



Departamento de Engenharia Elétrica
Rua Daniel Danelli s/nº Jardim Morumbi
Taubaté-Sp 12060-440
Tel.: (12) 3625-4190
e-mail: eng.eletrica@unitau.br

LUCAS DE MACEDO PACHECO

Anodização Sulfúrica: Análise de Impedância Eletroquímica e *Shot Peening*

Taubaté - SP
2017

Lucas de Macedo Pacheco

Anodização Sulfúrica: Análise de Impedância Eletroquímica e *Shot Peening*

Trabalho de Graduação apresentado ao Coordenador de Trabalho de Graduação do Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Taubaté, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Elétrica.

Orientador (a): Prof. Me. Seide da Cunha Filho



**ANODIZAÇÃO SULFÚRICA: ANÁLISE DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E
SHOT PEENING**

LUCAS DE MACEDO PACHECO

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE "GRADUADO EM
ENGENHARIA ELÉTRICA"

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Me. SEIDE DA CUNHA FILHO

Orientador/UNITAU-DEE

Prof. Me. PAULO DE TARSO DE MORAES LOBO

UNITAU-DEM

Eng. RUBENS CASTILHO JÚNIOR

UNITAU-DEE

de modo especial, aos meus pais, que sempre me proporcionaram condições para que eu pudesse aprimorar os meus conhecimentos, e também por terem me incentivado nesta caminhada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos.

Aos meus pais *Ney e Auxiliadora*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

Também agradeço o engenheiro Olavo Cruz, pelos dados utilizados no estudo de caso e principalmente pela colaboração na solução de dúvidas pertinentes aos processos em estudo.

“Não acredite em algo simplesmente porque ouviu. Não acredite em algo simplesmente porque todos falam a respeito. Não acredite em algo simplesmente porque está escrito em seus livros religiosos. Não acredite em algo só porque seus professores e mestres dizem que é verdade. Não acredite em tradições só porque foram passadas de geração em geração. Mas depois de muita análise e observação, se você vê que algo concorda com a razão, e que conduz ao bem e benefício de todos, o aceite e viva-o”.

Buda

RESUMO

A eletroquímica abrange todos os processos químicos que envolvem transferência de elétrons. Quando um processo químico ocorre com transferência de elétrons, é chamado de pilha ou bateria, mas quando o processo químico é provocado por uma corrente elétrica pela variação da quantidade de elétrons no tempo, este processo é denominado de eletrólise. A pilha e a bateria ocorrem através de processos químicos que ocorrem espontaneamente e geram corrente elétrica, já a eletrólise é uma reação química que ocorre de forma não espontânea, ou seja, ocorre na presença de uma corrente elétrica. Desta forma, neste presente trabalho será apresentado especificamente o processo eletroquímico conhecido como Anodização Sulfúrica, bem como o método de controle da qualidade do fenômeno e também, o *Shot Peening*.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrólise. Anodização. Anodização Sulfúrica. Eletroscopia de Impedância Eletroquímica. *Shot Peening*.

ABSTRACT

Electrochemistry encompasses all chemical processes involving electron transfer. When a chemical process occurs with electron transfer, it is called a cell or battery, but when the chemical process is caused by an electric current by variation of the amount of electrons in time, this process is called electrolysis. The battery and the battery occur through chemical processes that occur spontaneously and generate electric current, since the electrolysis is a chemical reaction that occurs non-spontaneously, that is, occurs in the presence of an electric current. In this way, this work will be presented specifically the electrochemical process known as Sulfuric Anodization, as well as the method of quality control of the phenomenon and also, Shot Peening.

KEYWORDS: Electrolysis. Anodizing. Anodizing sulfuric acid. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Shot Peening.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Peças anodizadas em meio sulfuroso e pigmentadas	19
Figura 2 – Diagrama típico do campo de tensões criado pelo <i>shot peening</i>	21
Figura 3 – Aplicação de <i>shot peening</i> e rugosidade conferida	22
Figura 4 – Diagrama representativo da coleta digital dos dados de EIS empregando-se um sistema Analisador de Resposta em Frequência (FRA).	27
Figura 5 – Deslocamento (depressão) do semicírculo no plano complexo para um sistema Capacitivo-Resistivo simples e a interpretação geométrica deste fenômeno em termos do EFC onde $\psi = (1 - n)\pi$ e $n = \varphi/\pi$	28
Figura 6 – Diagrama de Nyquist	30
Figura 7 – Diagrama de Bode.....	31
Figura 8 – Esquema físico anodização	33
Figura 9 – Estrutura do alumínio anodizado_”favos de mel”	34
Figura 10 – Estrutura do alumínio anodizado	34
Figura 11 – Espectro de impedância obtido após 1 h de imersão em NaCl 3% banho sulfúrico não colmatado.....	44
Figura 12 – Espectro de impedância obtido após 1 h de imersão em NaCl 3% anodizadas em banho sulfúrico (AS) colmatadas em água fervente.	45
Figura 13 – Circuito equivalente normalmente utilizado para filmes duplex de óxido de alumínio colmatados.....	45
Figura 14 – 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 sulfúrico e colmatadas em água fervente.....	46
Figura 15 – Circuito equivalente para um anodizado não colmatado	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros para a anodização.....	37
Tabela 2 – Efeitos das impurezas no processo	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	12
1.2	JUSTIFICATIVA	12
2	REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA	13
2.1	PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO	13
2.1.1	VARIÁVEIS DE PROCESSO E CONTROLE	14
2.1.1.1	DENSIDADE DE CORRENTE	14
2.1.1.2	EFICIÊNCIA DA CORRENTE.....	15
2.1.1.3	CACTERÍSTICAS DOS REVESTIMENTOS	15
2.2	O ALUMÍNIO	16
2.3	ANODIZAÇÃO	17
2.4	<i>SHOT PEENING</i>	19
2.4.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	19
2.4.2	O PROCESSO DE <i>SHOT PEENING</i>	20
2.5	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	22
2.5.1	MODELOS DE IMPEDÂNCIA EMPREGADOS NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO	
	ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS SÓLIDOS.....	29
2.5.2	INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS EM UMA ANÁLISE POR UMA EIE.....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	O PROCESSO DE ANODIZAÇÃO.....	32
3.2	A CAMADA ANÓDICA DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO	33
3.3	DETERMINAÇÃO DA CORRENTE NECESSÁRIA	35
3.4	PARÂMETROS PARA A ANODIZAÇÃO	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1	QUALIDADE DA ANODIZAÇÃO.....	37
4.1.1	INFLUÊNCIA DO ÁCIDO SULFÚRICO	38
4.1.2	INFLUÊNCIA DA TENSÃO ELÉTRICA.....	38
4.1.3	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO ELETRÓLITO.....	38
4.1.4	INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA.....	39
4.1.5	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE TRATAMENTO.....	39
4.1.6	INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO.....	40
4.1.7	INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO E IMPUREZAS DISSOLVIDOS NO ELETRÓLITO.....	40
4.1.8	INFLUÊNCIA DA LIGA DO ALUMÍNIO.....	40
4.2	SHOT PEENING: ANÁLISE DE TENSÃO RESIDUAL VS. PROFUNDIDADE	41
4.3	NÉVOA SALINA E ELETROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	43
5	CONCLUSÃO	48
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1 INTRODUÇÃO

A eletrodeposição é o processo pelo qual um revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície com o auxílio de corrente elétrica. Pode ser feita em superfícies condutoras, como metais e ligas metálicas, ou não condutoras, como plásticos, couro, madeira.

O processo de eletrodeposição baseia-se na eletrólise, que é caracterizada pelo fluxo de íons, onde estão envolvidos eletrólito, catodo, anodo e passagem de corrente, formando uma célula eletrolítica. Em uma célula eletrolítica, no catodo ocorre a reação de redução enquanto que no anodo ocorre a reação de oxidação.

Em eletrodeposição, o eletrólito é o que comumente chamamos de banho. É uma solução balanceada que conduz corrente elétrica e contém íons dos metais que desejamos depositar.

O catodo é o polo positivo, onde a superfície a ser revestida é conectada e ocorre a deposição, segundo a reação de redução, dada pela equação 1:



Onde:

M^{n+} = íon a ser depositado

ne = número de elétrons necessários para a redução

M = metal depositado

1.1 OBJETIVOS

Conceituar de maneira geral a área de conhecimento referente ao processo de eletrodeposição, especificamente o tratamento realizado em ligas de alumínio conhecido como Anodização Sulfúrica.

Também através desta monografia, será apresentado o método de análise denominado Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

1.2 JUSTIFICATIVA

Tratando-se de um processo um tanto quanto experimental, tem-se como justificativa para esta monografia a busca pela definição dos parâmetros quantitativos e qualitativos para construção e execução de uma linha de tratamento superficial de anodização sulfúrica em

qualquer escala desejada. Estes parâmetros permitirão que o processo em estudo possa ser reproduzido tanto para fins acadêmicos quanto para fins profissionais.

Viabilizar a análise de tensões residuais positivas provenientes do processo de anodização e buscar alternativas para minimizar seus efeitos negativos, sendo o mais crítico a fragilização das subcamadas do material tratado, por meio do *Shot Peening*.

Por fim, através do método da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, propõe-se a implantação de um sistema de controle em malha fechada, utilizando uma técnica essencialmente de estado estacionário que permite o acesso ao fenômeno de relaxação cujo tempo varia sobre muitas ordens de magnitude.

2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

2.1 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

Em geral, o processo de eletrodeposição ocorre em três etapas, podendo existir pequenas variações em função de particularidades de cada linha de tratamento superficial, entretanto, de maneira genérica se deve seguir uma determinada sequência padrão para garantia da formação do filme anódico. A primeira é conhecida como Pré-tratamento e, tem por objetivo remover produtos de corrosão, óxidos produzidos por tratamentos térmicos; sujidades, óleos e graxas de processamento ou aplicados como protetivos, através de banhos de solventes alcalinos e/ou orgânicos.

A segunda etapa é a da Eletrodeposição propriamente dita, consiste no processo de aplicação de corrente elétrica no revestimento metálico imerso em uma célula eletrolítica. Nesta etapa são controlados parâmetros que viabilizaram a formação da película anódica distribuída de maneira uniforme e espessuras controladas em função das características e aplicações do produto revestido.

Por último, temos o Pós-tratamento, que consiste na aplicação de passivadores, selantes, entre outros, visando tanto o aspecto decorativo quanto a proteção contra corrosão, podem ser aplicadas cores através de anilinas inorgânicas, geralmente azul, vermelha, preta e amarela. Esta etapa já não envolve aplicação de corrente elétrica.

2.1.1 VARIÁVEIS DE PROCESSO E CONTROLE

No processo de eletrodeposição estão envolvidas diversas variáveis tais como temperatura, agitação, concentração dos componentes do banho, tempo e densidade de corrente. O perfeito ajuste entre essas variáveis influencia diretamente a qualidade do revestimento obtido. Além dessas, a eficiência de corrente é fator importante na determinação do rendimento do processo.

A temperatura e a agitação auxiliam no fluxo dos íons metálicos até a superfície que se deseja revestir. No que se refere às concentrações, deve-se controlar e corrigir todos os componentes do banho além dos aditivos que, geralmente, estão presentes para conferir nivelamento; boa distribuição de metal e brilho à camada eletrodepositada.

O acompanhamento e controle dos componentes são realizados pelo ensaio de Célula de Hull associado aos ensaios analíticos por via úmida e instrumentais.

2.1.1.1 DENSIDADE DE CORRENTE

A densidade de corrente, em eletrodeposição, refere-se a razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo envolvido. Dessa forma temos a densidade de corrente anódica (I/A_a), dada pela razão entre a corrente externa aplicada (I) e a área do anodo (A_a); e a densidade de corrente catódica (I/A_c), sendo a razão entre a corrente externa aplicada (I) e a área do catodo (A_c).

As faixas de densidade de corrente aplicadas nos processos são definidas em função do tipo de banho e condições de operação. Valores de densidade de corrente catódica acima ou abaixo da faixa especificada afetam a qualidade e aparência dos depósitos. Além disso, pode ser um erro considerar que sempre o maior valor da faixa conduz ao maior rendimento do processo.

Isso porque, em virtude das diferentes geometrias das peças, a densidade de corrente não é uniforme em todas as regiões a serem revestidas. Consequentemente, podemos ter áreas revestidas com boa qualidade e outras com má qualidade em um mesmo lote de tratamento.

Adota-se assim, um valor médio de densidade de corrente catódica, geralmente indicado pelo fornecedor do banho de eletrodeposição.

Pouca referência é feita pelos fornecedores as densidades de corrente anódica dos diversos processos de eletrodeposição. No entanto, as recomendações sobre a relação área do anodo/área do catodo, indiretamente, fixam a densidade de corrente anódica.

2.1.1.2 EFICIÊNCIA DA CORRENTE

Define-se eficiência de corrente como a razão entre a corrente efetivamente utilizada nas reações e aquela aplicada ao sistema. Assim, temos a eficiência de corrente anódica (I_{Me^+}/I): razão entre a corrente externa aplicada (I) e a corrente utilizada para oxidação do metal (I_{Me^+}); e a eficiência de corrente catódica (I_{Me}/I): razão entre a corrente externa aplicada (I) e a corrente utilizada para redução do metal (I_{Me}).

Quando um banho apresenta eficiência de corrente catódica de 75%, significa que esta porcentagem da corrente aplicada é utilizada para a deposição do metal e os 25% restantes reduzem outros elementos, principalmente o hidrogênio. A quantidade de hidrogênio reduzido, durante a eletrodeposição, é função da eficiência de corrente catódica do processo, uma vez que, quanto menor a eficiência de corrente catódica maior a formação de hidrogênio.

Além de causar defeitos nos depósitos, um grande problema na formação de hidrogênio é que a reação se dá em duas etapas, a saber, pela equação 2:



Na primeira etapa ocorre a formação de hidrogênio atômico que fica adsorvido e caminha sobre a superfície do catodo, ou seja, da peça. Para gerar o gás hidrogênio, na segunda etapa, dois hidrogênios atômicos devem encontrar-se. No entanto, antes que a formação do gás H_2 ocorra, o hidrogênio adsorvido pode penetrar no substrato e, por difusão, conduzir-se a áreas preferenciais.

Este fenômeno é conhecido como fragilização por hidrogênio, afetando seriamente as propriedades mecânicas do substrato principalmente na resistência à tensão em relação aos fixadores. Cuidados especiais devem ser tomados para prevenir e sanar esse problema. A fragilização por hidrogênio pode afetar vários metais, mais notadamente aço de alta resistência. Os principais efeitos incluem: a diminuição da ductilidade; a formação de trincas e/ou até mesmo rupturas.

2.1.1.3 CARACTERÍSTICAS DOS REVESTIMENTOS

Dentre as características dos revestimentos obtidos por eletrodeposição destacam-se:

- Revestimentos compostos apenas do metal ou metais que se deseja depositar, uma vez que, não ocorre reação entre o substrato e o metal do revestimento;
- Obtenção de camadas que abrangem desde espessuras muito baixas, quando o foco é o aspecto decorativo, até espessuras maiores com a finalidade de proteção contra a corrosão. Neste último caso, torna-se um processo econômico quando a proteção puder ser obtida com espessuras relativamente finas;
- Poder de penetração, que é a habilidade de um banho produzir uma camada com espessura o mais uniforme possível em superfícies de geometrias complexas. Pode ser uma vantagem ou uma desvantagem dependendo do processo analisado;
- Elevada aderência, sempre associada a um adequado pré-tratamento de limpeza e preparo do substrato, além do tipo e controle de processo que será utilizado;
- Bom acabamento superficial quanto ao aspecto decorativo, brilho e nivelamento que podem ser obtidos tanto em função da formulação do banho quanto em função do uso de aditivos específicos.

2.2 O ALUMÍNIO

O alumínio é um metal leve, macio e resistente. Possui um aspecto cinza prateado e fosco, devido a uma fina camada de óxidos que se forma rapidamente quando exposto ao ar, o mais conhecido como óxido de alumínio.

É muito maleável, dúctil, facilmente trabalhado e devido ao seu baixo ponto de fusão é muito usado na fundição, além de ter uma excelente resistência à corrosão e durabilidade elevada em função da sua camada protetora de óxido, que minimiza os efeitos da interação do material com o meio atmosférico. Sua leveza, condutividade elétrica e térmica e resistência à corrosão lhe conferem uma multiplicidade de aplicações.

Apesar de sua aparente estabilidade, uma camada de óxido fina se forma naturalmente sobre a sua superfície pela ação do oxigênio do ar, com uma espessura variando de 0,002 a 0,05 μm . Essa barreira estabiliza a superfície impedindo que a oxidação continue, mas não proporciona a devida proteção contra os agentes atmosféricos e os ciclos normais de limpeza, ocasionando, com o passar do tempo, o enegrecimento da superfície. Por esse motivo, torna-se necessário a aplicação de um tratamento que proporcione, além de um acabamento uniforme e de bom aspecto visual, uma proteção mais duradoura.

Para isso podemos fazer uso de diferentes processos como a anodização, a coloração, a cromatização, o polimento químico ou eletroquímico, a conversão de camadas para pintura e até a cromação.

O alumínio mostra um excelente desempenho e propriedades físicas e químicas superiores na maioria das aplicações. Produtos que utilizam o alumínio ganham também competitividade, em função dos inúmeros atributos que este metal incorpora e dentre eles podemos destacar: alta maleabilidade e ductilidade; alta resistência mecânica e à corrosão; alta condutividade elétrica e térmica; alta refletividade; alta relação resistência/peso; boa soldabilidade; boa fusibilidade; impermeabilidade e opacidade; leveza, beleza e durabilidade; possibilidades múltiplas de acabamentos.

Considerando a quantidade e o valor do metal empregado, o uso do alumínio excede o de qualquer outro metal, exceto o aço. É um material importante em múltiplas atividades econômicas.

As principais empregabilidades do alumínio estão contidas em:

- Usado como material estrutural em aviões, barcos, automóveis, tanques, blindagens e outros;
- Embalagens como: papel de alumínio, latas e outras;
- Em janelas, portas, divisórias, grades e outros;
- Utensílios de cozinha, ferramentas e outros;
- Transmissão elétrica.

2.3 ANODIZAÇÃO

A Anodização é um processo galvânico que cria um filme de óxido sobre certos metais por meio da imersão em um banho eletrolítico. Diversos metais como alumínio, nióbio, tântalo, titânio, tungstênio, zircônio têm resultados característicos de formação de camada de óxido.

Neste trabalho vamos tratar especificamente do alumínio e a anodização tem por finalidade acelerar e controlar a formação da camada de óxido de alumínio na sua superfície, originando uma camada protetora superficial, isolante e com alta dureza. O processo de anodização transforma a estrutura amorfa do alumínio em duros cristais translúcidos que conferem um aspecto, brilhante ou fosco, sem perder a beleza e a nobreza do metal. Através de tratamentos químicos ou mecânicos, obtêm-se os acabamentos pretendidos, normalmente, foscos ou brilhantes.

As camadas de óxidos formadas podem ser coloridas através de corantes orgânicos ou por sais metálicos.

Existem dois objetivos principais a serem atingidos pela anodização. O primeiro consiste em proteger o alumínio contra agentes oxidantes externos, proporcionando à superfície alta resistência à corrosão, abrasão e ao intemperismo, já o segundo é o de eliminar as irregularidades superficiais deixadas por operações anteriores, tais como as de laminação, extrusão ou usinagem, conferindo à superfície aspecto decorativo de maior valor estético.

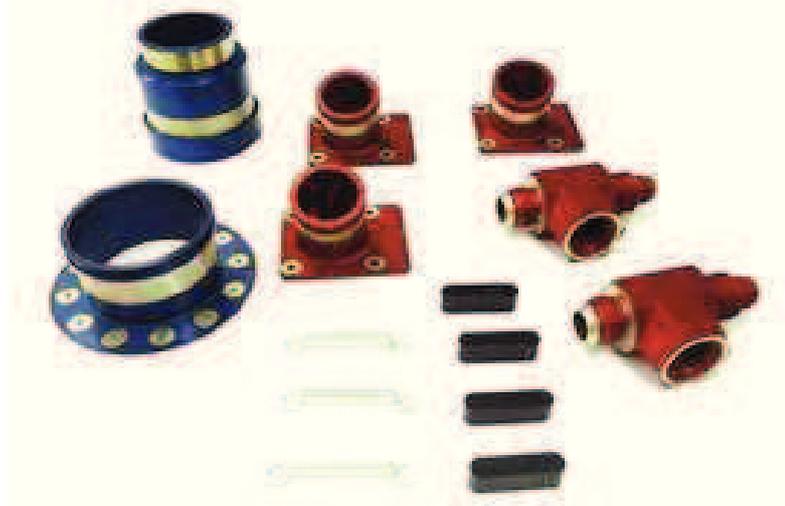
A espessura da camada de óxido está diretamente ligada a corrente aplicada e ao tempo de tratamento, podendo atingir espessuras de 5 a 100 μm com diferentes tipos de processos. As espessuras de camada variam conforme a sua aplicabilidade:

- De 3 a 8 μm : peças de uso interno;
- De 10 a 20 μm : uso arquitetônico ou ambiente extremamente agressivo, por exemplo, litoral marinho, centros urbanos ou áreas industriais;
- De 50 a 100 μm : fins técnicos.

Os principais processos de anodização são:

- Anodização natural: Formação de uma camada de óxido de alumínio com aspecto opaco (fosco), com finalidades protetivas e decorativas.
- Anodização brilhante: Formação de uma camada de óxido de alumínio com aspecto brilhante, conferindo características basicamente decorativas e pouco protetivas devido a baixa espessura do filme anódico, usada principalmente em refletores.
- Anodização dura: Formação de uma camada com núcleos largos e poros de pequeno diâmetro produzindo revestimento extremamente duro e resistente ao desgaste por abrasão. A anodização dura tem um tom escuro acinzentado e é geralmente usada para fins técnicos.

Figura (1) - Peças anodizadas em meio sulfuroso e pigmentadas



Fonte: Metinjo Processos Especiais e Ensaio Não Destrutivos

2.4 *SHOT PEENING*

2.4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Quando componentes estruturais metálicos estão submetidos a carregamentos variáveis e a condições ambientais diversas, o fenômeno de corrosão pode significar um agravamento nas condições de resistência à fadiga do componente.

Uma vez que não é possível controlar efetivamente as condições de carregamento, é necessário um controle mais efetivo da qualidade do material para resistir aos efeitos do ambiente; um método muito usado na proteção das ligas de alumínio é a anodização, que aumenta a resistência à corrosão, principalmente nas ligas de alta resistência, mais sensíveis às variações do meio.

Como regra, os processos de eletrodeposição e de anodização reduzem a resistência à fadiga do material, sendo necessário em alguns casos adotar outros mecanismos para compensar esta redução. O superdimensionamento é uma possibilidade nos projetos em geral, porém é inviável na indústria aeronáutica, onde a relação entre peso e eficiência é direta. Outro método possível para minimizar ou eliminar o efeito da anodização sobre a vida em fadiga do componente é o *shot peening*, que atua como um tratamento superficial que induz tensões residuais compressivas nas camadas superficiais do material. As tensões compressivas tendem a aumentar a vida em fadiga, o que em alguns casos pode compensar a perda induzida pela anodização.

2.4.2 O PROCESSO DE *SHOT PEENING*

Denomina-se *Shot Peening* o processo de trabalho a frio através de jateamento repetitivo com esferas de aço, vidro, madeira ou cerâmica na superfície das peças, possuindo uma enorme importância na área industrial.

O termo *shot peening* é universalmente aceito em decorrência da intenção de enfatizar que não se trata de um simples jateamento, mas sim de uma ferramenta de precisão, proveniente de uma série de fatores controlados, cujo nível de capacidade deve ser elevadíssimo.

O processo de *shot peening* é largamente empregado com uma série de objetivos, dentre eles estão: o aumento da resistência à fadiga, a uniformização de tensões nas camadas superficiais, a compactação da estrutura cristalina para aumentar a resistência à oxidação, ao atrito e eliminar porosidades, a obtenção de rugosidades controladas para reter lubrificação, etc.

As modificações induzidas pelo processo de *shot peening* são a superfície rugosa, o aumento da dureza nas camadas superficiais e o perfil característico de tensão residual. Considerando os danos para a fadiga, a superfície rugosa acelera a nucleação e a propagação das trincas; porém, acontece um retardo no crescimento devido ao aumento da dureza e do perfil de tensão residual, que provoca uma tensão de fechamento da trinca.

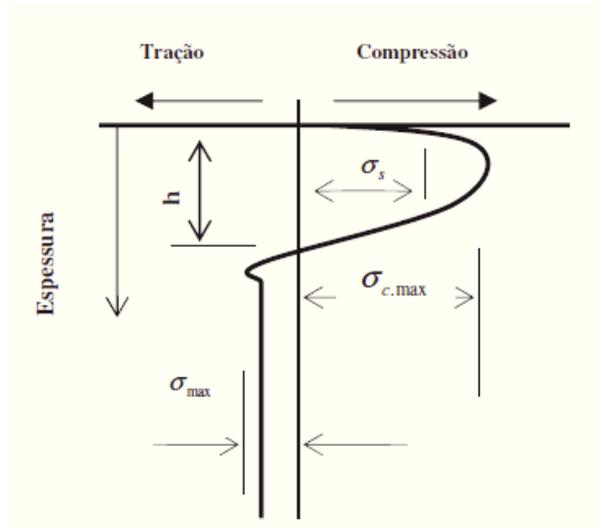
A melhor condição do *shot peening* para aumentar a resistência à fadiga depende de variáveis com a redução das tensões compressivas induzidas durante o processo de fadiga; as condições de superfície criadas pelo *shot peening* e a possibilidade do campo de tensões residuais compressivas (CTRC) para deslocar a nucleação da trinca para baixo da superfície.

De maneira geral, as tensões residuais compressivas, localizadas na superfície, são benéficas, pois retardam ou impedem a abertura e o avanço de trincas de fadiga.

Após o impacto, o material é deformado plasticamente na região superficial, tendendo a alongar-se. Esta tendência ao alongamento é impedida pela parte inferior, que se deforma apenas elasticamente, gerando tensões de compressão nas camadas afetadas plasticamente.

Os impactos repetitivos das esferas produzem uma distribuição de tensões que variam com a profundidade da peça. A Figura (2) apresenta um perfil típico de tensões induzidas pelo processo de *shot peening*.

Figura (2) - Diagrama típico do campo de tensões criado pelo *shot peening*



Fonte: (adaptado de CARVALHO 2004).

A figura (1) apresenta:

σ_s : tensão superficial;

$\sigma_{m\acute{a}x.}$: tensão máxima de tração;

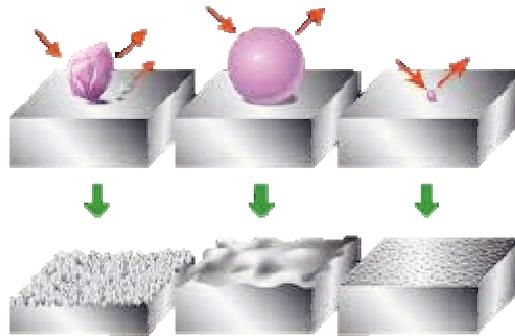
$\sigma_{c.m\acute{a}x.}$: tensão máxima de compressão;

h = profundidade de inversão de tensão (compressão-tração).

Os parâmetros que influenciam na eficiência do processo de shot peening podem ser divididos em três diferentes classes, cada uma delas associada às condições experimentais específicas:

1. Parâmetros do material: geometria e propriedades mecânicas;
2. Parâmetros de fluxo: propriedades da esfera (tipo, tamanho, material, massa específica, dureza, etc.), velocidade, ângulo de impacto, duração e distância do jateamento ao material tratado;
3. Parâmetros de contato: coeficiente de fricção e o coeficiente de restituição, que dependem da razão entre a dureza do material tratado e da esfera usada.

Figura (3) - Aplicação de *shot peening* e rugosidade conferida



Fonte: India Glass Beads

2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Comumente, o estudo de sistemas eletródicos complexos pode ser efetuado combinando-se técnicas eletroquímicas fundamentadas na análise de respostas transientes em corrente ou potencial, ou pela análise de respostas estacionárias lineares. Neste contexto, tem-se que o estudo de sistemas em condições estacionárias pode ser conduzido no domínio da frequência mediante a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), a qual se baseia na análise da resposta linear da razão Perturbação/Resposta (Função de Transferência) quando uma perturbação senoidal de baixa amplitude é utilizada.

A EIS é uma técnica poderosa fundamentada na aplicação de um estímulo elétrico contínuo (tensão elétrica ou corrente elétrica) ao eletrodo de trabalho sobre o qual é sobreposto um estímulo elétrico alternado de baixa amplitude em diversos valores da frequência.

Esta abordagem permite a obtenção da resistência generalizada do sistema eletródico denominada de Impedância, $Z = E(\omega) / I(\omega)$, em função da frequência da perturbação alternada que, no caso de sistemas lineares, é idêntica a frequência do sinal de resposta. É assumido nos estudos de EIS que as propriedades do sistema eletródico sejam invariantes e recíprocas, ou seja, que o sistema eletródico seja estável durante a varredura da frequência e que o teorema da reciprocidade, ou Teorema de Cauchy, seja válido para a razão perturbação/resposta.

Visto que o comportamento exibido pelos sistemas eletroquímicos é caracterizado por fenômenos não lineares, através da Lei de Tafel, ocorre que a condição de linearidade nos estudos de EIS é somente obtida quando o sistema é perturbado por sinal de baixa amplitude, de aproximadamente 5 mV. A confirmação da condição de linearidade é conferida para cada

conjunto de dados obtidos no domínio da frequência mediante o uso das Transformadas de Kramers-Krönig, onde um modelo linear baseado na combinação semi-infinita de elementos passivos (Resistor: $X_R = R$, Capacitor: $X_C = -(j\omega C)^{-1}$ e Indutor: $X_L = j\omega L$, sendo $\omega = 2\pi f$) e ajustado numericamente aos dados experimentais empregando-se a análise dos mínimos quadrados complexos não lineares. Valores do $\chi^2 < 10^{-4}$ obtidos no processo de ajuste numérico asseguram que o comportamento exibido pelo sistema eletródico é linear.

O grande destaque da EIS reside no fato desta ser uma técnica essencialmente de estado estacionário que permite o acesso a diferentes fenômenos interfaciais caracterizados por diferentes constantes de tempo ($\tau(s) = RC$, onde R = resistência e C = capacitância).

A condição de estado estacionário permite a obtenção de uma elevada precisão nos dados de impedância, visto que cada resposta senoidal linear de mesma frequência do sinal de perturbação e, de fato, constituída do valor médio obtido pela amostragem em tempo real efetuada pelo analisador de resposta em frequência (FRA) via aplicação da transformada de Fourier rápida (FFT – “*Fast Fourier Transform*”).

Visto que diversos fenômenos interfaciais apresentam diferentes constantes de tempo devido às diferenças na dinâmica dos processos elementares que os constituem a EIS permite, na grande maioria dos casos, a investigação simultânea durante uma única varredura da frequência de diferentes processos físico-químicos. Na maioria dos casos uma varredura no intervalo de 100 KHz a 1 mHz é suficiente para contemplar os diferentes fenômenos eletroquímicos.

Na análise dinâmica de um sistema com resposta estacionária busca-se o estabelecimento das relações causa-efeito, ou seja, das relações entrada-saída que caracterizam o sistema e da respectiva Função de Transferência que reúne as informações inerentes ao sistema. Nesta abordagem, adota-se o emprego de entradas (perturbações) bem definidas para se encontrar a resposta correspondente na restrição da linearidade imposta. Normalmente, emprega-se como perturbação na EIS a função senoidal: $f(t) = A \cdot \sin(\omega t)$, a qual possui uma Transformada de Laplace conhecida, sendo $F(s) = A/(s^2 + \omega^2)$, e de fácil implementação na análise numérica em tempo real mediante o uso da Transformada Rápida de Fourier (FFT) via substituição onde $s = j\omega$.

Segundo os conceitos estabelecidos para o estudo de fenômenos de natureza elétrica a função impedância, Z , é definida no domínio da frequência para todos os sistemas que satisfaçam as restrições impostas pela Teoria Linear de Sistemas. Um sistema é dito linear quando se aplica o Princípio da Superposição, ou seja, quando cada causa corresponde a um único efeito, sendo estes aditivos.

Para um sistema dinâmico estacionário a razão entre as transformadas de Laplace de saída $C(s)$ e de entrada $R(s)$ é definida como sendo a Função de Transferência do sistema $G(s)$, a qual contém toda informação sobre a dinâmica do sistema estacionário exibindo comportamento linear. No caso dos sistemas elétricos (elementos passivos) e eletroquímicos (elementos ativos na condição de baixa perturbação) a função $G(s)$ e a própria Impedância $Z(s)$, ou seja, a resistência generalizada do sistema descrita por:

$$Z(s) = E(s) / I(s) \quad (3)$$

Onde “s” é a frequência de Laplace. $E(s)$ e $I(s)$ são as respectivas transformadas da perturbação e da resposta registradas no domínio do tempo.

Considerações gerais a respeito da resposta em frequência obtida para um sistema eletródico linear (perturbações de baixas amplitudes) no estado estacionário, ou seja, quando os termos transitórios da resposta (E ou I) são totalmente amortecidos, revelam que a resposta no estado estacionário para uma entrada senoidal é também senoidal e de mesma frequência angular ω , ou seja, $\omega_E = \omega_I$.

Considerando-se a Transformada de Fourier onde $s = j\omega$, sendo $j = (-1)^{1/2}$, tem-se que cada onda senoidal estacionaria no domínio do tempo corresponde a um simples diagrama de barras Amplitude vs. Frequência (A vs. ω). Portanto, a manipulação dos dados de EIS e amplamente efetuada tendo-se como base o uso de Espectros de Frequência em diversos formatos: Diagrama de Nyquist ou Plano Complexo (Z' vs. Z''), Diagrama de Bode, etc..

Portanto, tem-se a seguinte expressão para a definição da impedância na forma complexa:

$$Z(j\omega) = E(j\omega) / I(j\omega) \quad (4)$$

Onde $E(j\omega)$ e $I(j\omega)$ são as respectivas perturbações e respostas senoidais estacionarias de amplitudes E e I , respectivamente.

Visto que na notação complexa as quantidades $E(j\omega)$ e $I(j\omega)$ são quantidades vetoriais caracterizadas por módulo e ângulo de fase (ϕ), tem-se que a impedância $Z(j\omega)$ pode ser representada no Plano Complexo de Argand-Gauss pela seguinte expressão:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ(\omega)'' \quad (5)$$

A qual implica na presença de um ponto no diagrama para cada valor da frequência, sendo esta a variável independente não explícita. O sinal negativo indica que a reatância capacitiva, X_C , atrasa a fase da onda em $\varphi = -\pi/2$ enquanto que reatância indutiva, X_L , adianta a fase em $\varphi = \pi/2$. Obviamente, como a impedância ôhmica independe da frequência esta fica associada como sendo a projeção do vetor sobre o eixo real (Z), ou seja, $\varphi = 0$.

Diagramas em 3D do tipo Z' vs. Z'' vs. $\log(\omega)$ podem ser prontamente construídos para explicitar a influência da frequência sobre o comportamento dinâmico do sistema.

A magnitude (ou módulo) de $Z(j\omega)$ está relacionada com o ângulo φ de acordo com a seguinte expressão:

$$Z(j\omega) = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2} \quad (6)$$

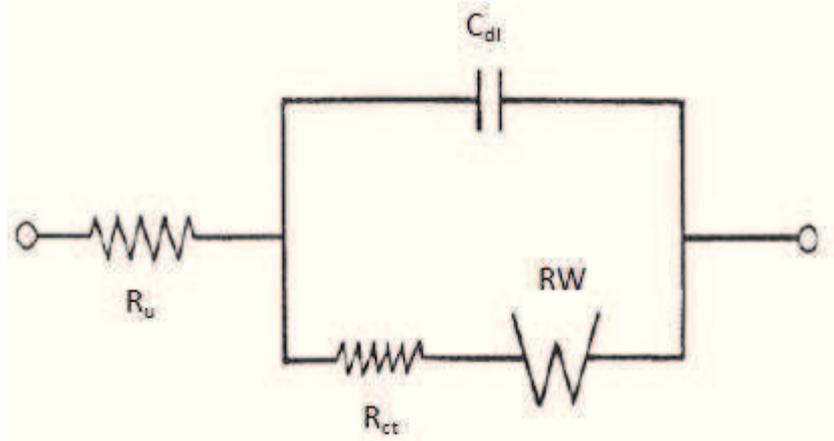
onde: $\tan(\varphi) = -|Z''|/|Z'|$.

Devida a complementaridade existente entre os diversos diagramas que representam os espectros de frequência, tem-se que a análise dos dados de impedância e comumente efetuada tendo-se como base os diagramas de Nyquist e de Bode.

A função de transferência $Z(j\omega)$ deve ser explicitada para cada sistema eletroquímico particular visando tornar possível a análise quantitativa dos espectros experimentais de EIS. No entanto, visto que cada sistema se comporta como sendo uma “caixa preta”, tem-se que a obtenção de modelos teóricos para a EIS constitui o grande desafio no uso desta técnica, ou seja, o estudo de cada sistema particular envolve a busca de uma função de transferência representativa dos valores da impedância experimental para todo o intervalo da frequência.

A derivação de modelos para a EIS deve contemplar a realidade física do sistema investigado, sendo os modelos contendo o menor número de parâmetros ajustáveis os mais significativos. Isto se deve ao fato que a inclusão excessiva de elementos no modelo teórico pode forçar a obtenção de resultados satisfatórios durante o processo de ajuste numérico sem, no entanto, apresentar uma coerência satisfatória com os processos físico-químicos elementares inerentes ao sistema investigado.

Independentemente das peculiaridades adotadas na derivação de modelos para a EIS, tem-se que os “fenômenos primordiais” localizados na interface eletrodo/solução são representados pelo circuito de Randles-Ershler apresentado abaixo:

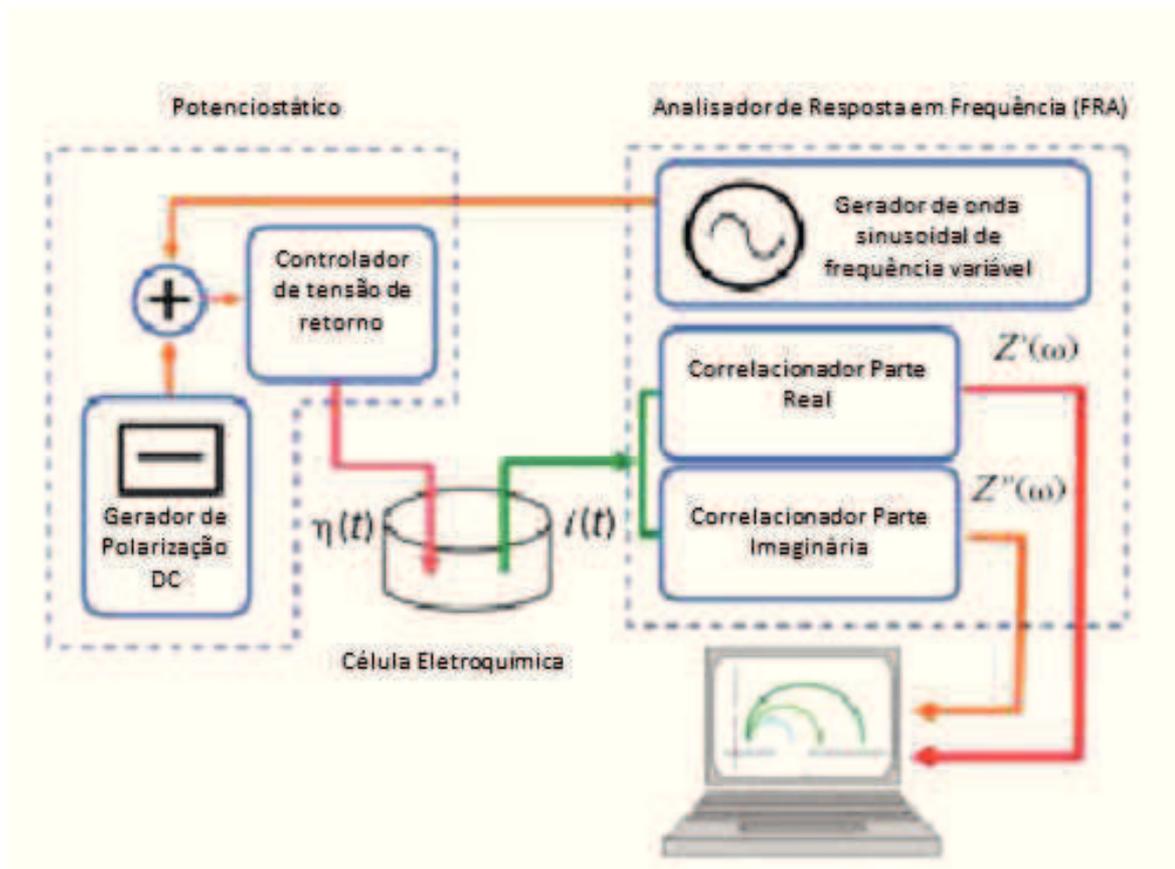


Este circuito mimetiza a interface eletrodo/solução considerando-se a separação dos eventos capacitivos daqueles associados ao processo de transferência eletrônica descrita pela resistência de transferência de carga, R_{ct} , e resistência complexa referente ao processo de difusão linear semi-infinita denominada de impedância de Warburg, RW , a qual se comporta como se fosse um arranjo série de um resistor com um capacitor sendo, este arranjo, possuidor de uma impedância com fase constante de $-\pi/4$, reta com inclinação unitária no plano complexo.

Portanto, tem-se na grande maioria dos sistemas eletródicos complexos que os modelos derivados são correspondentes a alguma tipo de modificação do circuito de Randles-Ershler, seja pela eliminação do elemento RW no modelo e, ou pela adição de outros ramos em paralelo e, ou em série. A impedância difusional pode ser também derivada em certos casos para o caso da difusão linear finito (Barreira Reflexiva e Transmissiva). Modelos para a difusão considerando-se a segmentação dos processos elementares ao longo da dimensão característica do material eletródico podem ser derivados empregando-se o conceito de uma Linha de Transmissão.

A Fig.4 mostra um diagrama representativo da coleta dos dados de EIS onde é destacado o Analisador de Resposta em Frequência (FRA – “*Frequency Response Analyser*”) utilizados na geração do sinal de entrada (perturbação) e na detecção do ângulo que fase que permite a separação dos dados de impedância nos respectivos componentes reais e imaginários.

Figura (4) - Diagrama representativo da coleta digital dos dados de EIS empregando-se um sistema Analisador de Resposta em Frequência (FRA).



Fonte: Apostila: “Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência”.

A não idealidade dos processos resistivo-capacitivo-capacitivos inerentes aos processos eletródicos em relação aos modelos passivos extraídos da teoria dos circuitos elétricos é considerada na EIS frente ao fenômeno de dispersão da frequência. Normalmente, estes desvios são atribuídos à rugosidade e a heterogeneidade superficial do material eletródico. Portanto, as constantes de tempo obtidas na EIS são, de fato, valores médios que seguem uma distribuição normal.

O elemento de circuito universal empregado no ajuste numérico do modelo aos dados experimentais que leva em consideração a dispersão da frequência é conhecido como elemento de fase constante, EFC, sendo sua impedância Z_{EFC} definida pela seguinte expressão:

$$Z_{EFC}(\omega) = Q(j\omega)^{-n} \quad (7)$$

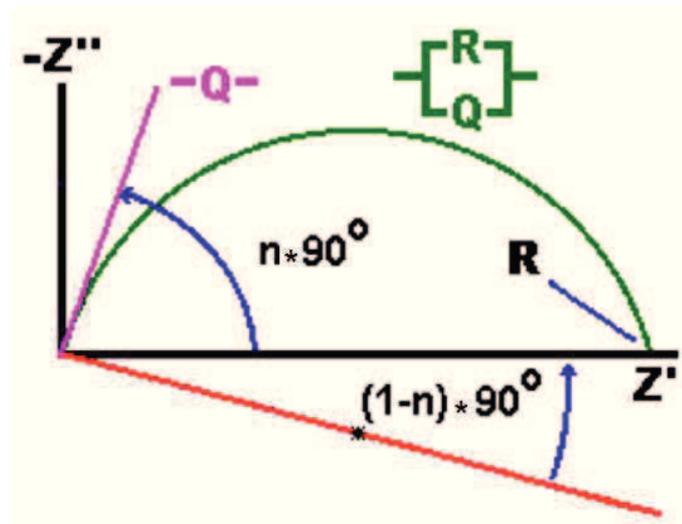
Onde “n” apresenta valores entre $-1 < n < 1$, sendo $n = \varphi/\pi$. Q é o parâmetro de ajuste universal que apresenta a dimensão de $C V^{-1} cm^{-2} s^{(n-1)}$.

Conforme apresentado na Figura 5, no caso do comportamento resistivo-capacitivo o expoente n está relacionado com o ângulo de depressão (ψ) pela seguinte equação:

$$\psi = (1 - n)\pi \quad (8)$$

No caso capacitivo ($\varphi \approx -\pi/2$) o comportamento exibido pelo EFC aparece no diagrama do plano complexo como uma rotação no sentido anti-horário dada pelo ângulo ψ . Portanto, tem-se que $Q = C$ somente no caso ideal onde $n = 1$.

Figura (5) - Deslocamento (depressão) do semicírculo no plano complexo para um sistema Capacitivo-Resistivo simples e a interpretação geométrica deste fenômeno em termos do EFC onde $\psi = (1 - n)\pi$ e $n = \varphi/\pi$.



Fonte: Apostila: “Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência”.

A definição de Z_{EFC} permite estabelecer os seguintes casos limites:

I) $n = 1$: comportamento capacitivo ideal.

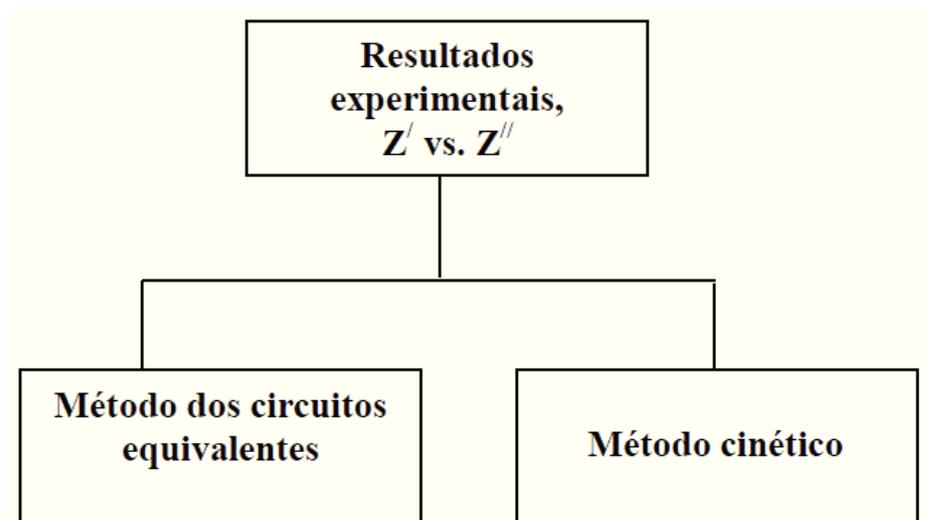
(II) $n = 0,5$: impedância de Warburg.

III) $n = -1$: comportamento indutivo ideal.

IV) $n = 0$: resistor ôhmico.

2.5.1 MODELOS DE IMPEDÂNCIA EMPREGADOS NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS SÓLIDOS

Os dados de *EIE* são geralmente interpretados seguindo diferentes abordagens, onde através de suas considerações particulares extrai-se um modelo de circuito equivalente capaz de representar o sistema investigado. Normalmente, a interpretação dos dados de *EIE* segue alguma das abordagens presentes no fluxograma abaixo:



Em tal método o sistema eletroquímico é representado por um circuito elétrico equivalente que possua uma mesma resposta em frequência. Uma das principais críticas ao emprego deste método é devido ao fato de uma dada resposta em frequência poder corresponder a mais de um circuito equivalente. Assim, nestes casos o bom senso indica que o circuito empregado no ajuste aos dados experimentais deve ser aquele que possua uma maior representatividade das características físico-químicas do sistema sob investigação, e com um menor número de elementos possível.

Como exemplos de aplicação do método baseado em circuitos equivalentes citamos os seguintes casos: (i) estudo de caracterização de materiais semicondutores; (ii) investigação da corrosão metálica e (iii) caracterização superficial “in situ” de eletrocatalisadores constituídos de óxidos condutores.

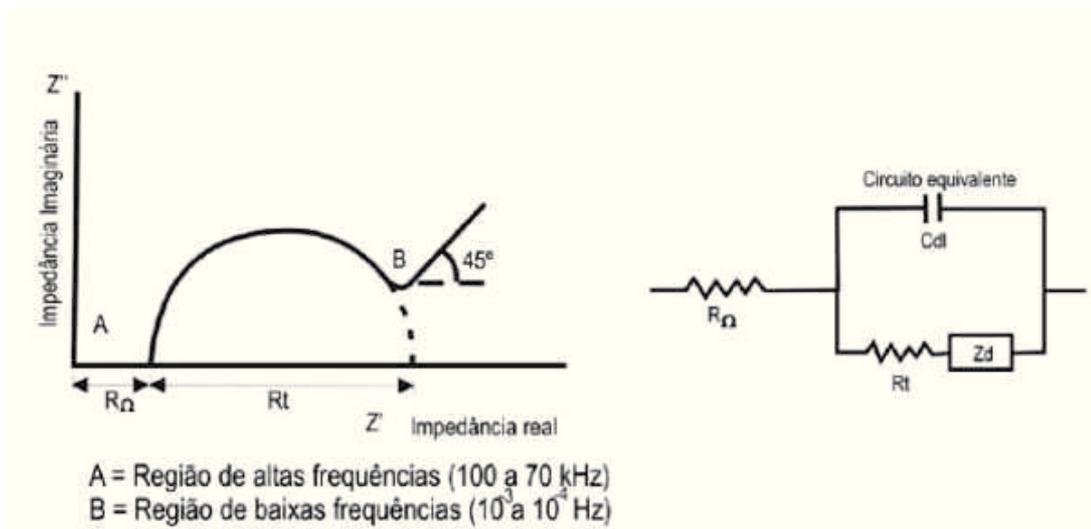
2.5.2 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS EM UMA ANÁLISE POR UMA EIE

A interpretação das medidas de EIE geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físicos que estão ocorrendo no sistema em investigação ou por meio de gráficos.

O gráfico $Z = Z' + jZ''$, parte real e parte imaginária, respectivamente, medido a diferentes frequências é chamado de diagrama de "Nyquist", diagrama de impedância ou espectro de impedância. A outra representação é chamada de "Bode", que apresenta o logaritmo do módulo da impedância ($\log|Z|$) e o deslocamento de fase como função do logaritmo da frequência.

O diagrama de Nyquist, também, consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência em particular. O diagrama é um plano complexo (real imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem na abscissa a parte real (termos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência (100 KHz a 10 mHz; em geral 10 KHz a 10^{-4} Hz) gera configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante. A Figura 6 mostra um diagrama de Nyquist típico, acompanhado de seu circuito equivalente.

Figura (6) – Diagrama de Nyquist



Fonte: Scielo

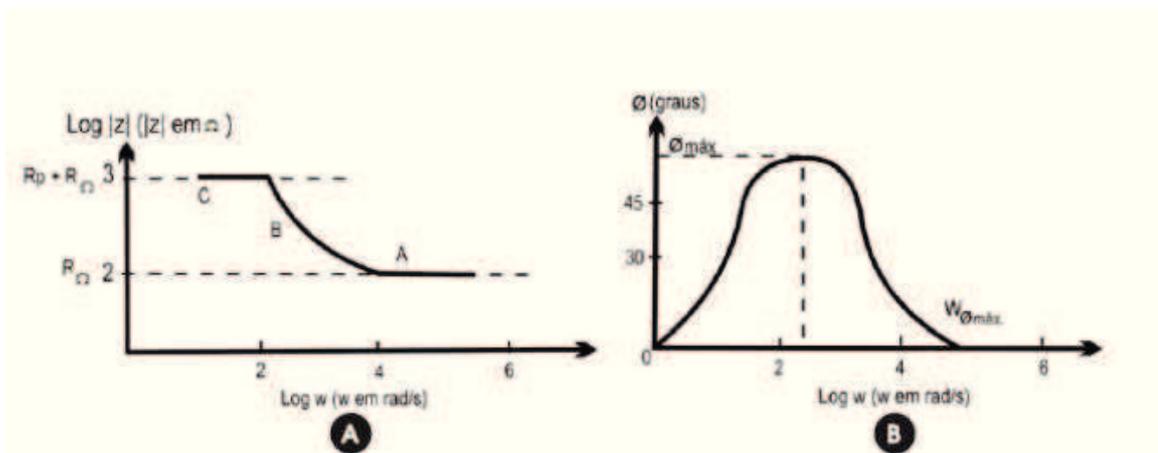
Uma vez construído o diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal. O diâmetro do semicírculo é a resistência à

transferência de carga R_t , equivalente à resistência de polarização (R_p). Assim, quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a resistência R_{pe} , conseqüentemente, menor a taxa de corrosão.

Uma das dificuldades da impedância nitidamente evidenciada no diagrama de Nyquist diz respeito à caracterização de uma armadura essencialmente passiva. Nesse estado, a transferência de carga ao longo da armadura, que denota um processo de corrosão, é muito pequena. Sendo assim, os semicírculos ou arcos capacitivos de transferência de carga na dupla camada elétrica são pobremente desenvolvidos, prejudicando a interpretação de dados.

Já o diagrama de Bode consiste em um plano de eixos ortogonais, nos quais se têm, no eixo das ordenadas, duas grandezas: o logaritmo da impedância ($\log|Z|$) em ohms (Ω) e o ângulo de fase (Φ) em graus; e no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log \omega$), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas pelo logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz. Com a configuração $\log \omega$ versus $|Z|$ pode-se determinar R_ω e R_t , de acordo com a Figura 7; e por meio de ângulo da fase versus $\log \omega$, é possível a determinação da capacitância da dupla camada elétrica C_{dl} .

Figura (7) – Diagrama de Bode



Fonte: Scielo

Onde: f_{\max} é o ângulo de fase máximo da impedância do sistema, $w_{f_{\max}}$ é a frequência angular correspondente ao f_{\max} e $|Z|$ é o módulo de impedância correspondente ao f_{\max} .

No diagrama de Bode distingue-se claramente a região de alta frequência (Figura 7A, região A), caracterizada pela presença de películas de passivação e outros tipos de revestimento sobre a armadura, a região de frequência média (Figura 7A, região B), que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio

corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência (Figura 7A, região C), onde a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 O PROCESSO DE ANODIZAÇÃO

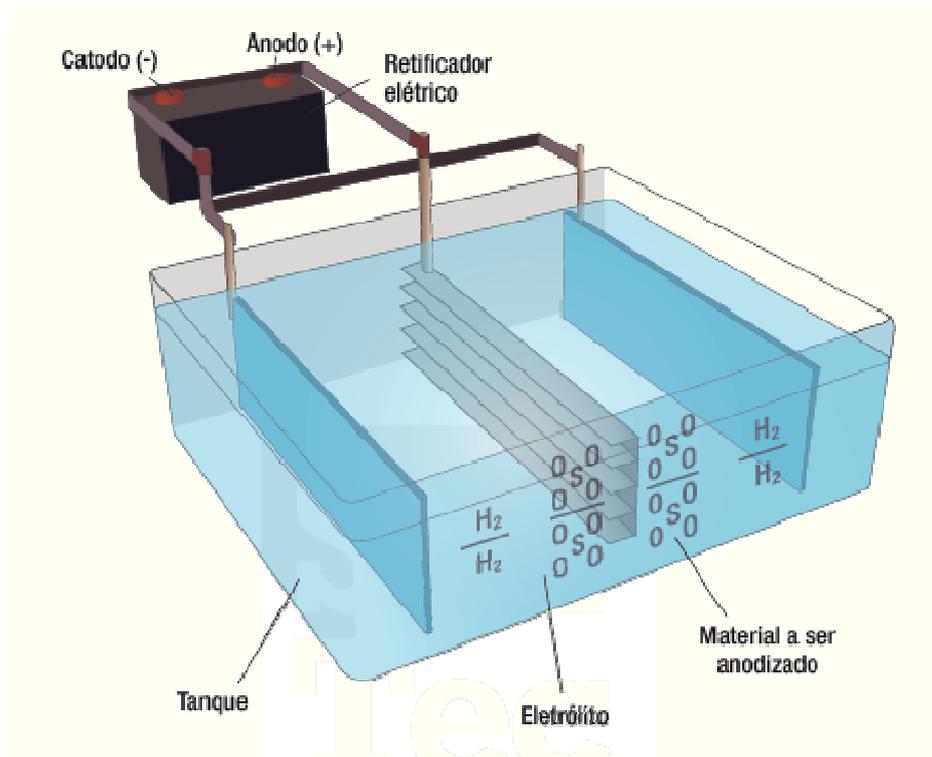
A anodização é precedida de operações preliminares, que tem por objetivo preparar a superfície para receber o tratamento em condições de conferir-lhe diversos aspectos e características.

O sistema para a anodização compõe-se de uma cuba contendo um eletrólito, de água e ácido, cujo ânion contenha oxigênio, como o ácido sulfúrico, oxálico, crômico, fosfórico e outros. Ao sistema adaptamos um gerador de corrente contínua. No polo positivo/anodo conectamos as peças de alumínio a serem tratadas e no polo negativo/catodo são conectadas chapas ou barras de material resistente ao meio, tal como grafite, chumbo, níquel, aço inoxidável ou qualquer outro condutor que não reaja com o banho de anodização.

Com a aplicação da corrente elétrica, ocorrerá no anodo, (peças de alumínio), a eletrólise do ácido liberando o oxigênio que reagirá com o alumínio, transformando sua superfície em óxido de alumínio (alumina). Esta película de alumina, além de fornecer uma excelente proteção contra a corrosão, é extremamente dura, transparente, isolante elétrica, anidra, porosa, e sua espessura aumenta proporcionalmente ao tempo de exposição no eletrólito.

A reação do alumínio com o oxigênio é altamente exotérmica e por isso adapta-se ao banho um sistema de refrigeração para que a temperatura se mantenha dentro dos parâmetros indicados. Para haver uma melhor uniformidade de temperatura no eletrólito, faz-se uma agitação por insuflação a ar, o esquema físico pode ser visualizado na Figura 8:

Figura (8) – Esquema físico anodização

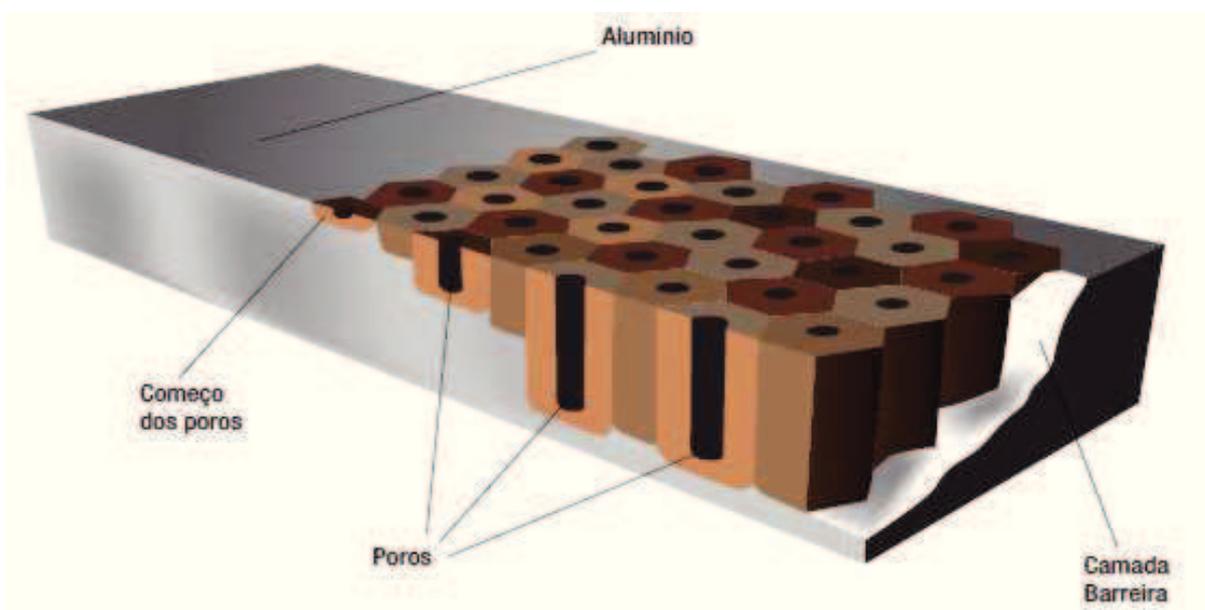


Fonte: Manual Técnico Tratamento de Superfícies, 4ª ed. 2012.

3.2 A CAMADA ANÓDICA DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO

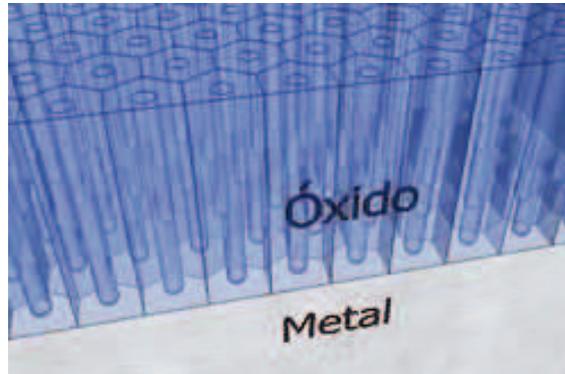
A estrutura básica da camada é formada por núcleos hexagonais sendo que cada uma delas possui um poro central e no fundo de cada um forma-se uma fina camada-barreira que separa o óxido em formação do alumínio. As dimensões dos núcleos e dos poros dependem da composição do banho, da temperatura e da tensão, mas o resultado é sempre uma alta densidade de poros finos. Na medida em que o alumínio é oxidado, a interface metal-óxido se desloca para o interior do metal. A parede do núcleo e o poro aumentam em altura, isto é, o filme engrossa, enquanto do núcleo e o diâmetro do poro permanecem fixos. Uma vez que a barreira de óxido permanece com espessura constante no fundo do poro, a tensão do núcleo e a corrente permanecem constantes enquanto o filme ganha espessura. Os poros são formados na estrutura de “favos de mel” conforme ilustrações a seguir dadas pelas Figuras 9 e 10:

Figura (9) – Estrutura do alumínio anodizado_”favos de mel”



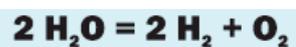
Fonte: Manual Técnico Tratamento de Superfícies, 4ª ed. 2012.

Figura 10 – Estrutura do alumínio anodizado



Fonte: Manual Técnico Tratamento de Superfícies, 4ª ed. 2012

Os eletrólitos de ácido sulfúrico são os mais usados e quando fazemos a imersão do alumínio nesse banho a seguinte reação, dada pela equação 9, ocorre quando a corrente é adequadamente aplicada:



(9)

O oxigênio produzido na parte externa das peças de alumínio reage com a superfície para formar óxido de alumínio, como pode ser visto na equação 10:



(10)

Nos primeiros segundos, após o início da passagem da corrente, ocorre a formação de um filme não poroso também conhecido como “camada barreira”. Esta camada cresce em proporção ao ser aplicada uma tensão até atingir uma espessura aproximada de 0,02 mm e com uma altíssima resistência elétrica. Quando uma peça de alumínio, com essa camada natural de óxido, é colocada como anodo em uma célula eletrolítica não ocorre fluxo significativo de corrente elétrica até atingir entre 1 e 2 volts. Somente quando o campo elétrico supera a capacidade de isolamento desta camada de óxido é que os íons de oxigênio e alumínio começam a percorrer o óxido.

As tensões típicas de anodização são de 12 a 20 volts, mas a densidade de corrente, teoricamente, diminui muito rapidamente a uma tensão constante, pois há um aquecimento, devido à energia elétrica utilizada e da reação do eletrólito para dissolver a camada de barreira e atacar os pontos fracos da rede cristalina.

A parte externa da camada é micro porosa devido ao ataque e dissolução causada pelo eletrólito. Na interface porosa pela ação da corrente x tempo, os íons alumínio Al_3^+ e hidrogênio H^+ , difundem através da camada barreira em direção ao eletrólito e os íons OH^- , O_2^- , SO_4^{2-} e água difundem na direção oposta, variando assim a espessura da camada.

Os poros seriam formados devido ao alto calor gerado pela reação exotérmica de formação do óxido e pela dissolução do mesmo pela ação do eletrólito. A corrente de íons flui através de um poro individual, o núcleo cilíndrico inicialmente cresce na direção do campo elétrico aplicado.

Cada núcleo em particular faz uma junção linear com os outros seis núcleos de sua vizinhança e finalmente assume a forma de uma célula hexagonal, sendo a tensão responsável pelo seu tamanho. Ao mesmo tempo, os poros possuem a forma de estrela com seis pontas, onde cada ponta da estrela aponta para um dos vértices do hexágono.

3.3 DETERMINAÇÃO DA CORRENTE NECESSÁRIA

Para calcular a corrente necessária a ser usada, devemos primeiramente determinar a área da carga a ser tratada lembrando que os materiais tais como painéis, chapas e perfis serão anodizados de ambos os lados. Devemos considerar também que áreas internas de perfis

tubulares com diâmetros pequenos não são consideradas, mas com diâmetros maiores devemos calcular a formação da camada anódica, em sua área interna, até 20 cm em ambas as extremidades.

Exemplo do cálculo para a anodização de um painel:

1. Cálculo da área do painel:

Dimensões do painel 10 cm x 20 cm = 1 dm x 2 dm = 2 dm²

Área a ser anodizada = 2 lados x 2 dm² = 4 dm²

2. Cálculo da densidade de corrente baseado na massa molecular da alumina. Ver equação 11:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (2 \times 27) + (3 \times 16) = 102 \quad (11)$$

Massa molecular do alumínio contido na equação 12:

$$\text{Al}_2 = (2 \times 27) = 54 \quad (12)$$

Portanto, $102/54 = 1,89$ (rendimento da reação na formação do óxido na anodização).

Na anodização a formação da camada de óxido é diretamente relacionada a corrente aplicada e parte dessa camada é dissolvida pela solução, portanto teremos conforme equação 13, a densidade média de corrente:

$$1,89 - 0,32 = 1,5 \quad (13)$$

O valor 0,32 é o coeficiente de dissolução da camada, valor constante baseado em experimentos científicos.

Podemos então dizer que 1,5 A/dm² é a densidade média de corrente aproximada, aplicada na anodização, para formação da camada do óxido de alumínio.

Se a densidade de corrente é o quociente da divisão entre a amperagem e a área, teremos a densidade de corrente vista na equação 14:

$$\text{DC} = \frac{\text{amperagem necessária}}{\text{área em dm}^2} \quad (14)$$

Podemos concluir que, para o cálculo de corrente necessária, utilizaremos a equação 15:

$$\mathbf{A = DC \times dm^2 = 1,5 \times 4 = 6} \quad (15)$$

E que 6 A é a quantidade de corrente necessária a ser aplicada para anodizar um painel com área de 4 dm².

3.4 PARÂMETROS PARA A ANODIZAÇÃO

A tabela 1 determina os parâmetros fundamentais para o processo de anodização de acordo com seu requisito de utilização.

Tabela 1 – Parâmetros para a anodização

Condição de trabalho	Bens de consumo	Arquitetura	Fins técnicos Anodização dura
Concentração H ₂ SO ₄ (g/L)	100 a 180	180 a 210	100 a 180
Voltagem (V)	12 a 18	14 a 20	20 a 80
Temperatura (°C)	18 a 24	17 a 21	-2 a +2
Densidade de corrente (A/dm ²)	1,0 a 1,5	1,2 a 2,0	2,5 a 4,0
Alumínio dissolvido (g/L)	12 máx.	12 máx.	12 máx.
Camada pretendida (µm)	3 a 8	12 a 25	50 a 100

Fonte: Empresa y do setor aeronáutico

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 QUALIDADE DA ANODIZAÇÃO

Existem diversos fatores que influem no aspecto e nas propriedades da película de óxido de alumínio formada, que são:

- Concentração de eletrólito - ácido sulfúrico (g/L)
- Tensão (V)
- Temperatura (°C)
- Densidade de corrente (A/dm²)
- Tempo (minutos)
- Agitação

- Alumínio dissolvido e impurezas no eletrólito (g/L)
- A liga do alumínio

4.1.1 INFLUÊNCIA DO ÁCIDO SULFÚRICO

Responsável pela dissolução do óxido de alumínio formado, quanto maior a agressividade do ácido maior será a porosidade da camada.

- Os filmes de Al_2O_3 formados em eletrólitos sulfúricos apresentam melhor resistência à corrosão que os filmes formados em eletrólitos crômicos ou oxálicos, mas perdem na resistência química e na dureza para os filmes crescidos em soluções de ácido crômico.
- Quanto a espessura das camadas obtidas, giram em torno de até 30 μm , mas com alta tensão e alta amperagem por dm^2 de área podemos obter filmes de até 100 μm .
- O eletrólito mais concentrado aumenta a condutividade iônica do eletrólito e, além disso, este terá maior capacidade de dissolução do filme barreira, fazendo com que essa camada, que não é boa condutora, possua espessura menor. A camada de barreira por ser pouco porosa e oferecer resistência à passagem da corrente, quanto menor sua espessura, maior a corrente que passa nas peças, acelerando a velocidade de formação do óxido e por consequência aumenta a espessura da camada.

4.1.2 INFLUÊNCIA DA TENSÃO ELÉTRICA

A tensão elétrica é responsável pela porosidade das camadas anódicas.

- Baixos níveis de tensão proporcionam grande número de poros de tamanho muito pequeno.
- Altos níveis de tensão propiciam pequeno número de poros de tamanhos maiores.

4.1.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO ELETRÓLITO

Tem a função de acelerar o ataque sobre a película formada. A temperatura deve ser mantida dentro de limites determinados.

- Altas temperaturas favorecem a formação do filme de óxido, pois reduzem a resistividade do eletrólito sendo necessária menor tensão para se obter a densidade de corrente desejada, mas temos a tendência de que a camada seja mais mole e

pulverulenta, com maior brilho, mais fáceis de colorir, porém com maior dificuldade na selagem e com baixa resistência as intempéries e abrasão.

- Baixas temperaturas proporcionam camadas mais compactas, com maior dureza, porém a tensão deverá ser mais alta para se ter a mesma densidade de corrente. Quanto menor a temperatura, menor a dissolução do filme pela ação do eletrólito. Portanto, o filme será menos poroso e mais duro.

4.1.4 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA

Responsável pela velocidade de oxidação do alumínio, formação da camada, dever ser sempre maior que a velocidade de dissolução. Como o crescimento da camada dificulta a passagem de corrente elétrica, torna-se necessário o aumento da densidade de corrente.

A densidade de corrente deve ser mantida constante, pois a espessura da camada fica diretamente proporcional ao tempo e a temperatura.

- Baixas densidades de corrente proporcionam um melhor brilho, porém o tempo de anodização aumenta e a espessura da camada se desenvolve mais rapidamente.
- Altas densidades de corrente favorecem a formação das camadas, porém aumentam a temperatura do eletrólito, podendo ocorrer a formação de camadas irregulares escuras e queimadas. Como teremos uma maior geração de calor ocorrendo na interface camada/eletrólito, será necessária uma agitação constante e uniforme, uma melhor refrigeração do banho e um controle mais eficaz da temperatura.

4.1.5 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE TRATAMENTO

Um fator determinante é que a espessura da camada anódica aumenta com o tempo de anodização. O aumento da espessura do filme formado resultará no aumento da camada exposta à solução e conseqüentemente, com uma maior razão de dissolução dessa camada, ocorrerá uma diminuição da corrente. Portanto, o aumento da espessura é limitado, pois enquanto a camada esta se formando ocorre também uma dissolução parcial da mesma.

Fórmula para o cálculo do tempo necessário de imersão para se obter a espessura do filme anódico em função da densidade de corrente pode ser vista na equação 16:

$$t = \frac{\mu\text{m}}{0,3 \times d}$$

(16)

Onde:

(t) – Tempo em minutos

(μm) – Espessura do filme anódico a ser formado em micrômetros

(d) – Densidade de corrente (A/dm^2)

4.1.6 INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO

Promove a homogeneização da temperatura evitando um aquecimento localizado na superfície das peças que causa uma mudança das características da camada e facilita a dispersão do calor gerado na anodização.

4.1.7 INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO E IMPUREZAS DISSOLVIDOS NO ELETRÓLITO

Tabela 2 – Efeitos das impurezas no processo

Impurezas	Efeito
Alumínio dissolvido	afeta a densidade de corrente acarreta problemas no padrão das cores
Ferro (Encontrado no ácido sulfúrico)	acarreta perda de brilho na anodização amolecimento do filme anódico ao exceder 22 ppm
Cu/Ni/Mn	reduz a resistência à corrosão ao exceder 50 ppm reduz o brilho da anodização
Cloro/Flúor	reduz o brilho da anodização
NO_3	produz perda de brilho ao exceder 30 ppm

Fonte: Empresa y do setor aeronáutico

4.1.8 INFLUÊNCIA DA LIGA DO ALUMÍNIO

- Dependendo da liga a ser tratada a tensão é muito afetada.
- O brilho fica prejudicado, sendo necessárias técnicas adequadas de anodização devido aos constituintes intermediários do material que estão sendo incorporados ao filme durante a anodização.
- Ligas de mesma composição, mas de diferentes formas como chapas e perfis ou que sofreram diferentes tratamentos de têmpera, não tem o mesmo comportamento.
- Ligas de fundição contendo mais de 4% de silício exigem voltagens de 20 a 30 volts para manter constante a densidade de corrente. Os produtos fundidos não são recomendados para anodização em eletrólito sulfúrico, mas sim em meio crômico.

- A liga de confecção da gancheira nunca deve ser mais fácil de anodizar do que as peças, pois roubam corrente no processo, principalmente na anodização dura.
- Não é recomendado o tratamento de cargas contendo diferentes ligas, pois a espessura do filme obtido variará consideravelmente.
- Ligas contendo silício tem o crescimento da camada dificultada e a película adquire um tom de cinza escuro a negro, sendo mais acentuado quanto maior for o teor de silício, pois este permanece no seu estado molecular.
- Ligas contendo magnésio tem o desenvolvimento da película facilitado e adquire um tom cinza claro, pois este se oxida juntamente com o alumínio, e a cor cinza se acentua com o crescimento da camada.
- Ligas contendo cromo que se oxida juntamente com o alumínio, a película adquire um tom amarelado que se acentua com o crescimento da camada.
- Ligas contendo cobre, este se dissolve durante o processo de anodização, provocando verdadeiras lacunas na alumina, dificultando o crescimento da camada. Quanto maior o teor de cobre, menor resistência terá a película formada contra corrosão e abrasão.

4.2 *SHOT PEENING*: ANÁLISE DE TENSÃO RESIDUAL *VS.* PROFUNDIDADE

Os resultados obtidos comprovam que este processo é desfavorável no que diz respeito à resistência a fadiga do material, já que as tensões de tração facilitam a propagação das trincas na camada superficial. Apesar da neutralidade da tensão medida na superfície, a propagações de trincas podem ocorrer na camada anódica devido as suas características. O gráfico 1 ilustra a verificação acima.

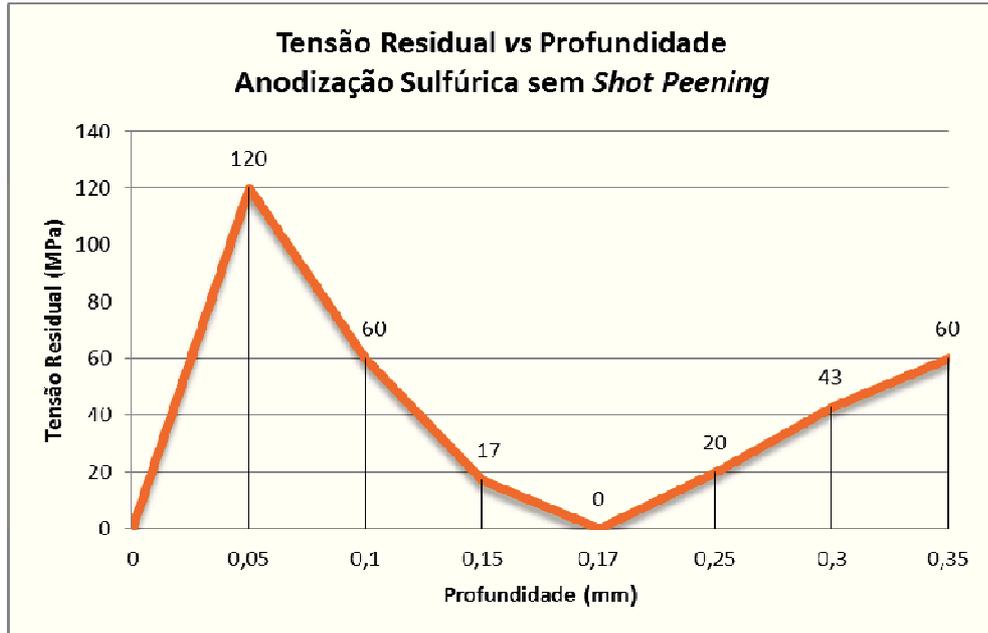


Gráfico 1 - Tensão Residual vs Profundidade sem *Shot Peening*.

Da análise do gráfico 2 conclui-se que o shot peening seguido da anodização sulfúrica não só neutralizou as tensões residuais tratativas induzidas pelos processos de fabricação e anodização como gerou tensões residuais compressivas na camada superficial. Os resultados obtidos são favoráveis à resistência à fadiga, pois dificultam ou impedem a nucleação superficial da trinca além de produzir uma região abaixo da superfície com tensões compressivas que dificultam a propagação da trinca por fadiga.

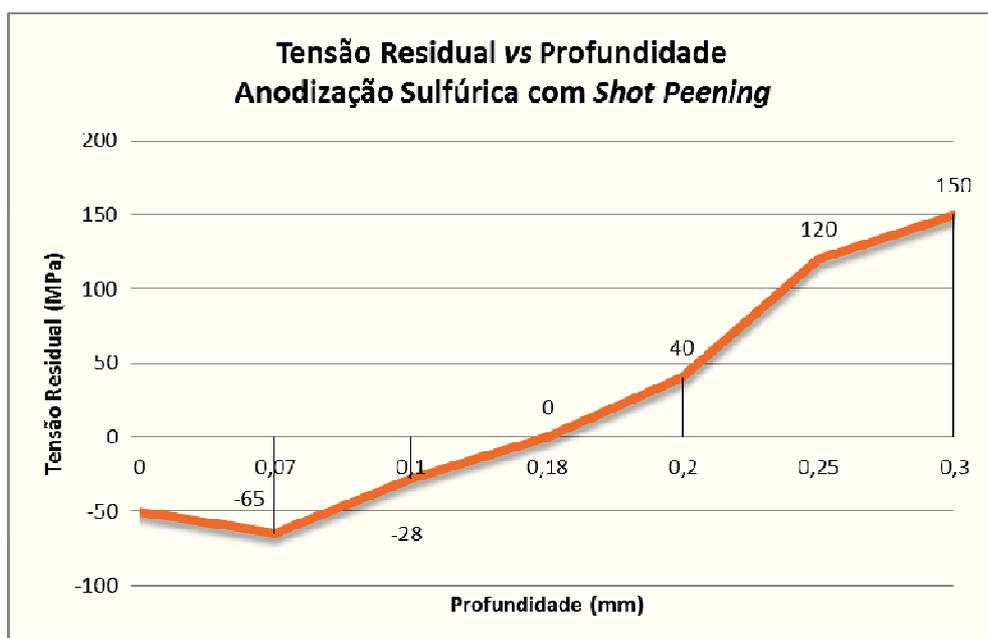


Gráfico 2 - Tensão Residual vs Profundidade com *Shot Peening*.

4.3 NÉVOA SALINA E ELETROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

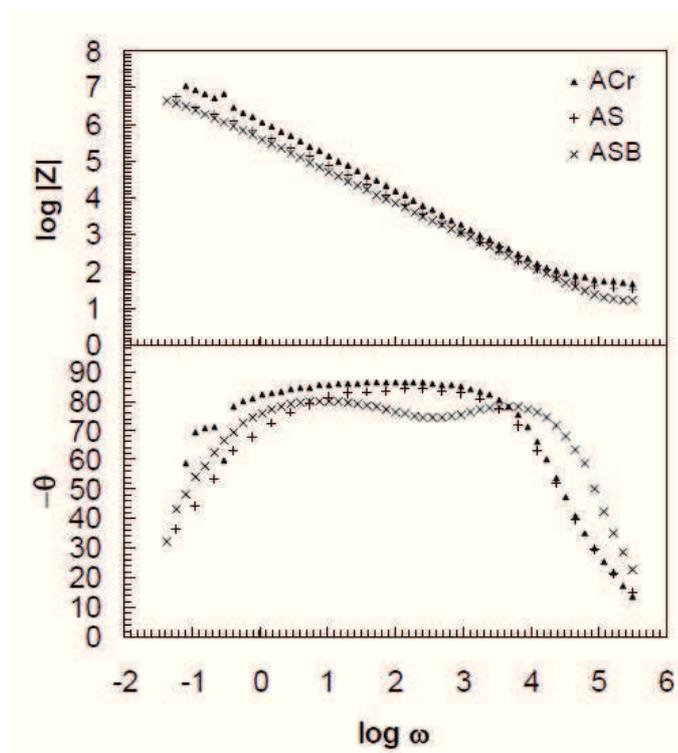
Utilizaram-se amostras de alumínio 2024-T3. Após desengraxamento orgânico realizado em percloroetileno, foram decapadas em solução de NaOH 50 g.L⁻¹ (6 min), sendo em seguida imersas em solução de HNO₃ 50% durante 30s. Utilizaram-se banho de anodização sulfúrica (15% H₂SO₄).

A anodização sulfúrica foi realizada durante 30 min a 22 °C, através da aplicação de uma corrente constante de 1,8 A.dm⁻².

Os estudos de corrosão foram realizados em solução de NaCl 3%, através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A montagem utilizada era composta por um analisador de resposta de frequência. 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 ($E_{\text{corr}} - 20 \text{ mV}$), com vista a evitar possíveis desvios à linearidade do sistema em estudo.

O comportamento eletroquímico das amostras da liga de alumínio, submetidas a anodização, foi estudado em soluções de NaCl 3%, através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados obtidos após 1 h de imersão na solução de trabalho, para amostras anodizadas sulfuricamente (AS) e não colmatadas são apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Espectro de impedância obtido após 1 h de imersão em NaCl 3% banho sulfúrico não colmatado

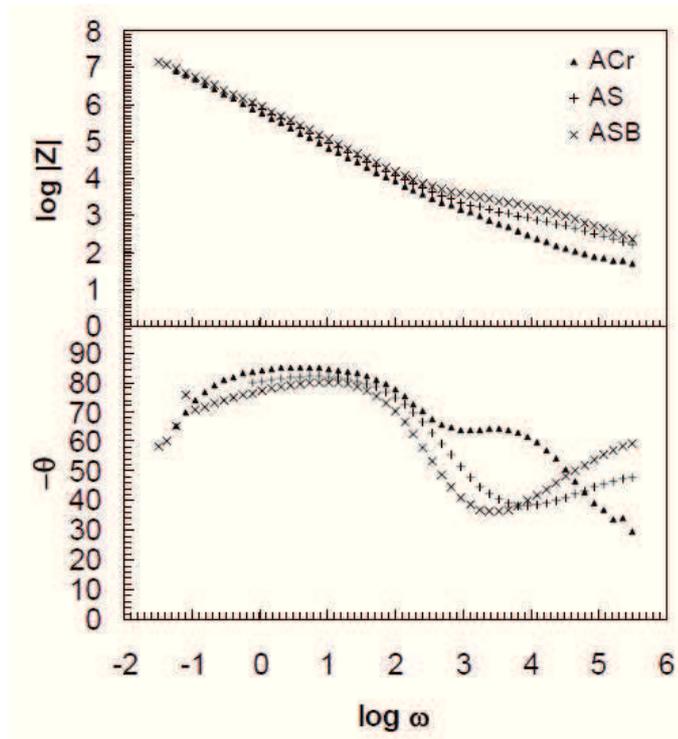


Fonte: IviumStat – Lab Solutions

Os espectros de impedância obtidos, após 1 h de imersão em NaCl 3%, para amostras de liga 2024-T3 anodizadas sulfuricamente (AS) e colmatadas são apresentados na Figura 12.

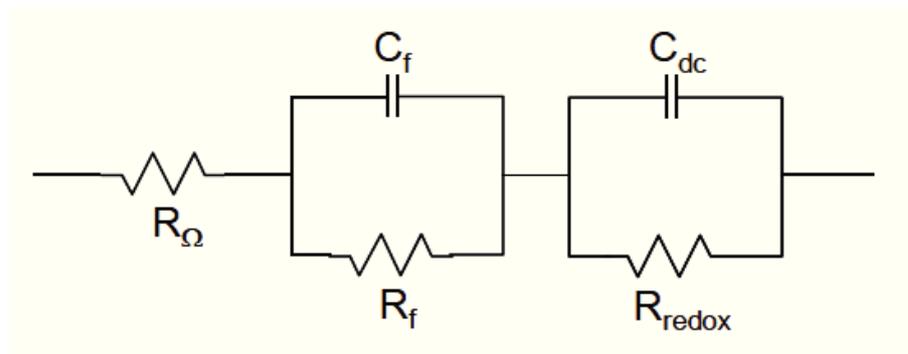
Em princípio, seria de esperar que estes resultados correspondessem ao circuito equivalente representado na Figura 13, normalmente utilizado para óxidos anódicos duplex colmatados. Contudo, tal não acontece neste caso, pelo que é proposto um novo circuito equivalente (Figura 14), que permite uma elevada qualidade de ajuste aos dados experimentais.

Figura (12) - Espectro de impedância obtido após 1 h de imersão em NaCl 3% anodizadas em banho sulfúrico (AS) colmatadas em água fervente.



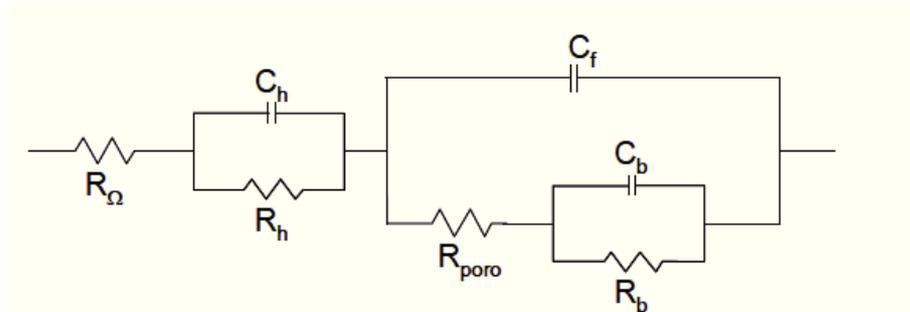
Fonte: IviumStat – Lab Solutions

Figura (13) - Circuito equivalente normalmente utilizado para filmes duplex de óxido de alumínio colmatados.



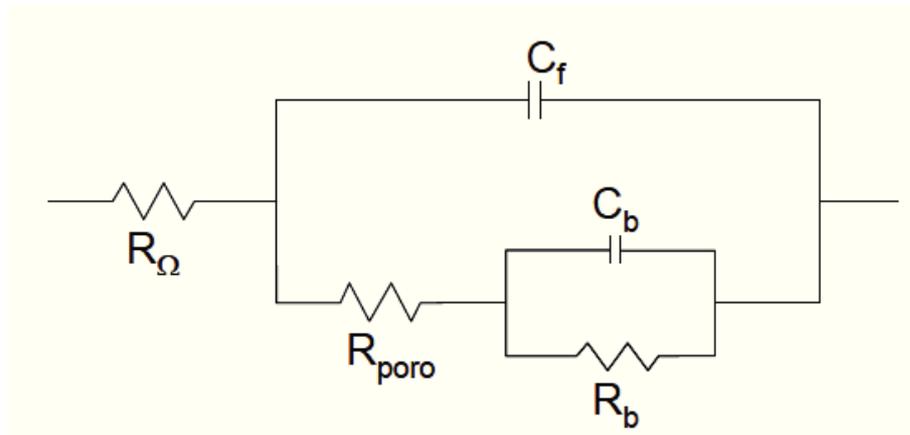
Fonte: Corrosão e Proteção de Materiais Vol. 22 N°3 (2003)

Figura (14) - 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 sulfúrico e colmatadas em água fervente.



Fonte: Corrosão e Proteção de Materiais Vol. 22 N°3 (2003)

Figura (15) - Circuito equivalente para um anodizado não colmatado



Fonte: Corrosão e Proteção de Materiais Vol. 22 N°3 (2003)

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. Comparando os circuitos equivalentes das figuras 14 e 15, verifica-se que o primeiro 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.

Para tempos de imersão mais longos, como, por exemplo, após 1 d de imersão, o circuito equivalente ajustado passa novamente a ser o da Figura 15, ou seja, o correspondente a óxidos não colmatados. Este fato está relacionado com uma deficiente colmatagem que

poderá ter ocorrido apenas superficialmente, sendo facilmente destruída após contato com a solução agressiva.

5 CONCLUSÃO

A utilização do alumínio tornando-se cada vez maior, devido à leveza do metal e sua levada resistência à corrosão.

A anodização do alumínio já é uma técnica bem conhecida e está sendo muito utilizada para o aumento da durabilidade, pois uma camada de nanotubos de óxido de alumínio é criada, tornando-se possível um tratamento posterior.

Quando o alumínio ou suas ligas são anodizados em soluções ácidas, como o ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido oxálico ou ácido crômico, o filme de óxido formado sobre sua superfície é muito poroso. Muitas soluções ácidas podem ser usadas para anodização, mas as soluções de ácido sulfúrico são as mais comumente utilizadas. O filme é composto por duas partes a partir do metal, a camada barreira que é amorfa, e a camada porosa, que devido sua estrutura ela pode absorver líquidos, compostos orgânicos, corantes, etc.

Sabe-se que os processos dentro da camada de barreira são de natureza eletroquímica, enquanto os processos dentro da camada porosa são de natureza química e física. No entanto, devido à complexidade dos processos eletroquímicos dentro da camada porosa, um mecanismo detalhado da influência da corante sobre o filme de óxido é muito difícil ou mesmo impossível fornecer. Isto é bastante atribuído às dificuldades em estudar eletrocinética de fenômenos dentro da camada de barreira (onde a produção de óxido e crescimento de filmes ocorre exclusivamente nesse lugar) e em determinar com precisão as características estruturais dos poros. O equilíbrio nas condições utilizadas no processo de anodização pode produzir óxidos com quase todas as propriedades desejadas, desde finas camadas de óxidos utilizadas em aplicações decorativas até as mais elaboradas utilizadas na engenharia.

Nesse processo, o alumínio é utilizado como ânodo em uma célula eletrolítica, e aplicado certo valor de corrente. Como resultado, o metal pode ser utilizado em muitas aplicações que abrangem desde a indústria aeronáutica até a da construção civil. Este processo de anodização que forma este filme de óxido, o qual cresce a partir da superfície atingindo 1,0-1,2 nanômetros a cada volt de tensão aplicada, faz com que o metal tenha um reforço nas suas qualidades contra a corrosão, como em meio de cloretos, aumentando suas possibilidades de uso. Este revestimento poroso também pode ser colorido por uma série de métodos.

Através de um processo de anodização muito bem estruturado, principalmente os que utilizam ácido sulfúrico, e o processo de coloração com compostos orgânicos já difundidos, é possível realizar um estudo da influência dos fatores presentes nas etapas de coloração do alumínio. Com esse estudo, o processo pode ser otimizado com um menor tempo de

anodização e coloração, utilização mínima de reagentes e recuperação ou reutilização dos descartes do processo evitando assim uma contaminação em outros ambientes. O envelhecimento das aeronaves desperta muito interesse da comunidade aeronáutica internacional, no que diz respeito ao desenvolvimento de novos métodos de proteção de corrosão.

A corrosão na estrutura das aeronaves é resultante da combinação de certos fatores como a seleção de ligas e têmperas susceptíveis à corrosão, utilização de um sistema de proteção inadequado ou deteriorado, e exposição a vários ambientes corrosivos.

O *Shot Peening* junto com a Eletroscopia por Impedância Eletroquímica são ferramentas capazes de maximizar as vantagens do processo de Anodização Sulfúrica como um excelente tratamento contra corrosão, diminuindo assim os custos com manutenção em aeronaves e o mais importante, aumentando a segurança em voo. O primeiro, conferindo melhores propriedades mecânicas no que tange aos requisitos de fadiga e o segundo atuando como método de ensaio não destrutivo, de alta confiabilidade, podendo ser aplicado peça a peça, detectando possíveis pontos de corrosão por *pitting*, estes, por sua vez, dificilmente visualizados a olho nu, necessitando de um processo de metalografia, que sucateia o produto, ou, vindo a falhar em operação pelo ciclo de vida reduzido que a corrosão lhe aplica.

Desta forma conclui-se que o controle de todos os parâmetros do processo de Anodização deve ser estritamente executado, principalmente a densidade de corrente, diretamente proporcional a espessura de camada, esta que por sua, define requisitos fundamentais para estudos de fadiga.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A. M. Curso básico de galvanoplastia. 6a, São Paulo: ABTS, 1990.

CASTRO, EDSON PETRECEN. Manual Técnico Tratamentos de Superfícies. 4. ed. São Bernardo do Campo – SP: SurTec do Brasil Ltda, 2012.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1983-41952015000400529&script=sci_arttext&tlng=pt>. Acesso em: 10/06/2017

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)

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)

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)

J.R. GALVELE AND S.M. DE MICHELI, “Mechanism of Intergranular Corrosion of Al-Cu Alloys”, Corros. Sci., 10, 795 (1970)

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

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)

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)

T.P. HOAR, G.C. WOOD, “The Sealing of Porous Anodic Oxide Films on Aluminum”, Electrochim. Acta, 7, 333 (1962)

TECNOQUIM. Processo de anodização. 2009. Disponível em: <<http://www.tecnoquim.com.br/servicos/processo.php>>. Acesso em: 04/04/2017

T. DIMOGERONTAKIS, L. KOMPOTIATIS AND I. KAPLANOGLU, “Oxygen Evolution During the Formation of Barrier Type Anodic Film on 2024-T3 Aluminum Alloy”, Corros. Sci., 40, 1939 (1998)