-se com o aumento de espessura da camada (SURTEC, 2012).

# 5 MATERIAIS E MÉTODOS

## 5.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram utilizados corpos de prova da liga de alumínio 5052, com dimensões 50,0x25,0x4,0 mm. Além disso, corpos de prova de alumínio 1100 foram confeccionados, com dimensões 50,0x25,0x0,6 mm. Na Figura 7, são apresentadas ilustrações dos corpos de prova de alumínio 5052 (a) e 1100 (b).

**Figura 7 – Ilustração dos corpos de prova utilizados**




Fonte: Elaboração Própria, 2017

As composições químicas aproximadas das ligas de alumínio 5052 e 1100 utilizadas na pesquisa podem ser visualizadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

**TABELA 1 – Composição do Alumínio 5052**

| | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Zn | Cr | Outros | Al |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **%** | 0,25 | 0,40 | 0,10 | 0,10 | 2,2-2,8 | 0,10 | 0,15-0,35 | 0,15 | Rest. |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

**TABELA 2 – Composição do Alumínio 1100**

| | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Zn | Ti | Outros | Al |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **%** | 0,25 | 0,40 | 0,05 | 0,05 | - | 0,05 | 0,03 | 0,17 | 99,0 |

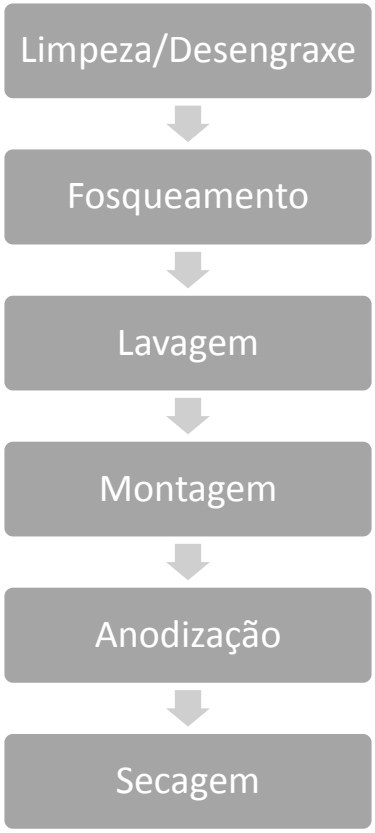
Fonte: Elaboração própria, 2017.

Os corpos de prova foram submetidos a lixamento manual, utilizando a sequência de lixas de granulometrias #180, #220, #320, #600 e #1200.

## 5.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO

O processo de anodização utilizado foi baseado no processo industrial, de modo a adaptá-lo a escala laboratorial. Nesse sentido, a Figura 8 apresenta o fluxograma do processo de anodização empregado neste trabalho.

**Figura 8 – Fluxograma do processo de anodização realizado no trabalho**




Fonte: Elaboração Própria, 2017

A seguir, são descritas cada uma das etapas apresentadas anteriormente no fluxograma do processo de anodização que foram utilizadas:

- Limpeza/Desengraxe

O desengraxe foi realizado através da imersão das amostras em álcool isopropílico, durante 5 minutos, seguida pela imersão em acetona, pelo mesmo tempo. Esse processo foi realizado com o auxílio do banho ultrassônico modelo Unique UltraCleaner 800A, e tem a função de remover as sujidades orgânicas do corpo de prova, como, por exemplo, graxas e óleos em geral.

- Fosqueamento

Para dissolver o filme de óxido natural, os corpos de prova foram imersos em uma solução de hidróxido de sódio 5% (m/v) por 2 minutos, e então imersos em solução de ácido nítrico 5% (m/v) pelo mesmo tempo . Esse processo foi realizado em banho ultrassônico.

- Lavagem

Após a limpeza e fosqueamento, os corpos de prova foram lavados ultrassonicamente em água destilada por cinco minutos. Essa etapa é realizada para que não haja contaminação do eletrólito da anodização pelas etapas anteriores do processo.

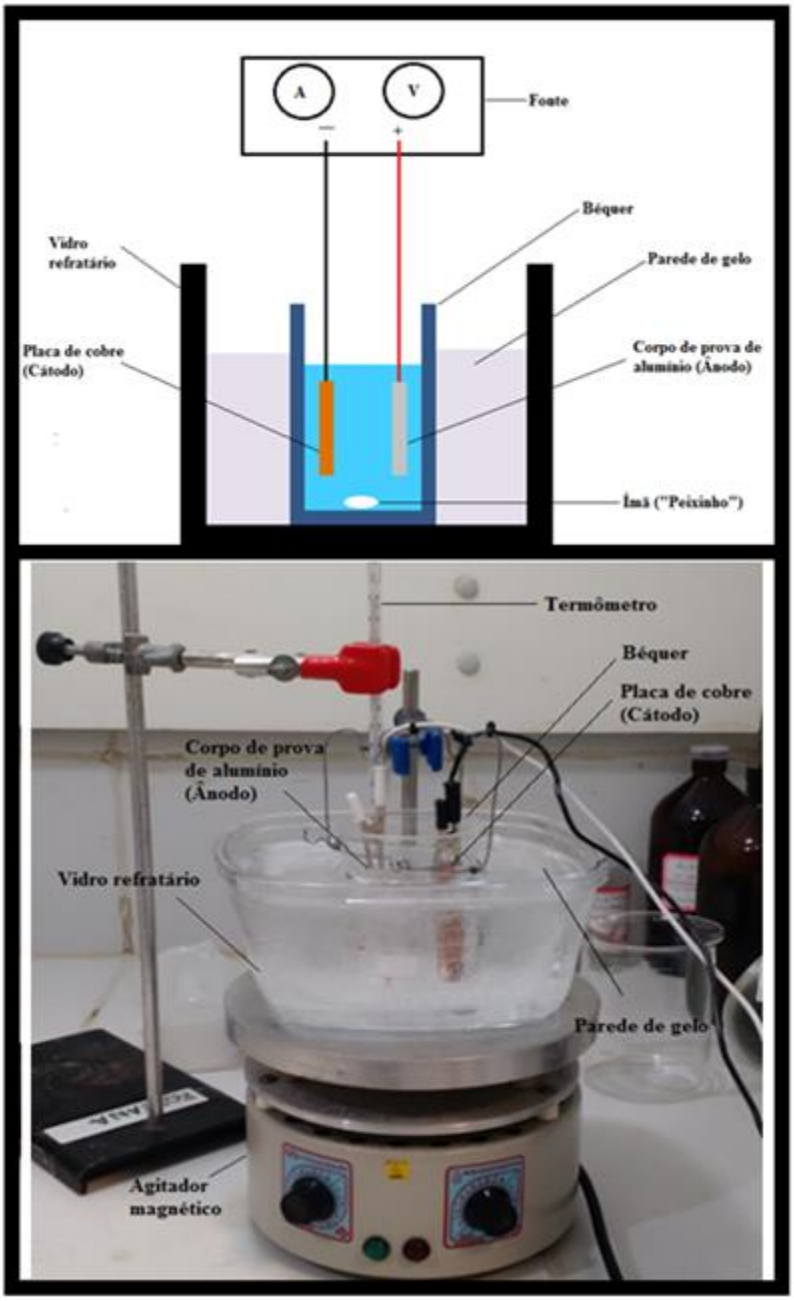
- Montagem

No processo industrial, a primeira etapa é a de montagem, pois as estruturas de alumínio são presas às gancheiras, que se locomovem durante o processo para suas respectivas cubas do processo. No caso do experimento realizado no laboratório, a montagem é feita somente antes da anodização, para facilitar a realização das etapas anteriores.

O sistema de anodização utilizado consiste em um béquer de 250 ml, que continha a solução eletrolítica, colado a um vidro refratário. Os corpos de prova (eletrodos) foram fixados ao interior do béquer através de conectores tipo “jacaré” e ligados ao polo positivo de uma fonte de corrente constante modelo Instrutemp IFTA 5020. No polo negativo, foi conectado um

contra eletrodo de cobre. Entre os recipientes foi introduzida água, que depois foi congelada. Esse procedimento foi realizado, pois a anodização em soluções ácidas, como a utilizada, é um processo exotérmico, com grande aumento de temperatura; assim, a barreira de gelo serve para tentar diminuir essa variação. Além disso, utilizou-se um agitador magnético modelo Quimis Q261 para homogeneizar a temperatura da solução. A temperatura da solução foi aferida utilizando-se um termômetro. Um esquema e a montagem propriamente dita do sistema de anodização utilizado podem ser visualizados na Figura 9.

**Figura 9 – Montagem do sistema de anodização**




Fonte: Elaboração Própria, 2017

- Anodização propriamente dita

Os corpos de prova foram imersos no banho eletrolítico de solução de ácido sulfúrico 15% (m/v) (ZHENG *et. al*, 2015), a uma temperatura de 10°C. Os tempos de imersão do processo foram de 3, 5, 7 e 10 minutos para as amostras de alumínio 5052; e 2, 3, 5 e 7 minutos para os corpos de prova de alumínio 1100. Na fonte, foi definido o valor de corrente constante, a ser utilizado em cada experimento.

- Secagem

Após o processo de anodização, os corpos de provas foram deixados para secar a temperatura ambiente.

## 5.3 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS INVESTIGADOS

### 5.3.1 Corrente

Para este trabalho, utilizou-se uma fonte de corrente constante. Nesse sentido, para os experimentos com a liga 5052, utilizou-se duas densidades de corrente diferentes: 0,32 A/cm² (HE *et al.*, 2009) e 0,16 A/cm²; para o alumínio 1100, utilizou-se apenas a densidade de 0,16 A/cm². O intuito foi analisar como essas correntes afetam o aumento da temperatura da reação, e consequentemente a formação do óxido. Como os corpos de prova foram conectados por garras do tipo "jacaré", para evitar o contato dessas conexões diretamente com a solução ácida, delimitou-se a área do corpo de prova a ser utilizada. A Tabela 3, mostra as correntes utilizadas para os experimentos.

**TABELA 3 – Definição das correntes**

| | **Densidades de corrente (A/cm²)** | **Corrente final (Amperes)** |
|---|---|---|
| **Aluminio 5052** | 0,32 e 0,16 | 7,0 e 3,5 |
| **Alumínio 1100** | 0,16 | 3,0 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

### 5.3.2 Voltagem

Como a fonte de corrente era constante, investigou-se a variação da voltagem durante o processo, pois a impedância do sistema não se mantém a mesma durante todo o experimento. Isso acontece devido à formação da camada óxido do alumínio, o aumento da temperatura da solução, entre outros aspectos.

### 5.3.3 Tempo

O tempo de anodização é um fator importante, pois ajuda a mostrar como ocorre o crescimento da camada de óxido durante a anodização. Nesse sentido, foram escolhidos tempos de imersão de 3, 5, 7 e 10 minutos para os corpos de prova de alumínio 5052 e os tempos de dois, três, cinco e sete minutos para os as amostras de alumínio 1100.

### 5.3.4 Temperatura

A temperatura da solução foi medida durante cada minuto do experimento, utilizando-se um termômetro. Esse parâmetro mostrou-se o mais limitante de todo o processo, devido ao caráter exotérmico da reação de anodização com ácido sulfúrico. Dessa forma, por não dispor de um método eficiente para o controle da temperatura da solução, a temperatura inicial de todos os experimentos foi de 10°C, e o tempo máximo para a anodização foi limitado a 10 minutos para as amostras de alumínio 5052 e sete minutos para as amostras de alumínio 1100.

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA

Após o processo de anodização, foram realizados a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). O MEV foi feito para analisar a formação das camadas de óxido nos substratos dos corpos de prova e foram utilizados aumentos de até 5000x. O EDS foi realizado para determinar quais elementos químicos constituem os substratos analisados. O equipamento utilizado para a caracterização microscópica foi o modelo Hitachi TM3000.

# 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 6.1 LIGA DE ALUMÍNIO 5052

A escolha de estudar o processo de anodização da liga de alumínio 5052 deve-se ao fato desse material já possuir uma boa resistência à corrosão, apesar de ser suscetível à corrosão por pite. Nesse sentido, o processo de controle de formação do óxido de alumínio na liga permite um aumento da proteção corrosiva para aplicação em meios mais agressivos, tendo em vista que essa liga é utilizada em construções navais, civis e automobilísticas.

### 6.1.1 Investigação de parâmetros de anodização

A série de experimentos com a liga 5052 foi conduzida visando avaliar o processo de anodização ao longo do tempo, e como os parâmetros de temperatura e voltagem se comportam em densidades de correntes diferentes. A temperatura e a voltagem foram monitoradas a cada minuto, ao longo dos tempos de ensaio.

#### 6.1.1.1 Densidade de corrente de 0,32 A/cm²

Nas Tabelas 4, 5, 6 e 7 são apresentados os resultados de temperatura e voltagem obtidos para os parâmetros investigados na anodização em solução de ácido sulfúrico 15% (m/v), com durações de 3, 5, 7 e 10 minutos, respectivamente.

**TABELA 4 – Anodização da liga 5052 (i = 0,32 A/cm²; t = 3 min)**

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 25 |
| **1** | 17 | 21,1 |
| **2** | 23 | 20,4 |
| **3** | 30 | 20 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

**TABELA 5 – Anodização da liga 5052 (i = 0,32 A/cm²; t = 5 min)**

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 25 |
| **1** | 15 | 21,5 |
| **2** | 22 | 19,8 |
| **3** | 28 | 19,2 |
| **4** | 32 | 19,2 |
| **5** | 36 | 19 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

**TABELA 6 – Anodização da liga 5052 (i = 0,32 A/cm²; t = 7 min)**

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 25 |
| **1** | 15 | 21 |
| **2** | 22 | 20,3 |
| **3** | 29 | 20 |
| **4** | 33 | 19,1 |
| **5** | 38 | 19,1 |
| **6** | 42 | 18,9 |
| **7** | 45 | 18,8 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

**TABELA 7 – Anodização da liga 5052 (i = 0,32 A/cm²; t = 10 min)**

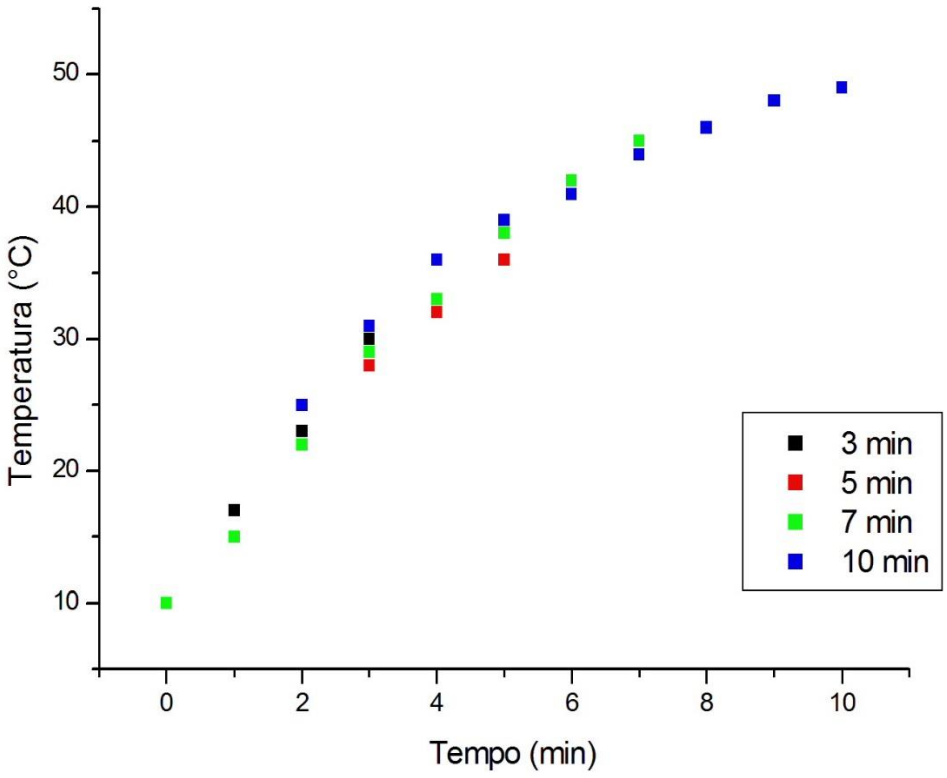
| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 25 |
| **1** | 15 | 24,5 |
| **2** | 25 | 23 |
| **3** | 31 | 20,5 |
| **4** | 36 | 20 |
| **5** | 39 | 18,7 |
| **6** | 41 | 18,3 |
| **7** | 44 | 17,9 |
| **8** | 46 | 17,5 |
| **9** | 48 | 17,3 |
| **10** | 49 | 17,1 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

Nas Tabelas de 4 a 7, observa-se o aumento da temperatura com a evolução do processo de anodização. O aumento da temperatura acelera os processos difusionais em solução e consequentemente, mais espécies ativas chegam a superfície do eletrodo promovendo a reação de ataque ao alumínio. Para o valor de corrente investigado, observa-se que para tempos superiores a 3 min de anodização, são obtidas temperaturas superiores a 30ºC, o que dificulta a obtenção de camadas de óxido mais uniformes.

Gradientes de temperatura ao longo do processo não são interessantes, pois promovem dissoluções descontroladas ao longo da superfície do material e dissolvem rapidamente a camada de óxido formada, impedindo ou dificultando a formação regular de poros na superfície. Na Figura 10, é possível visualizar a comparação do comportamento da temperatura, ao logo dos tempos utilizados no experimento. De fato, o controle da temperatura da reação foi o maior limitante para o experimento, pois, em geral, a temperatura da anodização deve ser mantida em torno de 25°C durante todo o experimento, como relatado por He *et al.* (2009) e Zheng *et al.* (2015), em se tratando de soluções com ácido sulfúrico 15% (m/v).

**Figura 10 – Temperatura x Tempo: Anodização da liga 5052 (densidade de corrente = 0,32 A/cm²)**




Fonte: Elaboração própria, 2017.

Os dados da voltagem mostram, para todos os tempos de anodização, um pico de voltagem em torno de 25 V, seguida da sua diminuição, ao longo do tempo. Apesar de ocorrer a formação de óxido de alumínio no ânodo, que aumenta o isolamento elétrico do metal, aumentando a sua resistência, a variação de temperatura promove diminuição da resistividade do eletrólito. Dessa forma, para manter a corrente em um valor constante, a voltagem do sistema tende a diminuir.

Para todos os casos de utilização dessa densidade de corrente, a dissolução do óxido de alumínio foi mais rápida que a sua formação, o que pode ser comprovado pela Tabela 8, que mostra as massas das amostras após processos de limpeza/desengraxe, fosqueamento e após anodização. Em se tratando de um processo industrial em larga escala, a anodização com perda de massa não é interessante, pois significa perda de material. Nesse sentido, sabendo que a temperatura é um fator que influencia muito no processo de anodização, é interessante testar densidades de correntes menores visando atingir menor variação de temperatura.

**TABELA 8 – Massa das amostras de liga 5052 (i = 0,32 A/cm²)**

| Tempo (min) | Massa após limpeza/desengraxe (g) | Massa após fosqueamento (g) | Massa após anodização (g) |
|---|---|---|---|
| **3** | 9,0606 | 9,0360 | 9,0091 |
| **5** | 9,3897 | 9,3599 | 9,2098 |
| **7** | 9,2818 | 9,2747 | 9,0188 |
| **10** | 9,0734 | 9,0525 | 8,6723 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

6.1.1.2 Densidade de corrente de 0,16 A/cm²

Utilizou-se uma densidade de corrente menor para a anodização devido à variação de temperatura constada para a densidade de corrente de 0,32 A/cm². Nas Tabelas 8, 9, 10, 11 é possível visualizar os resultados para a anodização da liga de alumínio 5052 em solução de ácido sulfúrico 15% (m/v), com densidade de corrente de 0,16 A/cm².

**TABELA 9 – Anodização da liga 5052 (i = 0,16 A/cm²; t = 3 min)**

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 25 |
| **1** | 14 | 21,5 |
| **2** | 18 | 21,1 |
| **3** | 20 | 19 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

**TABELA 10 – Anodização da liga 5052 (i = 0,16 A/cm²; t = 5 min)**

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 25,4 |
| **1** | 12 | 21,8 |
| **2** | 16 | 20,6 |
| **3** | 20 | 20,3 |
| **4** | 22 | 20 |
| **5** | 25 | 19,6 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

**TABELA 11 – Anodização da liga 5052 (i = 0,16 A/cm²; t = 7 min)**

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 25,4 |
| **1** | 11 | 21,4 |
| **2** | 12 | 21,2 |
| **3** | 14 | 20,7 |
| **4** | 16 | 20,4 |
| **5** | 19 | 20,7 |
| **6** | 22 | 20,8 |
| **7** | 23 | 20,7 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

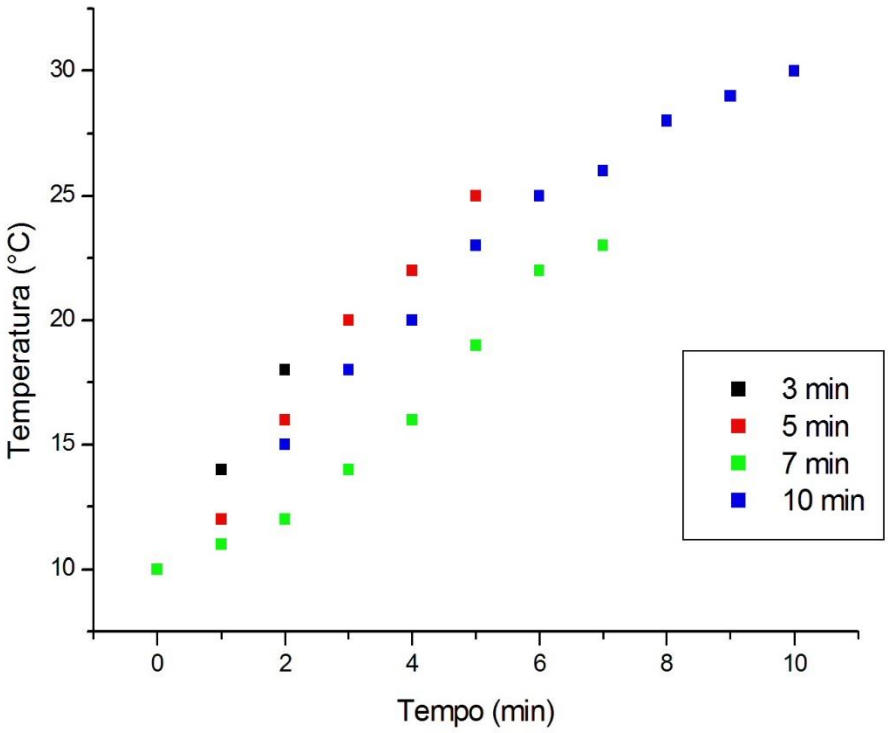
**TABELA 12 – Anodização da liga 5052 (i = 0,16 A/cm²; t = 10 min)**

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 25 |
| **1** | 12 | 21 |
| **2** | 15 | 22,5 |
| **3** | 18 | 21,3 |
| **4** | 20 | 21 |
| **5** | 23 | 20,6 |
| **6** | 25 | 20,4 |
| **7** | 26 | 20,3 |
| **8** | 28 | 20 |
| **9** | 29 | 20 |
| **10** | 30 | 19,9 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

Os dados obtidos mostram que a densidade de corrente testada acarreta uma menor variação de temperatura durante o processo de anodização. Pelo gráfico da Figura 11, é possível visualizar que a temperatura de anodização, assim como no experimento anterior, cresce, em função do tempo, de forma aproximadamente linear. A voltagem, nesse caso, mostra um comportamento semelhante ao da anodização feita com uma densidade de corrente maior, mas sua variação é menor. Apesar de se conseguir temperaturas menores, a anodização a altas temperaturas eletrolíticas (25/30°C) só atinge bons resultados se aditivos adequados estiverem presentes, capazes de reduzir o ataque químico do ácido sulfúrico na camada anódica (MENEGHESSO, 2007).

**Figura 11 – Temperatura x Tempo: Anodização da liga 5052 (densidade de corrente = 0,16 A/cm²)**




Fonte: Elaboração própria, 2017.

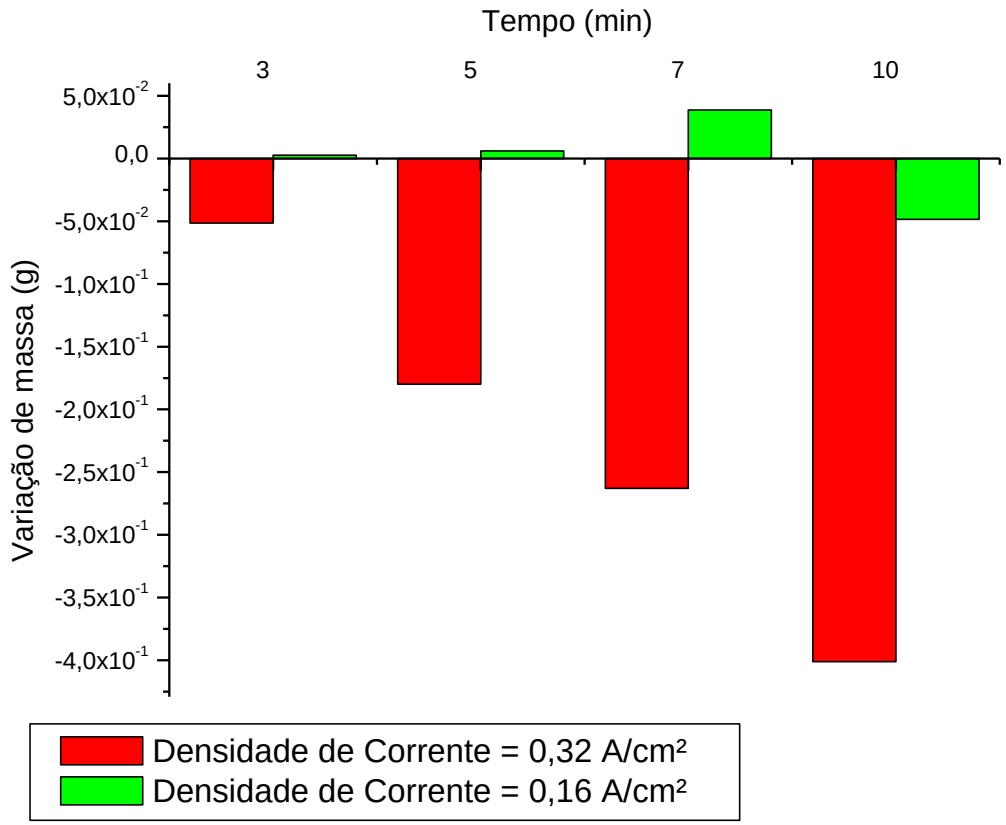
A Tabela 13 mostra que, para essa densidade de corrente, observou-se um aumento de massa para os tempos de 3, 5 e 7 minutos e perda de massa para o tempo de 10 minutos, contudo, a perda de massa nessa condição de corrente foi menor que a da corrente anterior. Um gráfico comparativo das variações da massa inicial e final das amostras, para as duas condições de corrente pode ser visualizado na Figura 12.

**TABELA 13 – Massa das amostra de liga 5052 (i = 0,16 A/cm²)**

| Tempo (min) | Massa após limpeza/desengraxe (g) | Massa após fosqueamento (g) | Massa após anodização (g) |
|---|---|---|---|
| **3** | 9,0955 | 9,0699 | 9,0981 |
| **5** | 8,8943 | 8,8732 | 8,9003 |
| **7** | 7,9908 | 7,9730 | 8,0294 |
| **10** | 8,7507 | 8,7293 | 8,7022 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

**Figura 12 – Gráfico da variação de massa das amostras submetidas às densidades de corrente distintas.**



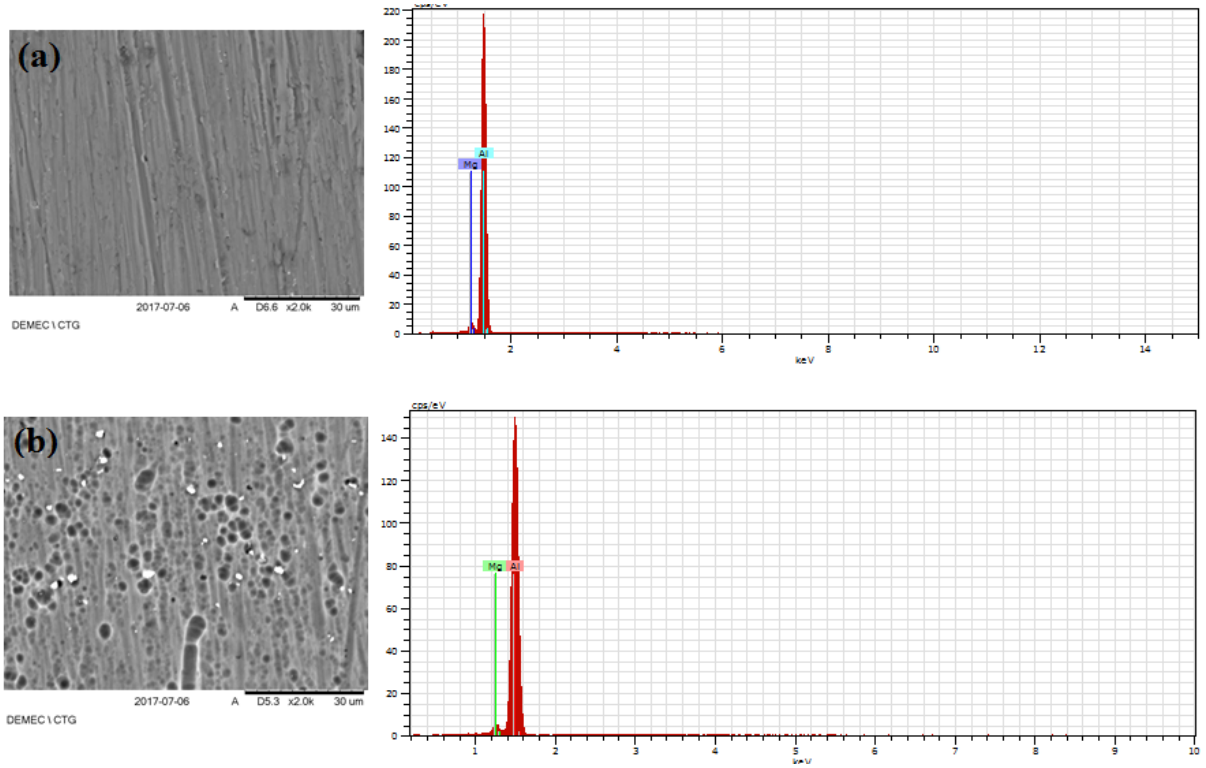

Fonte: Elaboração própria, 2017.

### 6.1.2 Caracterização da superfície anodizada

O processo de anodização em tempos distintos foi realizado para investigar o processo de formação do filme anódico ao longo do tempo. Na Figura 13, é possível visualizar as amostras de liga de alumínio 5052 após os processos de limpeza/desengraxe e fosqueamento, seguidas dos seus respectivos EDS.

Pela figura, é possível observar que a amostra que foi somente limpa (a) possui um aspecto mais homogêneo e sua superfície contém apenas traços de alumínio e magnésio, principais elementos da liga 5052. O processo de limpeza e desengraxe é feito para a retirada de sujidades e óleos que possam estar aderidos à superfície. Na amostra que passou pelo processo de fosqueamento (b), pode-se perceber que há pontos de ataque preferencial na superfície da peça, representados por pequenos alvéolos que podem ser observados na imagem. Essa ação preferencial da reação ocorre pelo fato de o magnésio constituinte da liga ser mais reativo que o alumínio.

**Figura 13 – MEV (aumento de 2000x) e EDS das superfícies das ligas de alumínio 5052 antes do processo de anodização. Onde: (a) limpeza/desengraxe; (b) fosqueamento**

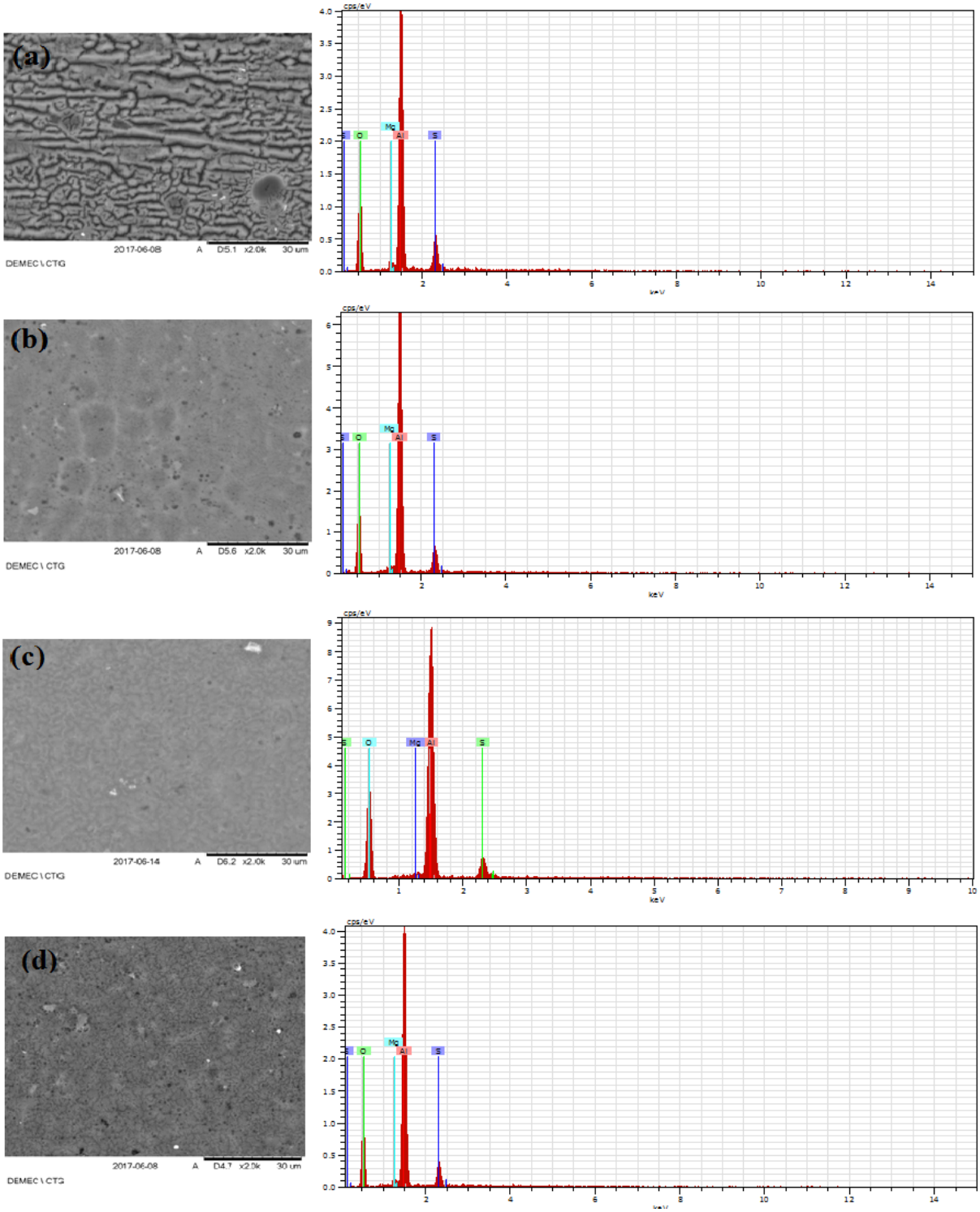



Fonte: Análise de MEV e EDS, 2017

A Figura 14 mostra os filmes obtidos após a anodização em ácido sulfúrico 15% (m/v), com densidade de corrente constante de 0,32 A/cm², assim como os seus respectivos EDS. Em todas as peças, há a ocorrência de oxigênio no substrato em quantidade significativa, podendo-se considerar a formação da camada de óxido de alumínio na superfície. Contudo, pode-se observar que, no tempo de 3 minutos (a), a formação da camada de óxido tem uma forma irregular, semelhante a estrias na superfície do alumínio anodizado. Na literatura, os processos de anodização são feitos em temperaturas constantes menores de 30 °C, pois temperaturas

maiores fazem com que a dissolução do óxido seja mais rápida que sua formação, o que pode explicar a formação dessas lacunas. Já nos tempos de 5 (b), 7 (c) e 10 (d) minutos, percebem-se ataques mais homogêneos nas superfícies.

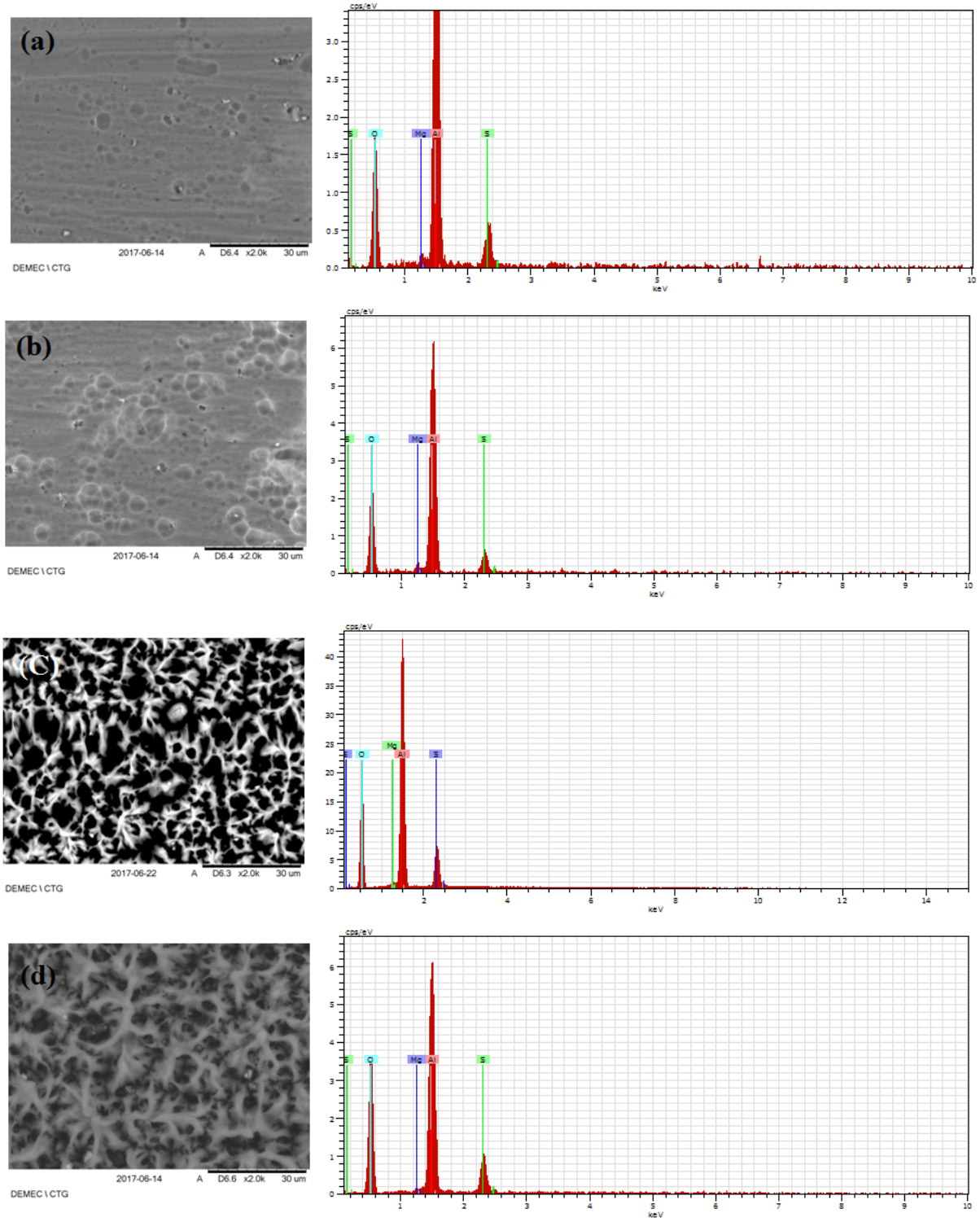
**Figura 14 – MEV (aumento de 2000x) e EDS das superfícies das ligas de alumínio 5052 após o processo de anodização com i = 0,32 A/cm², para diferentes tempos. Onde: (a) 3 min; (b) 5 min; (c) 7 min; (d) 10 min.**




Fonte: Análise de MEV e EDS, 2017

Os resultados obtidos de MEV e EDS para a anodização da liga 5052 com densidade de corrente constante de 0,16 cm² podem ser visualizados na Figura 15.

**Figura 15 – MEV (aumento de 2000x) e EDS das superfícies das ligas de alumínio 5052 após o processo de anodização com i = 0,16 A/cm², para diferentes tempos. Onde: (a) 3 min; (b) 5 min; (c) 7 min; (d) 10 min.**




Fonte: Análise de MEV e EDS, 2017

Na Figura 15 (a), é possível observar que a superfície da amostra possui um aspecto mais homogêneo, diferente da amostra que foi anodizada com corrente maior, mas pelo o mesmo tempo. Assim, percebe-se que a temperatura é um ponto importante nesse caso, visto que o processo da imagem acima chegou a 20 °C, enquanto o da anodização com o dobro da densidade de corrente obteve uma temperatura final de 30 °C. No corpo de prova (b), a anodização gerou uma superfície que demonstra contornos de ataque preferencial, mais uma vez provocados pela diferença de reatividade entre o alumínio e o magnésio presente na liga. Vale destacar que, diferente da amostra (b) para a densidade de corrente de 0,32 A/cm², essa amostra de liga 5052 ganhou massa, ou seja, a formação de óxido foi maior que a sua dissolução, possivelmente pela diferença de reatividade.

As imagens de MEV obtidas para os tempos de 7 e 10 minutos apresentam uma estrutura diferente do que foi visto até agora, pois aparentam serem estruturas, que apesar de não serem ordenadas, possuem um aspecto mais poroso. Estruturas semelhantes foram obtidas por Zhang *et al.* (2015) via anodização com ácido oxálico 0,3 M. Em seu experimento, para tempos de anodização em que a temperatura foi elevada, suas estruturas nanoporosas foram perdendo a sua forma. De fato, a literatura relata que a obtenção de estruturas com nanoporos no filme anódico é uma combinação do eletrólito, voltagem e temperatura, e que esses nanoporos, por terem o seu centro pouco resistentes a ácidos, podem sofrer alargamento durante a anodização, gerando a quebra das suas paredes (MENEGHESSO, 2007).

## 6.2 COMPARATIVO COM A LIGA DE ALUMÍNIO 1100

A anodização da liga de alumínio 1100 foi realizada de forma a comparar os comportamentos da temperatura, voltagem, além das condições de reatividade da liga, com os observados na liga de alumínio 5052, para o valor de densidade de corrente de 0,16 A/cm², tendo em vista que foi o valor de corrente no qual a temperatura se manteve mais perto dos valores mencionados amplamente na literatura. No início, tentou-se utilizar os mesmos tempos de anodização que foram utilizados na liga 5052, contudo, devido à espessura dos corpos de prova de alumínio 1100 ser menor, os experimentos com o tempo de 10 minutos não foram terminados, pois as amostras se partiam antes do fim da anodização. Por isso, foram adotados os tempos de 2, 3, 5 e 7 minutos e os resultados dos parâmetros investigados podem ser visualizados nas Tabelas 14, 15, 16 e 17.

**TABELA 14 – Anodização da liga 1100 (i = 0,16 A/cm²; t = 2 min)**

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 23,1 |
| **1** | 11 | 21,7 |
| **2** | 14 | 21,3 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

**TABELA 15 – Anodização da liga 1100 (i = 0,16 A/cm²; t = 3 min)**

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 23,3 |
| **1** | 11 | 21,1 |
| **2** | 13 | 21 |
| **3** | 15 | 20,9 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

**TABELA 16 – Anodização da liga 1100 (i = 0,16 A/cm²; t = 5 min)**

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 23,4 |
| **1** | 12 | 22 |
| **2** | 15 | 21,2 |
| **3** | 18 | 20,9 |
| **4** | 20 | 20,7 |
| **5** | 22 | 20,7 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

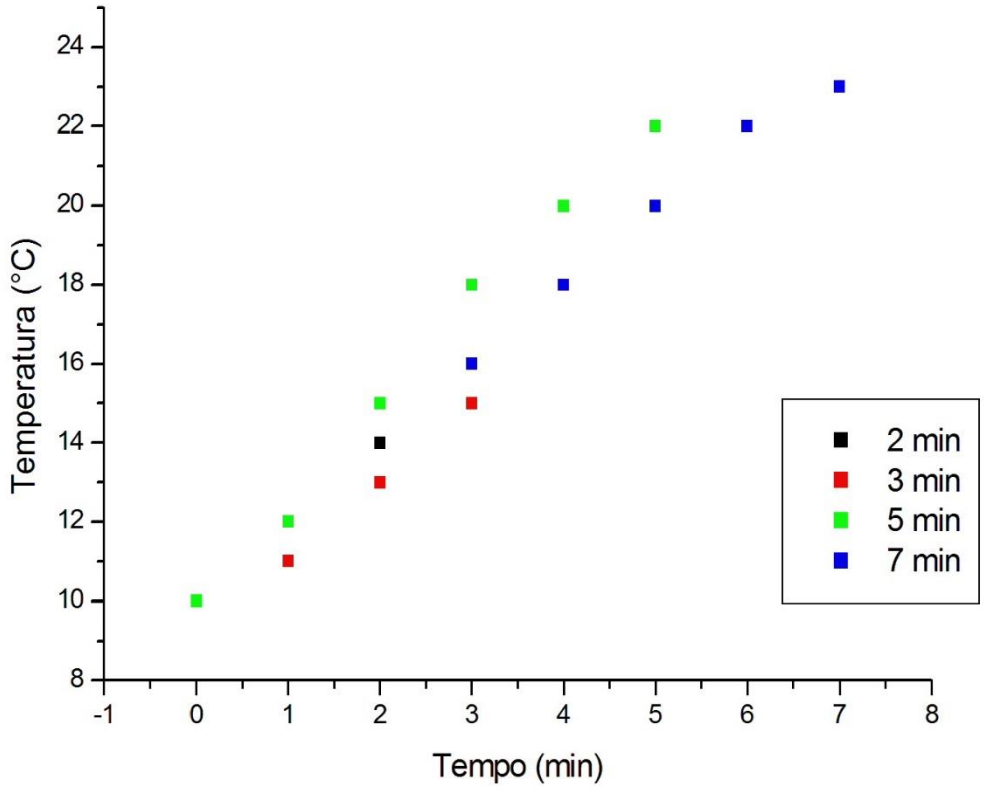
**TABELA 17 – Anodização da liga 1100 (i = 0,16 A/cm²; t = 7 min)**

| Tempo (min) | Temperatura (°C) | Voltagem (V) |
|---|---|---|
| **0** | 10 | 23 |
| **1** | 11 | 21,6 |
| **2** | 14 | 21,3 |
| **3** | 16 | 21,2 |
| **4** | 18 | 21,1 |
| **5** | 20 | 21 |
| **6** | 22 | 20,8 |
| **7** | 23 | 20,5 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

O comportamento da temperatura, que é mostrado em forma de gráfico na Figura 16, foi semelhante ao da liga 5052, mas o limite de tempo de 7 minutos proporcionou temperaturas menos que 25 °C durante todos os processos. A voltagem teve um pico de média 23,2 V, devido à espessura menor do corpo de prova; e decresceu ao longo do tempo, assim como nos experimentos anteriores.

**Figura 16 – Temperatura x Tempo: Anodização da liga 1100 (densidade de corrente = 0,16 A/cm²)**




Fonte: Elaboração própria, 2017.

Para esse valor de densidade de corrente, todas as amostras tiveram perda de massa, fato que pode ser constatado na Tabela 18. Nesse sentido, para as condições do nosso experimento, sem o devido controle de temperatura, acredita-se que menores densidades de corrente podem promover o ganho de massa, assim como ocorreu para os experimentos com a liga de alumínio 5052.

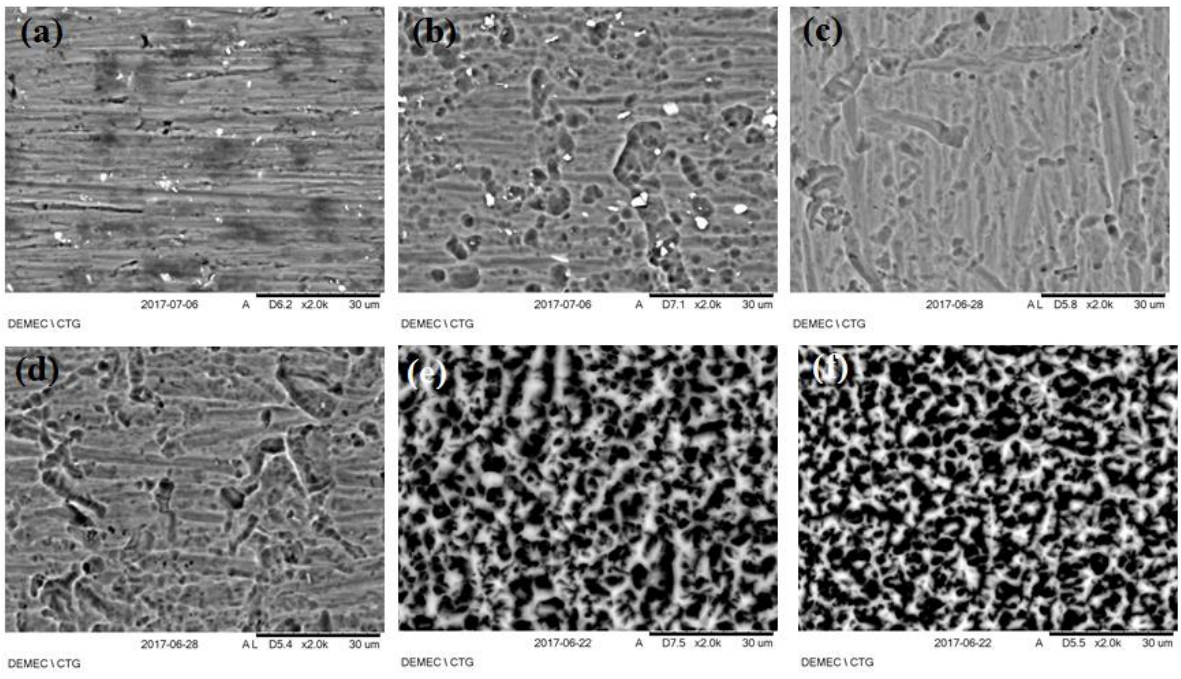
**TABELA 18 – Massa das amostra de liga 1100 (i = 0,16 A/cm²)**

| Tempo (min) | Massa após limpeza/desengraxe (g) | Massa após fosqueamento (g) | Massa após anodização (g) |
|---|---|---|---|
| **2** | 2,0881 | 2,0771 | 2,0697 |
| **3** | 2,2621 | 2,2492 | 2,2263 |
| **5** | 2,1056 | 2,0936 | 2,0557 |
| **7** | 2,0496 | 2,0359 | 1,9687 |

Fonte: Elaboração própria, 2017.

Mais uma vez, o controle da temperatura se mostra um fator importante nas condições de anodização, pois o aumento dela intensifica a reação de deterioração do alumínio, tornando-se mais rápida que a formação do óxido. De fato, as análises de MEV para as amostras anodizadas ao longo do tempo (Figura 17) mostram que os ataques começam a ser visualizados de forma mais intensa desde o tempo de 2 minutos, além disso, estruturas semelhantes às obtidas no tempo de 7 minutos para liga 5052 já podem ser observadas no tempo de 5 minutos para a liga 1100. Tal fato indica que a liga de alumínio 1100 tem um caráter mais reativo à anodização.

**Figura 17 – MEV (aumento de 2000x) das superfícies das ligas de alumínio 1100 antes e após o processo de anodização com i = 0,16 A/cm², para diferentes tempos. Onde: (a) limpeza/desengraxe (b) fosqueamento (c) 2 min; (d) 3 min; (e) 5 min; (f) 7 min**




Fonte: Elaboração própria, 2017.

# 7 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo estudar a anodização para o controle da formação da camada de óxido de alumínio em ligas desse metal, para obtenção de superfícies anódicas que proporcionem maior resistência à corrosão ao alumínio, para a sua aplicação em meios mais agressivos. Nesse contexto, escolheu-se focar na liga 5052, que é uma liga muito utilizada no meio naval, pois já apresenta uma boa resistência à corrosão, e compará-la com a liga de alumínio 1100, por ser de uma série que possui amplos procedimentos na literatura.

Para os tempos de anodização investigados, a liga de alumínio 5052 demonstra a formação de óxido para as duas densidades de corrente constantes utilizadas, contudo, a densidade de corrente afeta a variação de temperatura da anodização, que se mostrou um fator importante em se tratando da cinética difusional da reação. Assim, em temperaturas muito além das que são encontradas na literatura, observou-se que a dissolução do óxido se dá mais rápida que sua formação, então as amostras perdem massa. Já para temperaturas mais baixas, para a liga 5052, observou-se o aumento de massa. Dessa forma, a temperatura se mostrou um parâmetro crucial e sem o seu controle, os experimentos ficam limitados a tempos de anodização mais baixos.

Acerca da voltagem, observou-se que, devido ao aumento da temperatura do eletrólito, este tem sua resistividade aumentada, acarretando na diminuição da voltagem ao longo do tempo

Em todos os tempos de anodização, foi possível verificar pelo EDS que oxigênio foi um dos elementos presentes em grande quantidade nas superfícies da amostra. Dessa forma, supõe-se que, de fato, a anodização formou o óxido de alumínio nas amostras.

Para a densidade de corrente de 0,32 A/cm², as imagens obtidas com o MEV mostraram que, ao longo do tempo, o ataque do ácido se mostra de maneira mais homogênea, pois a temperatura sofre variações de até 39 °C. Já para a densidade menor utilizada, observou-se que em tempos menores, os ataques são preferenciais em algumas regiões das superfície do metal e evoluem para estruturas que aparentam paredes que sofreram rupturas. Em comparação, a liga 1100 mostrou-se mais reativa que a liga 5052, pois apesar de o comportamento da temperatura e voltagem ser semelhante nas duas séries, as estruturas obtidas em tempos maiores na liga 5052 são visualizadas em tempos menores para a liga 1100.

# 8 PERSPECTIVAS

Diante da abrangência do trabalho desenvolvido, sugerem-se como motivação para a continuação da pesquisa:

- A implementação de um sistema que consiga controlar a temperatura do eletrólito em valores constantes, para que se possa testar o experimento em tempos diferentes dos utilizados;
- Efetuar a caracterização das superfícies obtidas por ensaio de difração de raios-x (DRX), para observar as composições químicas formadas no substrato;
- Selagem da camada anódica para a realização de ensaios eletroquímicos e de polarização;
- Teste de parâmetros para a obtenção de nanoporos, visando experimentos com superfícies super-hidrofóbicas.

## REFERÊNCIAS


ABAL. **Relatório de Sustentabilidade da Indústria do Alumínio.** São Paulo: Associação Brasileira de Alumínio (ABAL), 2005a. Disponível em: <http://www.abal.org.br>. Acesso em: 15 setembro 2016.

_____. **Guia Técnico de Alumínio: Tratamento de Superfície.** vol. 3. 2. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Alumínio (ABAL), 2005b.

_____. **Anuário Estatístico 2011.** São Paulo: Associação Brasileira de Alumínio (ABAL), 2012.

ALUMINUM ASSOCIATION. **Welding Aluminum: Theory and Practice**. 2. ed. 1991.

BARBOSA, C. **Metais não Ferrosos e suas Ligas – Microestrutura, Propriedades e Aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2014.

BRITO, G.; GORDO, J. M. **Tecnologia Naval – Materiais Metálicos**. Lisboa: IST-UTL, 2004.

COPPERMETAL. **Alumínio Naval 5052F.** Disponível em: <http://www.coppermetal.com.br> Acesso em: 26 novembro 2016.

DAVIS, J. R. (Ed.) **Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys.** 1. ed. Ohio: ASM International, 1999.

GENTIL, V. **Corrosão.** 6. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2011.

GHALI, E. Aluminum and Aluminum Alloys. In: REVIE, R. W. (Ed.) **Uhligh's Corrosion Handbook.** 3. ed. New Jersey: Wiley, 2011.

GODARD, H. P. *et al*. **The Corrosion of Light Metals**, 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1967

GRANDINI, J. A. Tratamento Superficial do Alumínio. **Contramarco & Companhia**, São Paulo, a.1, n.1, p.28-33, dez. 2004. Disponível em: < http://www.anobril.com.br/>. Acesso em: 02 novembro 2016.

HATCH, J. E. **Aluminum: Properties and Physical Metallurgy**, 1. ed., Ohio: ASM International, 1984.

HE, T. *et al.* **Super-hydrophobic surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater.** Corrosion Science, v. 51, p. 1757 – 1761, 2009.

HYDRO ALUMINIUM VEKST. **Aluminum in the Marine Environment.** 1. ed. Noruega, 2002

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão: Fundamentos, monitoração e controle**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008.

KAUFMAN, J. G. **Introduction to Aluminum Alloys and Tempers**. 1. ed. Ohio: ASM International, 2000.

KISSELL, J. R.; FERRY, R. L. **Aluminum Structures: A guide to their specifications and design.** 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002

LNEC. **Comportamento do alumínio anodizado à corrosão atmosférica.** Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), 2004. Disponível em: <http://www.apal.pt/pdf/et_02.pdf>. Acesso em: 14 novembro 2016.

MACKENZIE, D. S.; TOTTEN, G. (Eds.) **Analytical characterization of aluminum, steel, and superalloys.** Florida: CRC Press, 2006

MASSARANTE *et al*. **Alumínio no Brasil: Transformações nos últimos 15 anos**. São Paulo: Bain & Company, 2013.

MATHERS, G. **The welding of aluminum and its alloys.** 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2002

MELADO, M. C. **Estudo das tensões residuais e caracterização das propriedades mecânicas e microestruturais de juntas soldadas de ligas de alumínio AA5086.** 2014. 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2014.

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.

_____. Noções básicas sobre processo de Anodização do Alumínio e suas Ligas - Parte 2. **Corrosão & Proteção**, São Paulo, a.4, n.13, p.30-32, set./out. 2007.

MILAN, M. T. *et al*. **Metais - Uma Visão Objetiva.** 1. ed. São Carlos: Suprema Gráfica e Editora Ltda., 2004.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas.** 1. ed. São Paulo: IPT, 1993. 2.V, 636 P.

PEREIRA, J. M. M. V. **Estudo das ligas de alumínio aplicadas em construção naval nomeadamente na resistência à corrosão em estruturas navais soldadas.** 2010. 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.

SMITH, W. F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais.** 3. ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.

SURTEC. **Manual técnico SurTec: Tratamento de Superfícies.** 4. ed. São Bernardo do Campo: SurTec, 2012.

YIN, Y. *et al.* **Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater.** Applied Surface Science, v. 255, p. 2978–2984, 2008.

ZHANG, H *et al.* - **Facile and fast fabrication method for mechanically robust superhydrophobic surface on aluminum foil.** Microeletronic Engineering, v. 141, p. 238-242, 2015.

ZHENG, S *et al*. **Development of stable superhydrophobic coatings on aluminum surface for corrosion-resistant, self-cleaning, and anti-icing applications.** Surface & Coatings Technology, v. 276, p. 341–348, 2015.