



BRUNA SOARES DOS REIS ARANHA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELETROQUÍMICA DO EFEITO DE
DIFERENTES SOLUÇÕES NO TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE
DE LIGAS DE ALUMÍNIO**

Orientadora: Prof^a. Dra. Patricia Hatsue Suegama

Dourados, MS

2015

BRUNA SOARES DOS REIS ARANHA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELETROQUÍMICA DO EFEITO DE
DIFERENTES SOLUÇÕES NO TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE
DE LIGAS DE ALUMÍNIO**

Aprovado em 06 de Março de 2015.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^ª. Dra. Patricia Hatsue Suegama – Orientador

UFGD

Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade

UFGD

Prof. Dr. Gilberto José de Arruda

UEMS

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

A662c Aranha, Bruna Soares Dos Reis.

Caracterização física e eletroquímica do efeito de diferentes soluções no tratamento da superfície de ligas de alumínio. / Bruna Soares Dos Reis Aranha. – Dourados, MS : UFGD, 2015.

60f.

Orientadora: Profa. Dra. Patricia Hatsue Suegama.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Alumínio. 2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. 3. Polimento químico.

CDD – 541.37

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.



Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Caracterização Física e Eletroquímica do Efeito de Diferentes Soluções no Tratamento da Superfície da Liga de Alumínio AA8083T5", de autoria de Bruna Soares dos Reis Aranha, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dra. Patrícia Hatsue Suegama (Orientadora-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Márcio Aparecido Gonçalves Trindade
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Gilberto José de Arruda
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 06 de março de 2015

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

E	Potencial
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E_{CA}	Potencial em Circuito Aberto
EDS	Espectrômetro por difusão de energia de raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
F	Constante de Faraday
I	Corrente
Φ	Ângulo de fase
Ω	Ohm
f	Frequência
μ	Micro
η	Sobrepotencial
Hz	Hertz
Z_{imag}	Componente Imaginário da Impedância
Z_{real}	Componente Real da Impedância

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática do efeito do ânion sulfato e cloreto na superfície externa da liga de alumínio.

Figura 2 - Gráfico de espectro de impedância eletroquímica – Resistência.

Figura 3 - Gráfico de espectro de impedância eletroquímica – Capacitância.

Figura 4 - Gráfico de espectro de impedância eletroquímica – Resistências e capacitores em série.

Figura 5 - Gráfico de espectro de impedância eletroquímica – Resistências e capacitores em série.

Figura 6 – Volume de interação a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados.

Figura 7: Esquema representativo de aplicação do método Vickers.

Figura 8: Diagrama do preparo das amostras de alumínio

Figura 9 - Diagrama de impedância da liga de alumínio sem tratamento químico: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nas quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa o valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 10 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B1: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, onde os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 11 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B2: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist, em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 12 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B3: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist obtidos em diferentes tempos em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa o valor ajustado pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 13 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B4: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist, em NaCl 0,1 mol L⁻¹, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 14 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B5: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist, em NaCl 0,1 mol L⁻¹, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 15 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B6: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 16 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B7: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist, em NaCl 0,1 mol L⁻¹, onde os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 17 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B8: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 18 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B7: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 19 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B8: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 20 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B9: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 21 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B10: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 22 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B11: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig

Figura 23 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B12: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 24 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B13: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 25 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B14: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

Figura 26 - Imagens fotográficas obtidas antes e após o tratamento químico: A) B, B) B1, C) B2, D) B3, E) B4, F) B5, G) B6, H) B7, I) B8.

Figura 27 - Micrografias obtidas antes e após o tratamento químico com magnificação de 400x: A) B, B) B1, C) B2, D) B3, E) B4, F) B5, G) B6, H) B7, I) B8.

Figura 28 - Imagens fotográficas obtidas antes e após o tratamento químico: J) B9, K) B10, L) B11, M) B12, N) B13 e O) B14.

Figura 29 - Micrografias obtidas antes e após o tratamento químico com magnificação de 400x: J) B9, K) B10, L) B11, M) B12, N) B13 e O) B14.

Figura 30 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B7.

Figura 31 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B8

Figura 32 - Micrografia da liga de alumínio após o tratamento químico: A) B7 e B) B8

Figura 33 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B9.

Figura 34 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B10.

Figura 35 - Micrografia da liga de alumínio após o tratamento químico: A) B9 e B) B10.

Figura 36 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B11.

Figura 37 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B12.

Figura 38 - Micrografia da liga de alumínio após o tratamento químico: A) B11 e B) B12

Figura 39 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B13.

Figura 40 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B14.

Figura 41 - Micrografia da liga de alumínio após o tratamento químico: A)B13 e B)B14.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Designação da série e efeitos dos elementos presentes na liga.

Tabela 2 – Especificação dos tipos de tratamento térmicos (ABNT/NBR-6835).

Tabela 3 - Resumo dos principais tratamentos químicos aplicados nas ligas de alumínio.

Tabela 4 - Tratamentos químicos efetuados nas ligas de alumínio.

Tabela 5 - Tratamentos químicos efetuados nas ligas de alumínio.

Tabela 6 – Dureza de Vickers após todos os tratamentos químicos.

Resumo

Neste trabalho tem por objetivo a caracterização física e eletroquímica dos diferentes tratamentos químicos propostos para a melhoria da superfície da liga de alumínio AA6063T5. A fim de estudar a influência de cada composto foram realizados oito tratamentos químicos: tendo como base NaOH, Na₂SO₄, NaCl, HNO₃ e nanopartículas de sílica. A resistência contra a corrosão das superfícies após os tratamentos foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica. Os estudos físico e morfológico foram analisados através de fotografias, microscopia óptica, espectrometria por dispersão de energia de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e dureza pelo método de Vickers. Os resultados demonstraram a possibilidade da utilização do banho proposto para a melhoria das ligas de alumínio AA6063T5, obtendo uma superfície mais homogênea e com aparência de anodizado fosco. A adição de 1000 mgL⁻¹ de nanopartículas de SiO₂ ao tratamento químico melhorou ainda mais o aspecto de anodizado fosco na superfície da liga.

Palavras Chaves: Alumínio, Espectroscopia de Impedância eletroquímica, Polimento químico.

Abstract

This work aims to physical and electrochemical characterization of different chemical treatments for improving the surface of AA6063T5 aluminum alloy. In order to study the influence of each compound were made eight chemical treatments: based on NaOH, Na₂SO₄, NaCl, HNO₃ and silica nanoparticles. The corrosion resistance of the surfaces after treatment were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. The physical and morphological studies were analyzed through photographs, optical microscopy, energy dispersive spectroscopy X-ray, scanning electron microscopy and hardness by Vickers method. The results demonstrated the possibility of using the proposed bath to improve AA6063T5 aluminum alloys, obtaining a more homogeneous surface and appearance of matte anodized. The addition of 1000 mgL⁻¹ SiO₂ nanoparticles chemical treatment improved further anodized matte appearance on the alloy surface.

Keywords: Aluminum, electrochemical impedance spectroscopy, chemical polishing.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Ligas de Alumínio.....	2
2.2 Tratamentos de Superfícies.....	4
2.3 Componentes do Banho.....	7
2.4 Técnicas Empregadas.....	9
2.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	9
2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	11
2.4.3 Espectrômetro por Dispersão de Raios-X.....	12
2.4.4 Dureza pelo método de Vickers.....	12
3. OBEJTIVOS.....	14
3.1 Objetivo Geral.....	14
3.2 Objetivos Específicos.....	14
4. METODOLOGIA.....	15
4.1 Limpeza da Superfície.....	17
4.2 Preparo da superfície.....	17
4.3 Adição de Nanopartículas de SiO ₂	17
4.4 Ensaio Eletroquímico.....	18
4.5 Microscopia óptica (OM).....	19
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	19
4.7 Dureza pelo Método de Vickers.....	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	20
4.2 Caracterização Morfológica.....	37
4.3 Análise de Superfície.....	47
4.4 Microdureza-Método de Vickers.....	54
6. CONCLUSÃO.....	55
7. REFERÊNCIAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

O alumínio é a segunda liga mais utilizada na indústria; devido às suas propriedades; baixa massa específica, boa condutividade térmica e elétrica, resistência à corrosão, ótimo resultado estético, moldabilidade e soldabilidade, além de poder combinar-se com a maioria dos metais. [1]

Os processos de preparação de superfícies das ligas de alumínio são classificados industrialmente como mecânicos, eletrolíticos e químicos. Visam eliminar marcas de laminação, riscos oriundos do manuseio e transporte, melhorar o acabamento das peças, e podem também fornecer pontos de ancoragem para a aderência a revestimentos e pinturas. [2, 3]

Industrialmente são empregados banhos químicos como *Alupol*, *Alupol I*. [4] O chamado banho alcalino visa à obtenção de uma superfície homogênea com a aparência de anodizado fosco. Nestes banhos são usados hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), sendo este último o mais utilizado. Porém, para que aumente a o aumento da refletância do metal e sua uniformidade, nesses banhos alcalinos deve-se recorrer a aditivos fluoretados, gluconatos e complexantes, que são poluentes ao ecossistema. Além disto, esse método é mais caro em relação aos demais. [2, 5]

Neste trabalho, buscou-se desenvolver uma nova metodologia para o preparo de superfícies de alumínio da série 6000, destinado à indústria de acabamento de superfície, utilizando NaOH, NaCl, Na₂SO₄ e HNO₃ e nanopartículas de SiO₂.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas de Alumínio

As ligas de alumínio tem grande aplicação tecnológica devido as suas propriedades, tais como: baixa densidade, bom resultado estético, relativa resistência a corrosão, resistência mecânica, condutividade (cerca de 65% Cu) e boa moldabilidade.[6]

Foi estabelecida pelo Sistema internacional de designação de ligas a divisão em série das ligas de Al de acordo com a sua composição, iniciando por AA as ligas a base de alumínio. A Associação de Alumínio designou um sistema numérico de quatro dígitos. O primeiro dígito indica o grupo dos elementos majoritários da liga, determinando sua característica. Os elementos contidos na liga são: cobre, silício, magnésio, zinco e manganês. O segundo dígito está relacionado com as modificações que foram feitas à liga, onde a original tem este dígito igual a zero e as ligas que sofrem modificações são numeradas de 1-9. Os dois últimos dígitos na série estão relacionados com a pureza da liga, sendo os dígitos relacionados às casas decimais de uma pureza de 99,XX%. Por exemplo, a liga 1145 tem uma pureza de 99,45%, enquanto a liga 1200 tem uma pureza 99%. Para as outras ligas estes dígitos tem pouco significado e servem apenas para identificar as ligas de alumínio na série em relação ao seu uso e aplicabilidade. A adição de elementos secundários (zircônio, prata, bismuto, boro e vanádio) podem conferir melhoria das propriedades à liga básica como: resistência à corrosão e moldabilidade. Outros elementos como ferro, sódio e antimônio são considerados impurezas, os quais alteram as propriedades da liga como, por exemplo, diminuição da resistência à corrosão. [2]

A Tabela 1 mostra a série dos elementos que compõem a liga e o seu efeito sobre a mesma. [2]

Tabela 1 – Designação da série e efeitos dos elementos presentes na liga. [2]

ELEMENTOS	SÉRIE	EFEITO DOS ELEMENTOS NA LIGA
Al	1xxx	Aumento resistência a corrosão; Baixa resistência mecânica; Melhora usinabilidade.
Cu	2xxx	Aumento da resistência mecânica; Diminuição da resistência a corrosão; Aumento da ductibilidade e soldagem dificultada
Mn	3xxx	Aumento da resistência mecânica Boa resistência a corrosão
Si	4xxx	Redução do ponto de fusão e do coeficiente de expansão Diminui a usinabilidade e melhora a soldabilidade
Mg	5xxx	Aumento da resistência mecânica Melhora da resistência à corrosão em meio salino Soldagem facilitada
Si e Mg	6xxx	Melhora propriedades mecânicas Aumenta resistência a corrosão
Mg e Zn	7xxx	Aumento da resistência mecânica Aumento da ductibilidade
Fe e Si	8xxx	Melhores propriedades mecânicas

A liga em estudo é da série 6xxx, e tem aplicação na indústria aeronáutica, automotiva e na construção civil. [7] A ampla utilização desta série ocorre devido a sua facilidade de alterar suas propriedades mecânicas com os tratamentos térmicos, melhorando sua resistência mecânica e moldabilidade. [2]

Dependendo do tratamento térmico utilizado, esta liga ela recebe a designação da letra T seguida por um dígito que varia de 1-10 (Tabela 2). De acordo com as normas ABNT/NBR-6835 (1981), a liga em estudo é designada AA6063T5.

Tabela 2 – Especificação dos tipos de tratamento térmicos (ABNT/NBR-6835).

DESIGNAÇÃO	TIPO DE TRATAMENTO
T1	Conformação em temperatura elevada; Resfriamento; Envelhecimento natural; Produtos não trabalhados a frio após o resfriamento.
T2	Conformação em temperatura elevada; Resfriamento; Envelhecimento natural; Produtos trabalhados a frio após o resfriamento.
T3	Solubilizado; Envelhecimento naturalmente; Produtos trabalhados a frio após solubilização.
T4	Solubilizado; Envelhecimento natural; Produtos não trabalhados a frio após solubilização.
T5	Conformação em temperatura elevada; Resfriamento; Envelhecimento artificial.
T6	Solubilizado. Envelhecido artificialmente; Produtos não trabalhados a frio após solubilização.
T7	Solubilizado.
T8	Solubilizado; Envelhecido artificialmente; Produtos trabalhados a frio após solubilização.
T9	Solubilizado; Envelhecido artificialmente; Produtos trabalhados a frio.
T10	Conformação em temperatura elevada; Resfriamento; Envelhecimento artificial.

2.2 Tratamentos de Superfícies

Os tratamentos das ligas de alumínio têm como finalidades: retirar marcas de laminação, riscos e camadas de óxidos, facilitar a aderência de revestimentos e melhorar o acabamento das peças. Este tipo de tratamento depende do controle de vários parâmetros físico-químicos intrinsecamente ligados: temperatura, tempo de imersão, concentração dos reagentes, composição da liga e processo térmico o qual a liga é submetida. As indústrias possuem o interesse em melhorar a aparência do metal e, ao mesmo tempo, adequarem-se aos conceitos de redução de consumo dos recursos naturais, para que haja desenvolvimento de forma sustentável.[8]

Os processos de preparação de superfícies das ligas de alumínio são classificados industrialmente em mecânicos, eletrolíticos e químicos. [1, 2, 7, 8]

No processo mecânico há algumas restrições como em peças de geometrias irregulares e aplicação em seu interior, e, de incrustações de partículas. Além disto, ocasionam problemas de segurança e saúde para o operador e necessitando de equipamentos de proteção. Isto ocorre devido à produção de um resíduo em pó na superfície do alumínio e suas ligas. Esse resíduo é causado pelo efeito abrasivo e atrito sob a superfície do metal. [1,2]

O processo eletrolítico é uma anodização da peça em soluções ácidas concentradas ou misturas de ácidos. Esse processo pode causar uma dissolução seletiva, onde o metal menos nobre da liga se dissolve preferencialmente em relação aos outros componentes mais nobres. [4] Esse processo consiste no crescimento de uma camada de óxido de estrutura diferente da camada de óxido natural do alumínio, a qual é produzida através da aplicação de um potencial ou corrente anódica na liga de alumínio imersa em um eletrólito. [4] A espessura desta camada varia cerca de 100 µm. Ou seja, é 10^3 a 10^4 vezes mais espessa do que a camada de óxido natural das ligas de alumínio, que tem espessura na ordem de 5 a 10 nanômetros. [2]

A Tabela 3 mostra a lista dos principais tratamentos químicos aplicados industrialmente nas ligas de alumínio. [9]

Tabela 3 - Resumo dos principais tratamentos químicos aplicados nas ligas de alumínio. [9]

TRATAMENTO	FONTE DE CONSULTA
Anodização com ácido sulfúrico e fosfórico	[10]
Tratamento com pasta ácida	[11, 12]
Anodização com tartarato de amônio	[13]
Anodização com ácido bórico	[14]
Anodização de ácido crômico	[15, 16] [14] [17] [18-29]
Anodização com ácido oxálico	[21]
Anodização com ácido fosfórico	[13, 15, 16] [14] [19, 21, 30, 31] [20, 21] [22, 32] [33] [23-25, 29, 34]
Tratamento a base de hidróxido de sódio	[35]

Os tratamentos químicos podem ser controlados por dois processos baseados na velocidade de dissolução:

- Controle por difusão e a formação de um filme sólido o qual é responsável pela inibição do ataque;
- A lenta velocidade de dissolução, onde o brilho da superfície em escala micrométrica é obtido pela formação do filme de óxido e sua dissolução periódica.

Na literatura [9] é reportado vários tratamentos de superfícies de liga de alumínio utilizando soluções ácidas ou alcalinas. Porém, estes estudos não fornecem informações conclusivas, pois, os procedimentos estão protegidos por patentes. São exemplos desses banhos: o *Alupol*, o ácido fosfórico-nítrico e o *Alupol I* que consiste em um banho alcalino.

O *Alupol* consiste em solução fumegante de ácido fosfórico e ácido sulfúrico sob agitação. O ataque não produz óxidos na superfície, mas produz uma textura grosseira. O tratamento químico produz um filme branco de fosfato de alumínio que pode ser removido com uma solução de ácido crômico (30 g L⁻¹) e ácido fosfórico (30 g L⁻¹) ou ácido sulfúrico (30 g L⁻¹) a uma temperatura de 60 °C a 80 °C. A taxa de dissolução do metal é baixa. [36] Outra opção para dissolução do filme branco de fosfato de alumínio é o banho de ácido fosfórico-nítrico utiliza-se também cobre e ácido acético. O ácido nítrico promove um acabamento mais uniforme e aumenta a passivação da superfície do metal. Este processo é utilizado após o acabamento mecânico, sendo mais apropriado para alumínio comercial e ligas de alumínio contendo magnésio e manganês. O cobre é adicionado a essa solução para aumentar a refletância da superfície. O ácido acético adicionado ao banho fosfórico-nítrico aumenta a velocidade do ataque da solução, pois remove cerca de 5 a 25 μm min⁻¹ da espessura do metal. Porém, a vida útil dessas soluções é mais curta devido às perdas com a volatilização do ácido acético. [36]

Foi proposto grande número de banhos alcalinos para ataque e polimento químico da superfície do alumínio e suas ligas; porém, esses banhos são pouco utilizados na indústria, pois o ataque é muito intenso e não atinge as mesmas características que os banhos ácidos. Um desses banhos é o *Alupol I*, onde sua composição contém hidróxido de sódio, nitrato de sódio e pequenas quantidades de fosfato de sódio. [36] Existem outros banhos alcalinos que utilizam metais como Ni, Cu, Zn, Sb, sais de fosfato, sulfato, nitratos em sua composição. [4]

São vantagens do polimento eletrolítico e químico, em relação ao polimento mecânico:

- Os processos de anodização e eletrodeposição são realizados na mesma linha de produção, reduzindo consideravelmente os custos.[36]

- O polimento e a refletância da superfície da liga são superiores aos obtidos no processo mecânico. [36]

Contudo, o polimento químico tem vantagem em relação ao polimento eletrolítico, pois não requer fonte de corrente de custo elevado. [1] Os principais custos no polimento eletrolítico e químico são decorrentes do consumo de reagentes, que é diretamente proporcional à quantidade de metal dissolvido. Todavia, no polimento mecânico é possível selecionar apenas a região de interesse da peça, enquanto nos polimentos químico ou eletrolítico geralmente toda a peça é atacada. Por este motivo, os polimentos químico ou eletrolítico se tornam mais vantajosos quando se tratam de peças com maiores detalhes como concavidades, partes internas e externas, os quais devem ser polidas. [37]

Os banhos propostos nesse trabalho apresenta uma intensidade de ataque moderada tornando-os industrialmente viáveis. É possível obter o aspecto de anodizado fosco utilizando NaOH, NaCl, Na₂SO₄, HNO₃ e nanopartículas de SiO₂. Outro aspecto positivo do tratamento proposto é a ausência de metais pesados em sua composição, sendo adequado aos preceitos de conservação do meio ambiente.

2.3 Componentes do Banho

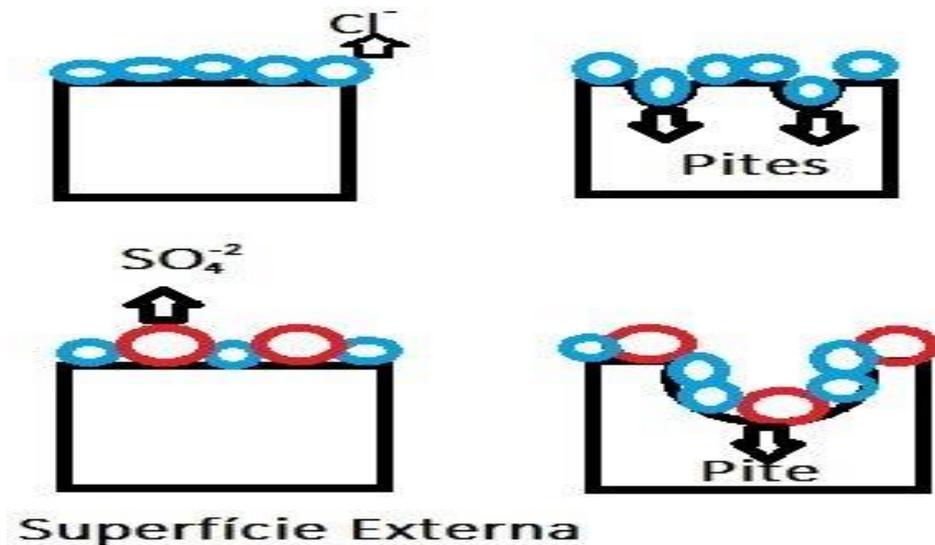
Industrialmente a utilização de meio alcalino no ataque das ligas de alumínio é bastante complexo e a reação ocorre rapidamente. De acordo com a Equação 1, esta reação se inicia com a dissolução do filme passivo seguida pela transferência de carga na superfície do eletrodo e formação de produtos de corrosão. A equação 1 e 2 indica a reação catódica causada pela redução da água gerando hidrogênio:



Pesquisadores observaram que a adição de íons sulfato em soluções contendo íons cloreto causa uma inibição da corrosão do alumínio e suas ligas. [38, 39] Devido a esta adição, um aumento na resistência à ruptura do filme de óxido pode ser observado, uma vez que ocorre a substituição parcial dos íons Cl⁻ no filme de óxido por um ânion menos agressivo (SO₄)²⁻. Pode-se observar na Figura 1 o efeito dos ânions sulfato na presença ou ausência de íons cloreto na superfície de alumínio: [39]

- Nucleação de pites na superfície externa: A formação de pites na superfície ocorre devido ao acúmulo de íons cloreto em um determinado local. Os ânions sulfato competem com esses íons cloretos nessa superfície tornando a formação de pites mais lenta e em menor quantidade.

Figura 1 - Representação esquemática do efeito do ânion sulfato e cloreto na superfície externa da liga de alumínio.



A forma de corrosão comumente encontrada em ligas de alumínio é a corrosão por pite a qual ocorre em quatro estágios distintos em soluções de íons cloreto: [40]

- Processo no filme passivo na interface do filme passivo/eletrólito;
- Processo no interior do filme passivo o qual não possui alterações microscópicas no filme;
- Formação de pite metaestáveis que ao se iniciar, crescem antes de atingir o potencial crítico de pite e em seguida ocorre a repassivação;
- Crescimento de pite estáveis acima do potencial crítico de pite. [41]

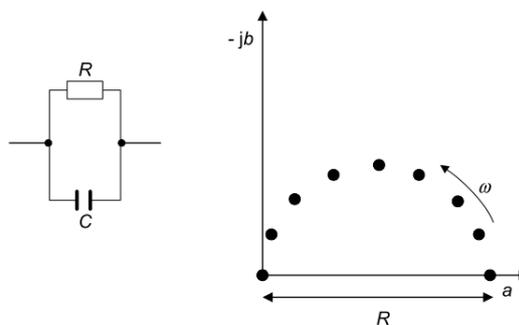
Os dois primeiros estágios não são comumente discutidos. Provavelmente estão relacionados com a quebra do filme passivo resultante da interação dos íons cloretos com o óxido. As características estruturais do filme de óxido dependem da composição do material, dos microdefeitos (vacâncias e lacunas), dos macrodefeitos (partículas de fases secundárias com vários tamanhos e formas), da estrutura cristalina, da composição do eletrólito, do potencial e da temperatura.

2.4 Técnicas Empregadas

2.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica com ascendente destaque devido a sua capacidade de medir interações moleculares interfaciais, eficiência de revestimentos e mecanismos de deposição na eletrodeposição. [42]. A aplicação da técnica consiste em aplicação de um potencial através de uma célula eletroquímica, onde uma corrente é obrigada a fluir através da célula, com um valor determinado pelos mecanismos da reação. A reação é a formação de novas espécies químicas como resultado do movimento de íons através do eletrólito. Os movimentos iônicos são causados pela diferença de potencial aplicada, e constituem um fluxo de corrente elétrica. [43] Se o potencial aplicado é senoidal ($\Delta E \sin \omega t$) então a corrente subsequente também será senoidal, com um valor $\Delta i \sin (\omega t + \phi)$. Harmônicos desta corrente ($2\omega, 3\omega, \dots$) também irá fluir. [43] A relação entre o potencial aplicado e o fluxo de corrente é conhecida como a impedância, que é análoga à relação resistência-corrente potencial de um circuito de corrente contínua. [43] A impedância (Z) tem uma grandeza ($\Delta E / \Delta i$) e fase (ϕ) e é, assim, um vetor quantificado. Agora se um potencial senoidal é aplicado através de uma resistência pura de grandeza R , então a magnitude da impedância $Z = R$ e a fase $\phi = 0$ para todas as frequências. Isso é mostrado em um gráfico dos componentes reais (a) e imaginária (jb) como um ponto sobre o eixo real (Figura 2). Observa-se que esta excitação causa o mínimo de perturbação no sistema, não ocorrendo o deslocamento excessivo do sistema em seu estado de equilíbrio ou estado estacionário. [4, 42, 43, 44]

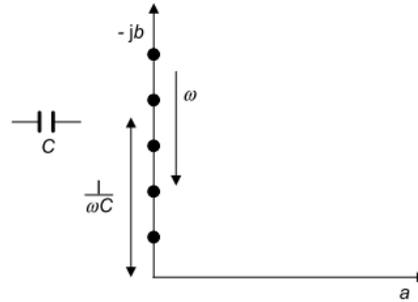
Figura 2 - Gráfico de espectro de impedância eletroquímica – Resistência. [43]



Se a senóide é aplicada através de uma capacitância pura, a impedância é agora dependente da frequência, de acordo com a relação $Z = 1 / \omega C$ e o ângulo de fase é de 90° . A

medida que a frequência aumenta a magnitude da diminuição da impedância, conforme mostrado no gráfico (Figura 3). [43]

Figura 3 - Gráfico de espectro de impedância eletroquímica – Capacitância.[43]



O resultado de combinar estes dois componentes do circuito de base, em série ou em paralelo, pode ser facilmente deduzido, com dois exemplos simples ser mostrado na Figura 4, para uma resistência em série e capacitância e uma resistência em paralelo e de capacitância. [43]

Figura 4 - Gráfico de espectro de impedância eletroquímica – Resistências e capacitores em série. [43]

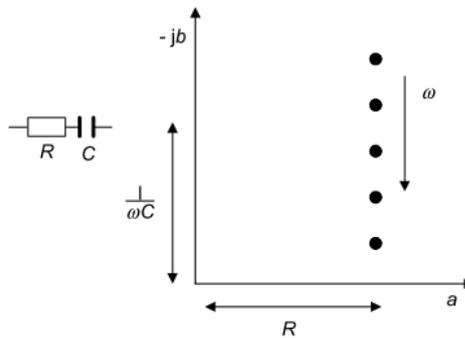
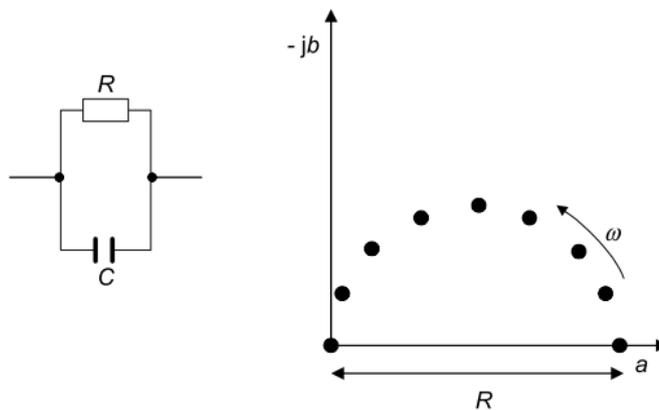


Figura 5 - Gráfico de espectro de impedância eletroquímica – Resistências e capacitores em série. [43]



A representação gráfica de impedância eletroquímica é demonstrada pelos gráficos de Bode ângulo de fase ($-\phi$ vs $\log f$), Bode $|Z|$ ($\log|Z|$ vs $\log f$) e diagrama de Nyquist ($-Z_{\text{imaginário}}$ vs Z_{real}). Os dados de EIE podem ser ajustados em um modelo de circuito elétrico equivalente

o qual possui elementos elétricos comuns como resistores, capacitores e indutores. Para validar os dados experimentais o circuito equivalente deve ter a base física do sistema. [45]

Um problema comumente enfrentado em toda análise de impedância envolve a validação dos dados experimentais de maneira que eles possam ser interpretados em termos de modelos lineares baseados em análogos elétricos. É descrito na literatura que para solucionar este problema pode ser usando as transformações de Kramers-Kronig (K-K). As transformadas K-K são artifícios puramente matemáticos que não reflete nenhuma característica física particular do sistema. Ele define cada perturbação caracteriza uma única resposta correspondente. Portanto, se um sistema eletroquímico pode ser representado por um análogo elétrico ele deve ser transformável via K-K.[46]

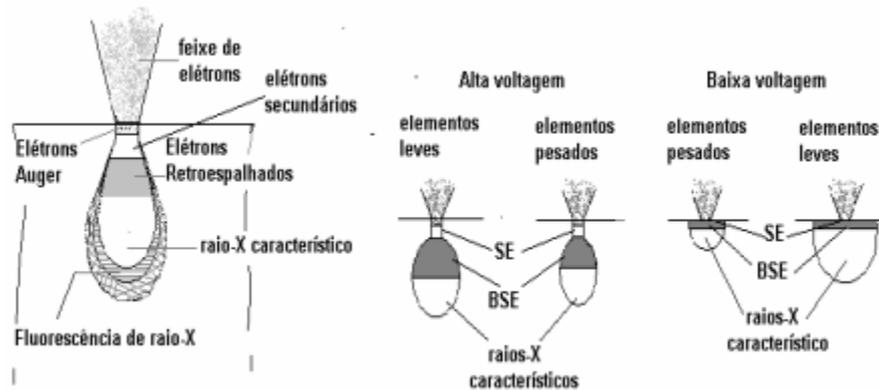
2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento que pode fornecer informações sobre a morfologia em alta resolução de maneira rápida e versátil. [47, 48]

O equipamento utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de lentes eletromagnéticas com um diâmetro do feixe eletrônico (spot) menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de imagem. [47]

Para serem detectadas, as partículas ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra, devem retornar à superfície da amostra e atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção (resolução espacial) depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia em relação aos elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de maior energia, ao contrário do detector de elétrons secundários, o qual irá operar na faixa de menor energia. [47] A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, porém os sinais os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados, como demonstrado na Figura 6.[47]

Figura 6 – Volume de interação a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados. [47]



2.4.3 Espectrômetro por Dispersão de Raios-X

A análise por Espectrômetro por dispersão de raios-X é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois, permite identificar a composição das amostras mesmo que qualitativamente em pontos específicos da imagem. [49] Porém, deve-se atentar para as condições da superfície da amostra. Principalmente, quando se deseja descobrir a composição mais aproximada de precipitados em matriz metálica ou de impurezas em semicondutores. [47]

A técnica de Espectrometria por dispersão de raios-X considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) como se pode observar na Equação 6, sendo “ h ” a constante de Planck.

$$E = h\nu \quad (\text{Equação 6})$$

Fótons com energias correspondentes ao espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente e o processo de medida é rápido permitindo analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. Vale ressaltar que o detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. [47] Os raios-X característicos em microscopia eletrônica podem ser utilizados também para a formação de imagens, tendo uma aplicação no mapeamento por elementos. [47]

2.4.4 Dureza pelo método de Vickers

O método de dureza de Vickers relaciona a carga aplicada com a área superficial de impressão. O marcador é uma pirâmide de diamante de base quadrada e a diagonal d é medida através de um microscópio. Para garantir a precisão desta medida é necessário que utilize um pequeno entalhador e com auxílio de técnicas muito mais precisas, tanto para o entalhe como

para sua medida.[50] O teste da pirâmide de Vickers utiliza como entalhador uma pirâmide de diamante de base quadrada, com ângulo entre as faces $\theta = 136^\circ$, como mostrado na Figura 7. A medida da diagonal D da base da pirâmide entalhada no material, junto com o valor da carga aplicada P e do seno da metade do ângulo entre as faces, substituídos na relação abaixo, fornecem um número que corresponde à dureza Vickers (HV).[51]

$$HV = \frac{P}{A} \quad A = 2aS \quad A = \frac{D^2}{2 \operatorname{sen} 68^\circ} \quad HV = \frac{2 P \operatorname{sen} \frac{\theta}{2}}{D^2}$$

$$D^2 = 2a^2 \rightarrow a = \frac{D}{\sqrt{2}} \quad S = \frac{a/2}{\operatorname{sen} 68^\circ} \quad \text{ou} \quad HV = 1,854 \frac{P}{D^2}$$

Onde: P = Carga aplicada (gf)

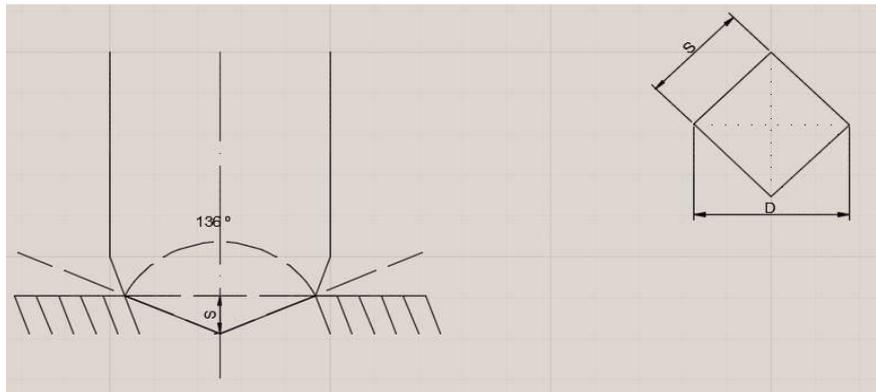
A = Área da pirâmide de base quadrada (mm^2)

D = Comprimento da diagonal da base da pirâmide entalhada (μm)

a = Lado da base da pirâmide

S = Altura da pirâmide

Figura 7 - Esquema representativo de aplicação do método Vickers.



3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Realizar o polimento químico alcalino, visando à obtenção de uma aparência de anodizado fosco e aumentar a resistência contra corrosão.

3.2 Objetivos Específicos

Verificar a influência do NaOH, NaCl, Na₂SO₄ e HNO₃ em um polimento químico de uma liga de alumínio.

Otimizar o melhor polimento químico utilizando NaOH, NaCl, Na₂SO₄ e HNO₃.

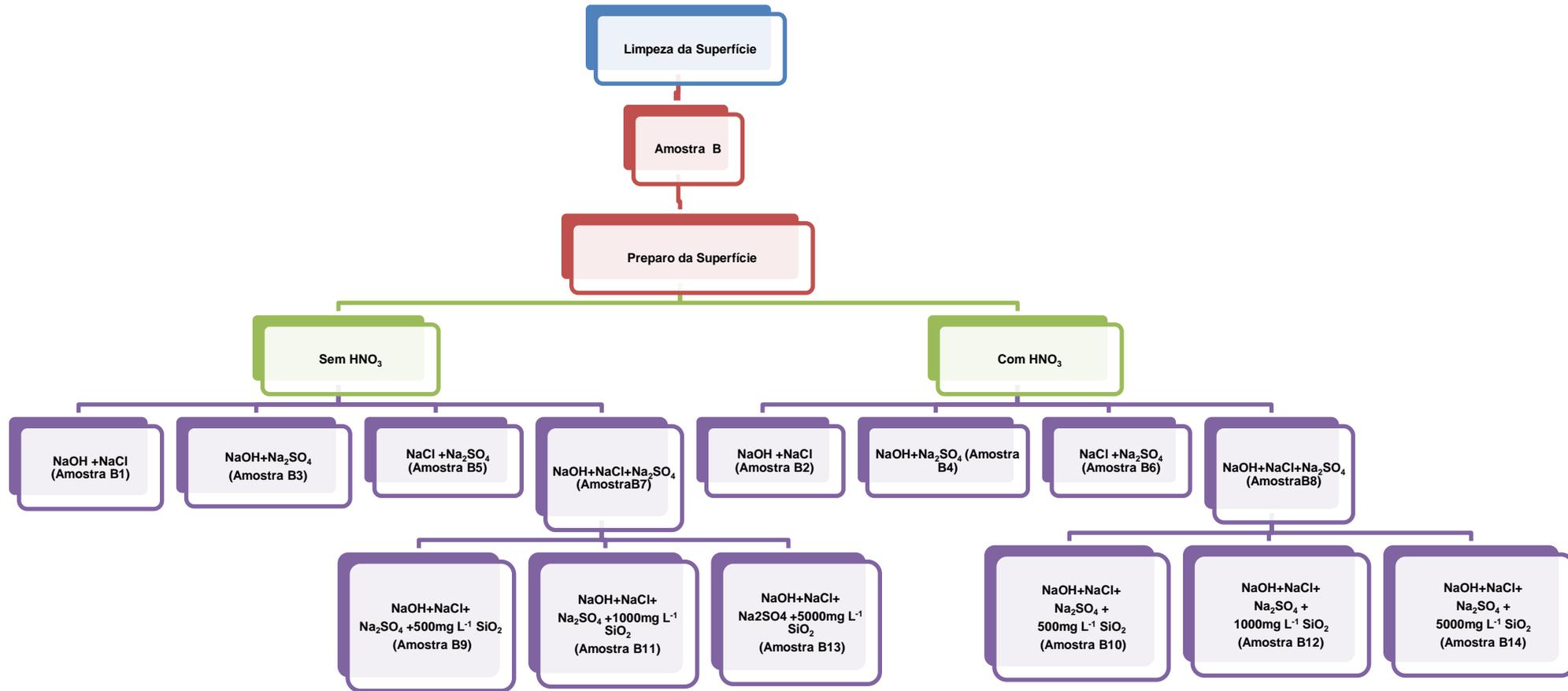
Verificar a influência das nanopartículas de sílica no melhor polimento químico alcalino.

Avaliar a resistência contra a corrosão das ligas de alumínio após todos os polimentos químicos.

4. METODOLOGIA

O presente trabalho foi dividido em duas partes, a primeira foi realizado o estudo do efeito de cada componente, NaOH, NaCl, Na₂SO₄ e HNO₃, no polimento químico e a obtenção de uma superfície com aspecto de anodizado fosco, sendo as melhores condições a precursora da segunda fase do estudo. A segunda fase do estudo foi a adição gradual de nanopartículas de SiO₂ (500, 1000 e 5000 mg L⁻¹) ao polimento químico no intuito de melhorar a aparência estética e o efeito barreira, segue abaixo (Figura 4) o esquema do estudo realizado durante este trabalho.

Figura 8 - Diagrama do preparo das amostras de alumínio



4.1 Limpeza da Superfície

A limpeza da superfície das ligas de alumínio foi realizada com água destilada e em seguida as amostras foram mergulhadas em um banho de isopropanol no ultrassom por 5 minutos.

4.2 Preparo da Superfície

A primeira parte do trabalho, para o estudo de cada componente durante o polimento químico constitui em 2 banhos. No primeiro foram feitas combinações dois a dois das seguintes soluções: NaOH (3 mol L⁻¹) / NaCl (1 mol L⁻¹) / Na₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), resultando assim em 3 soluções distintas. As amostras foram imersas por 1800 s a 25 °C, posteriormente as peças foram lavadas com água destilada e secas ao ar. Estas soluções forneceram as amostras B1, B3 e B5. No segundo banho, composto de uma solução de HNO₃ (3,2 mol L⁻¹), foi aplicado sobre outro grupo de amostras após o primeiro banho com tempo de imersão de 60s e posteriormente lavadas e secas ao ar sendo essas amostras chamadas de B2, B4 e B6.

Outra condição consistiu que o primeiro banho foi composto com a mistura dos 3 componentes (NaOH, NaCl e Na₂SO₄). A amostra obtida foi nomeada B7. Quando foi utilizada esta solução, seguido do segundo banho (solução de HNO₃ 3,2 mol L⁻¹), a amostra foi chamada de B8. Na Tabela 4 são apresentadas as condições de preparo das amostras e suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 4 - Tratamentos químicos efetuados nas ligas de alumínio.

	Sem HNO ₃	Com HNO ₃ (3,2 mol L ⁻¹)
NaOH (3 mol L ⁻¹) + NaCl (1 mol L ⁻¹)	B1	B2
NaOH (3 mol L ⁻¹) + Na ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹)	B3	B4
NaCl (1 mol L ⁻¹) + Na ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹)	B5	B6
NaOH (3 mol L ⁻¹) + NaCl (1 mol L ⁻¹) + Na ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹)	B7	B8

4.3 Adição de Nanopartículas de SiO₂

A segunda fase do estudo foi realizada a partir das melhores condições obtidas na primeira parte do trabalho (B7 e B8). Foram adicionadas ao polimento químico (B7), 500, 1000 ou 5000 mg L⁻¹ de nanopartículas de sílica, gerando as amostras B9, B11 e B13 respectivamente. Quando foram adicionadas ao polimento B8, as amostras foram denominadas B10, B12 e B14.

As condições e nomenclaturas das amostras são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Tratamentos químicos efetuados nas ligas de alumínio.

	Sem HNO ₃	Com HNO ₃ (3,2 mol L ⁻¹)
NaOH (3 mol L ⁻¹) + NaCl (1 mol L ⁻¹) + Na ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) + 500 mg L ⁻¹ de SiO ₂	B9	B10
NaOH (3 mol L ⁻¹) + NaCl (1 mol L ⁻¹) + Na ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) + 1000 mg L ⁻¹ de SiO ₂	B11	B12
NaOH (3 mol L ⁻¹) + NaCl (1 mol L ⁻¹) + Na ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) + 5000 mg L ⁻¹ de SiO ₂	B13	B14

4.4 Ensaios Eletroquímicos

Os estudos de EIE foram divididos em duas partes, a primeira foi o monitoramento dos polimentos químicos B a B8 por 1, 3, 6, 24 e 48 h de imersão. A segunda parte do trabalho foi o monitoramento após a adição de nanopartículas de SiO₂ ao polimento químico por 1, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 e 240 h de imersão.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando uma célula vertical com capacidade de 70 mL de eletrólito. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de Ag|AgCl|KCl_{3mol L⁻¹}, o qual foi colocado num compartimento de vidro cuja extremidade inferior possui a forma de capilar de Luggin perto do eletrodo de trabalho; como eletrodo auxiliar foi utilizado uma rede de platina; como amostra, um eletrodo de trabalho de 1 cm². A limpeza da célula e de seus eletrodos foi realizada com Extran®. O eletrólito utilizado foi 0,1 mol L⁻¹ de NaCl.

A avaliação da resistência à corrosão da liga de alumínio antes e após todos os tratamentos químicos foi realizada por meio de monitoramento do potencial em circuito aberto em função do tempo e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Primeiramente, foi monitorado o potencial em circuito aberto (E_{CA}) em função do tempo por 3600 s; após sua estabilização foi realizada a medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) no potencial de circuito aberto. Os diagramas de EIE foram obtidos aplicando 25 mV (rms) em relação ao E_{OC} , varrendo de 5×10^4 a 1×10^{-2} Hz com 10 pontos / década de frequência. A primeira parte do estudo foi realizada em um potenciostato-galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302N e a segunda parte do estudo utilizou um potenciostato IVIUM, modelo Vertex potenciostato / galvanostato.

4.5 Microscopia óptica (MO)

As imagens de microscopia óptica (MO) foram adquiridas utilizando um microscópio óptico Pantec controlado por um sistema de captura de imagens em um computador. As imagens foram adquiridas antes e após todos polimento químicos.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após o tratamento químico, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio após o tratamento químico B7, B8, B9, B10, B11, B12, B13 e B14. A obtenção das imagens de MEV foi realizada no microscópio eletrônico de varredura, Jeol, CEO – 1430, equipado com espectrômetro de dispersão de energia de raios-X e detector de difração de elétrons retroespalhados alocado no Instituto de Química de Araraquara.

4.7 Dureza pelo Método de Vickers

As medidas de dureza foram feitas no Instituto de Química de Araraquara. O equipamento utilizado foi um microdurímetro digital BUEHLER MICROMET 2003 após todos os tratamentos químicos, aplicando 500 gf (4,903325 N) no entalhador de diamante de base quadrada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

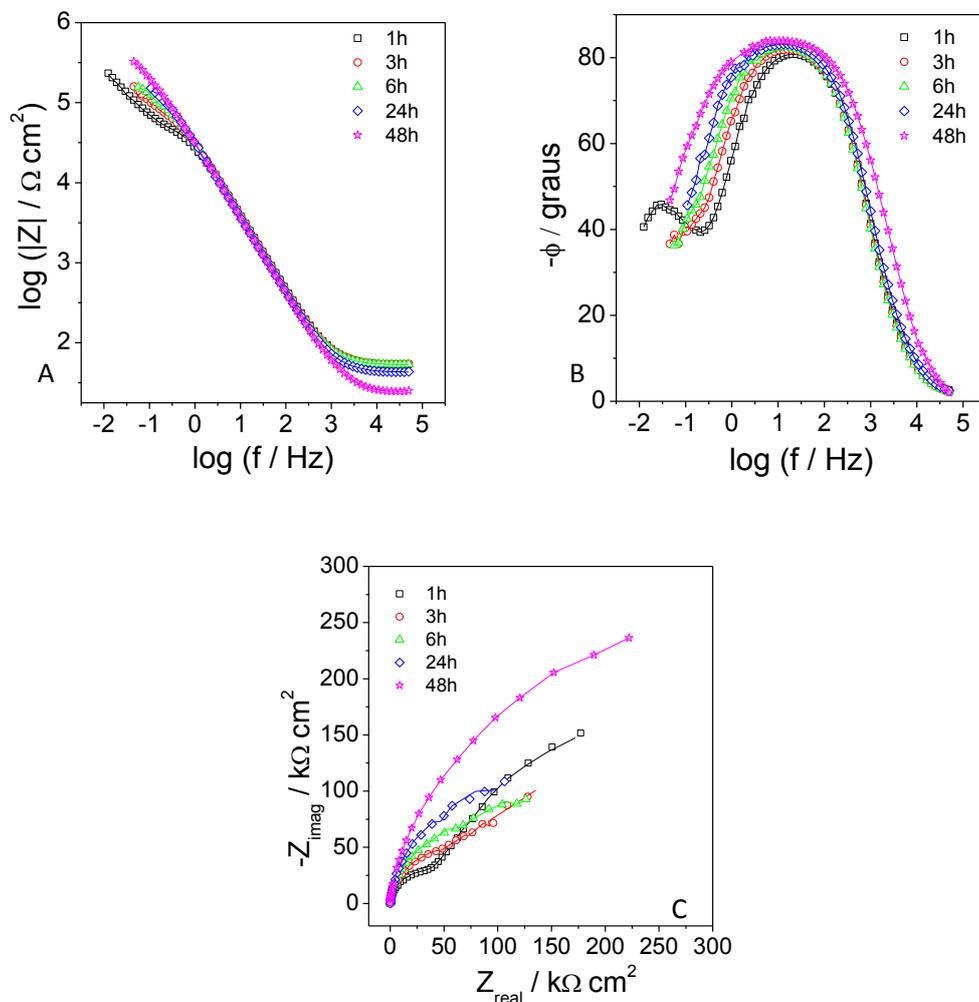
5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os valores de potencial de circuito aberto para todas as amostras antes e após os tratamentos químicos foram acompanhadas por 3600 s em contato com NaCl 0,1 mol L⁻¹, em seguida foram obtidos os diagramas de impedância eletroquímica. Os diagramas de EIE estão apresentados nas Figuras 9 a 25.

Os símbolos representam os resultados experimentais e as linhas representam os valores testados pelas transformadas de Kramers-Kronig (K-K). Os dados experimentais que divergiram dos valores obtidos pelo K-K foram retirados dos gráficos. Nos diagramas de Nyquist o primeiro arco capacitivo apresenta um arco completo e que chega perto do eixo x, portanto os valores analisados de Z_{real} foram à projeção de último ponto do eixo x, já o segundo arco capacitivo é um semicírculo os valores analisados foram o último ponto obtido na frequência descrita em cada amostra, à análise foi realizada deste modo por não ter sido realizado os ajustes de circuito equivalente de cada amostra.

No gráfico de Bode $\log|Z|$ em função da frequência (Figura 9A) para a amostra B observa-se 2 inclinações. Na primeira hora de imersão, a primeira inclinação vai até aproximadamente 1 Hz e a segunda até 0,1 Hz, indicando duas constantes de tempo. Com o aumento do tempo de imersão as constantes de tempo em alta e baixa frequência vão se modificando até resultar em uma única inclinação. No diagrama de Nyquist (Figura 9C) a primeira hora de imersão, observam-se 2 arcos capacitivos: o primeiro com arco capacitivo com diâmetro de aproximadamente 75 k Ω cm² de Z_{real} com projeção do último ponto no eixo x e o segundo é um semicírculo de $Z_{\text{real}} = 170$ k Ω cm² na frequência de 0,1 Hz. O primeiro arco capacitivo pode ser atribuído a camada passiva de óxido de alumínio e, ou, uma camada de óxido formada espontaneamente ao ar e a segundo arco capacitivo a reação de transferência de carga e/ou capacitância da dupla camada elétrica. Com o aumento do tempo de imersão os dois arcos capacitivos se sobrepõem. Esse comportamento pode ser atribuído a formação do óxido de alumínio na liga. [4]

Figura 9 - Diagrama de impedância da liga de alumínio sem tratamento químico: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, nas quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa o valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.



Nos diagramas de Bode $|Z|$ (Figuras 10A e 11A) foi observado os valores de $\log|Z|$ para a amostra B1 varia de 3,5 na 1h de imersão até 4,6 na 48h, e para amostra B2 varia de 4,6 na 1h a 4,7 na 48h de imersão. Observa-se duas constantes de tempo no diagrama de Bode $-\Phi$, Figura 10B e 11B, através dos picos do ângulo de fase, a primeira em média frequência e outra em baixa frequência. No diagrama de Nyquist, Figura 10C, observa-se o aumento do arco capacitivo com o aumento do tempo de imersão na amostra B1, com valores de Z_{real} de aproximadamente 30 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ em 48 horas, 30 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ em 24 horas e valores inferiores a 22 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ na frequência de 200 mHz. Nos diagramas de Bode $\log|Z|$ e Nyquist para a amostra B1 apresentou arcos capacitivos e módulo de impedância menores que o alumínio sem tratamento químico, isso pode ser atribuído à exposição da amostra em meio de NaOH, que remove a camada de óxido natural que possui alta resistência. [36] O aumento do módulo

de impedância e dos arcos capacitivos em relação ao tratamento B1 é devido ao banho de HNO_3 que aumenta a refletância do metal e retira partículas incrustadas na superfície, deixando um filme mais compacto. [36, 52]

No diagrama de Nyquist, Figura 11C, observa-se o arco capacitivo na primeira hora era de aproximadamente $45 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e na terceira hora chega a aproximadamente $54 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ nas demais horas seu valor é abaixo de $30 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ na frequência de 10 mHz . Esse comportamento pode ser atribuído à formação da camada de óxido nas primeiras horas de imersão, aumentando a área inerte da superfície do alumínio, porém com o aumento do tempo de imersão inicia-se o processo de corrosão, aumentando assim a área ativa e diminuindo a resistência. A primeira constante de tempo pode ser atribuída à camada de óxido de alumínio e a segunda ao processo de transferência de carga.

Figura 10 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B1: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, onde os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

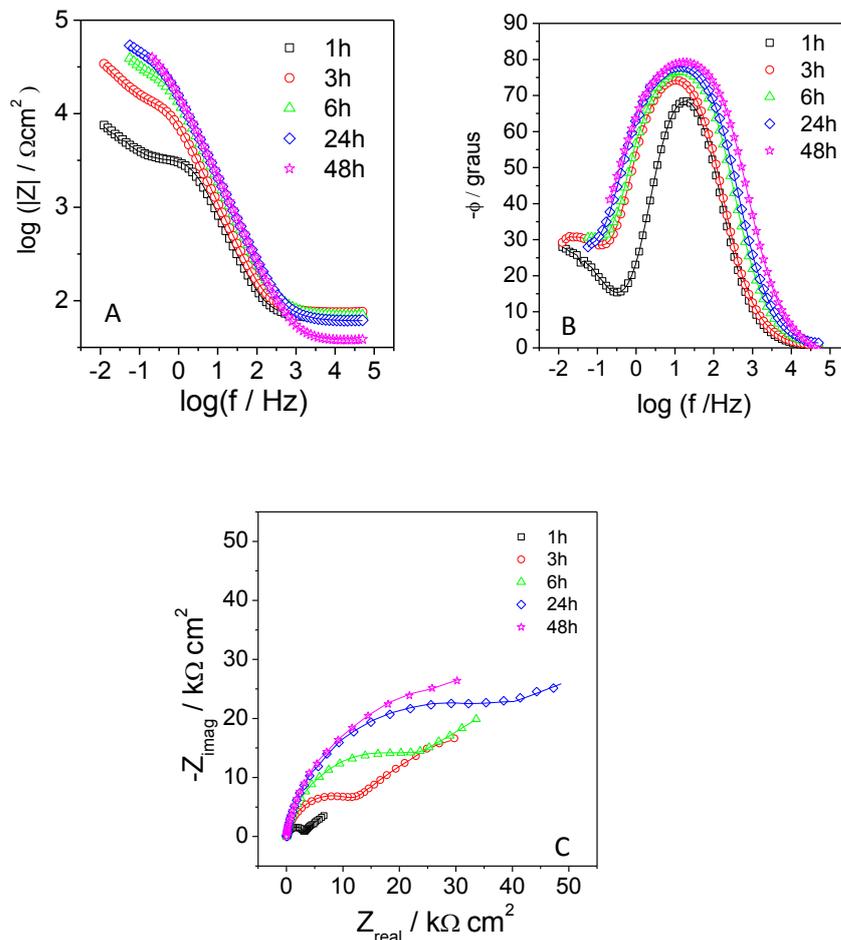
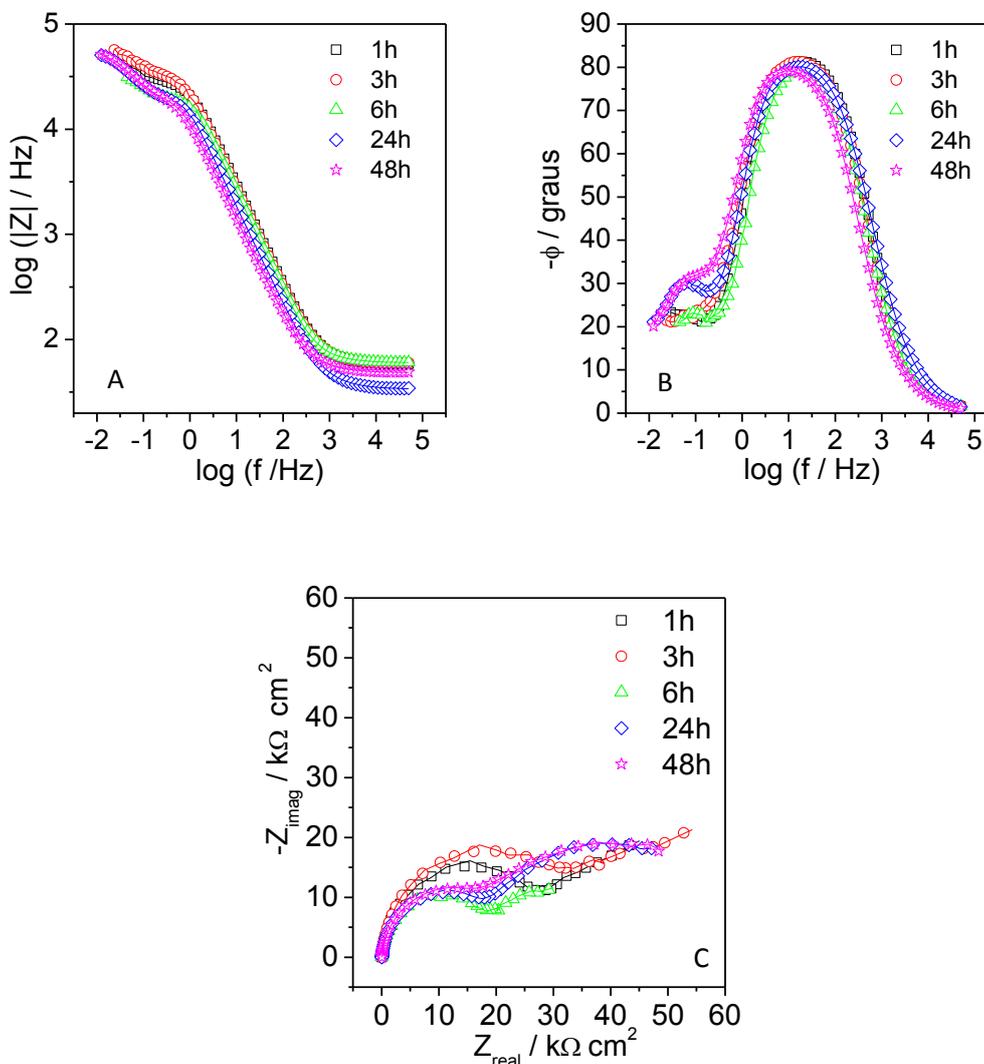


Figura 11 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B2: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist, em NaCl 0,1 mol L⁻¹, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.



Os diagramas de Bode $-\Phi$ (Figuras 12B e 13B) mostram a presença de duas constantes de tempo para as amostras B3 e B4, que apresentam a frequência de máximo em aproximadamente 13 Hz e 24 Hz, respectivamente. É observado outra constante de tempo menos proeminente em 0,1 Hz com valores próximos de 30 graus, o valor do ângulo da segunda constante é menor que 45 graus por possuir influência da primeira constante e não ter sido corrigida. O diagrama de Nyquist, Figura 12C, apresentou o maior arco capacitivo com valor de aproximadamente de 60 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ após as 24 horas. No gráfico de Nyquist e diagrama de Bode $\log |Z|$ a liga de alumínio com o tratamento B3 apresentou arcos capacitivo e módulo de impedâncias menores que o alumínio sem tratamento químico. Isso pode ser atribuído à exposição da amostra em meio de NaOH que retira o filme de óxido natural [36] e o Na_2SO_4 que repassa a superfície. [41] Para a amostra B4, o diagrama de Nyquist, Figura 13C, é analisado somente a primeira constante de tempo, pois na primeira hora só apresenta dois pontos para a segunda constante de tempo. Observa-se que na primeira hora de imersão o

valor de Z_{real} é de aproximadamente $44 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, $0,1 \text{ Hz}$, e na 48h o valor de $Z_{\text{real}} = 21 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, 24 Hz . Esse comportamento pode ser atribuído à exposição da amostra em Na_2SO_4 que controla a taxa de formação dos pites. [41] Os arcos capacitivos são menores que o tratamento B3 devido ao banho de HNO_3 que a liga é submetida, pois, o ácido retira partículas sobre a superfície que se comportam como uma barreira física. [36, 52]

Figura 12 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B3: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist obtidos em diferentes tempos em solução de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa o valor ajustado pela transformada de Kramers-Kronig.

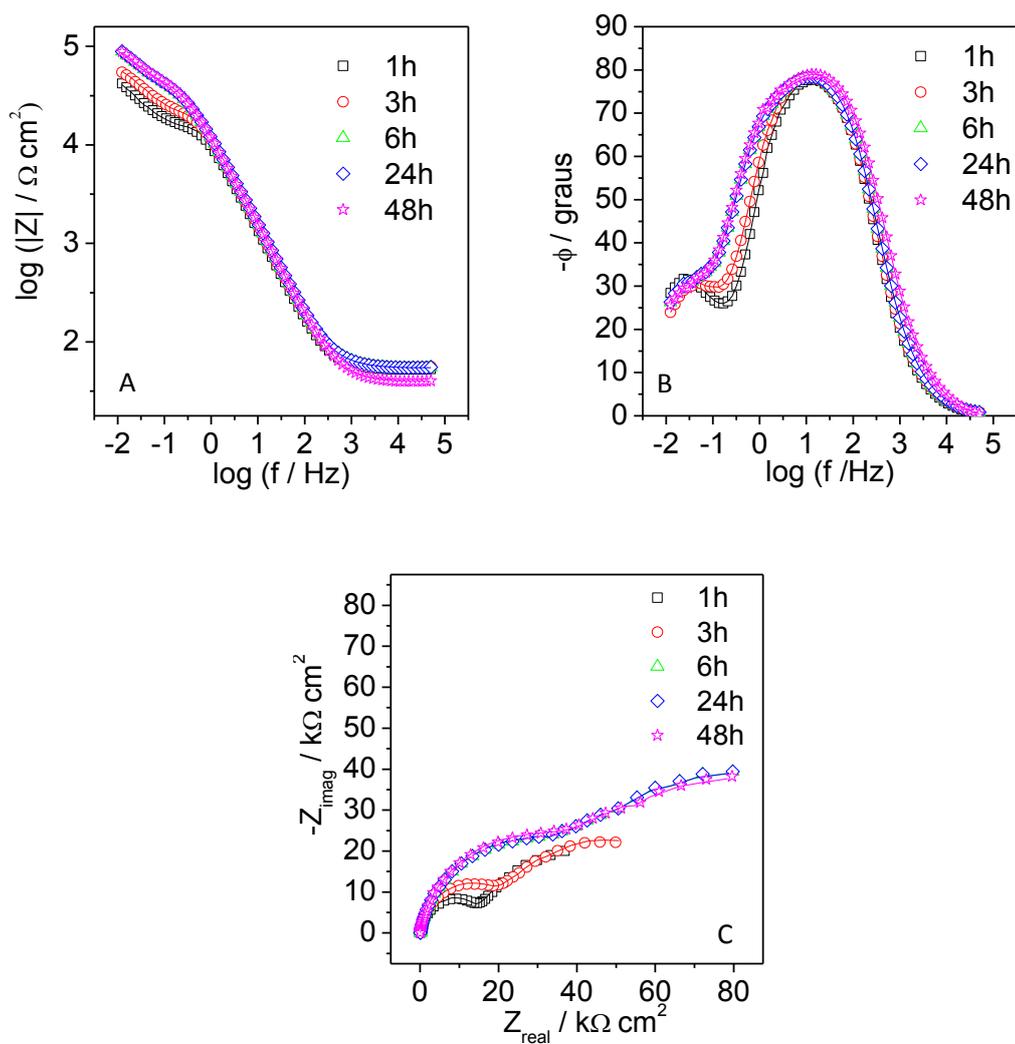
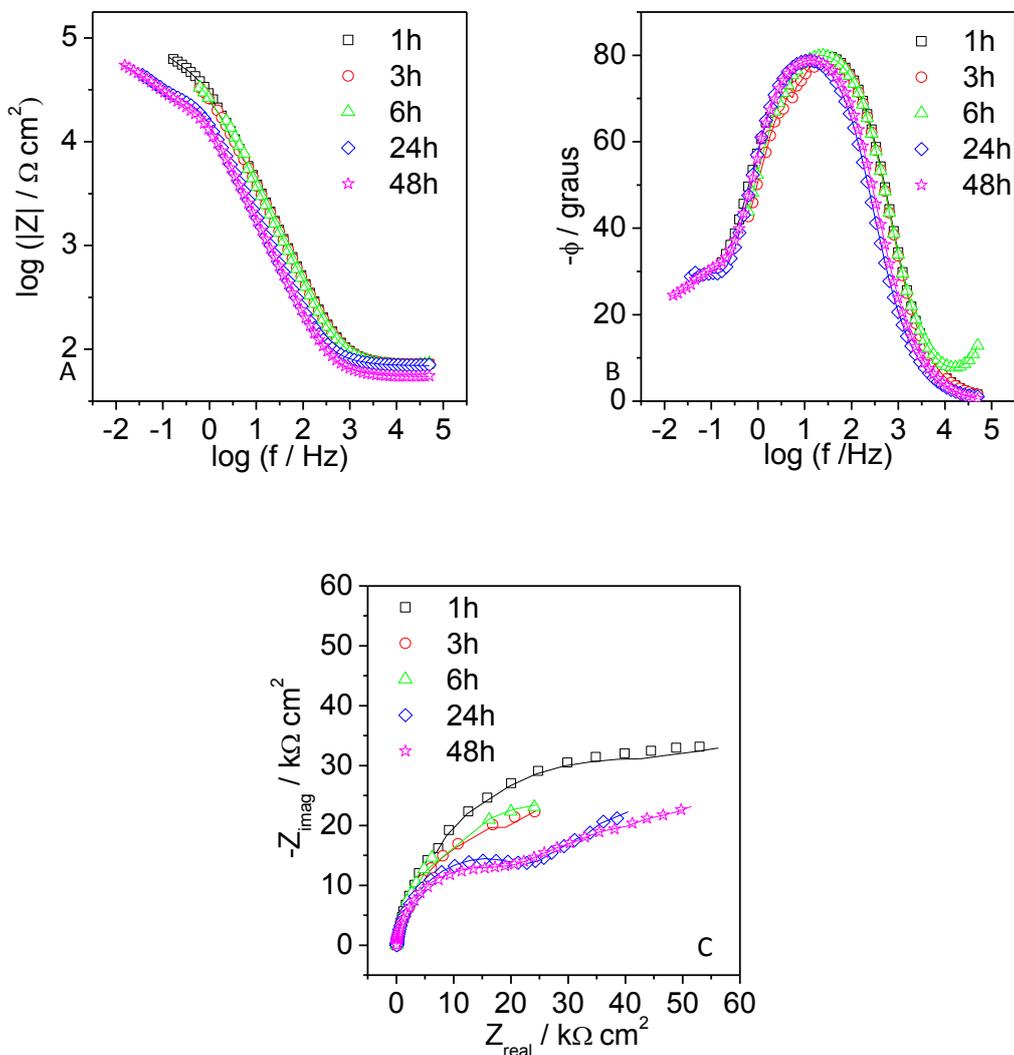


Figura 13 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B4: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist, em NaCl 0,1 mol L⁻¹, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.



No diagrama de Nyquist para a amostra B5, Figura 14C, observa-se os valores de Z_{real} de aproximadamente 105 k Ω cm² após 48 horas de imersão e 48 k Ω cm² em 3 horas de imersão, na frequência de 100 mHz, que pode ser atribuído a exposição da liga em NaCl e Na₂SO₄, ambos são responsáveis pela formação de pites expondo sempre uma área superficial nova. [36, 41] Para a amostra B6 observa-se o diagrama de Bode $\log|Z|$, Figura 15A, valores de 4,7 na primeira hora de imersão e 4,6 na 48h na frequência de 0,1 Hz. Observa-se no diagrama de Nyquist, Figura 15C, o primeiro arco capacitivo com diâmetro de aproximadamente 35 k Ω cm² na primeira hora de imersão, $Z_{\text{real}} = 42$ k Ω cm² na quadragésima oitava hora de imersão com projeção no último ponto do eixo x. A diminuição do arco capacitivo e do módulo de impedância em relação ao tratamento B5 pode ser atribuída ao banho de HNO₃, que retira as incrustações da superfície da liga e aumenta a refletância do metal. [36, 52]

Figura 14 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B5: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist, em NaCl 0,1 mol L⁻¹, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

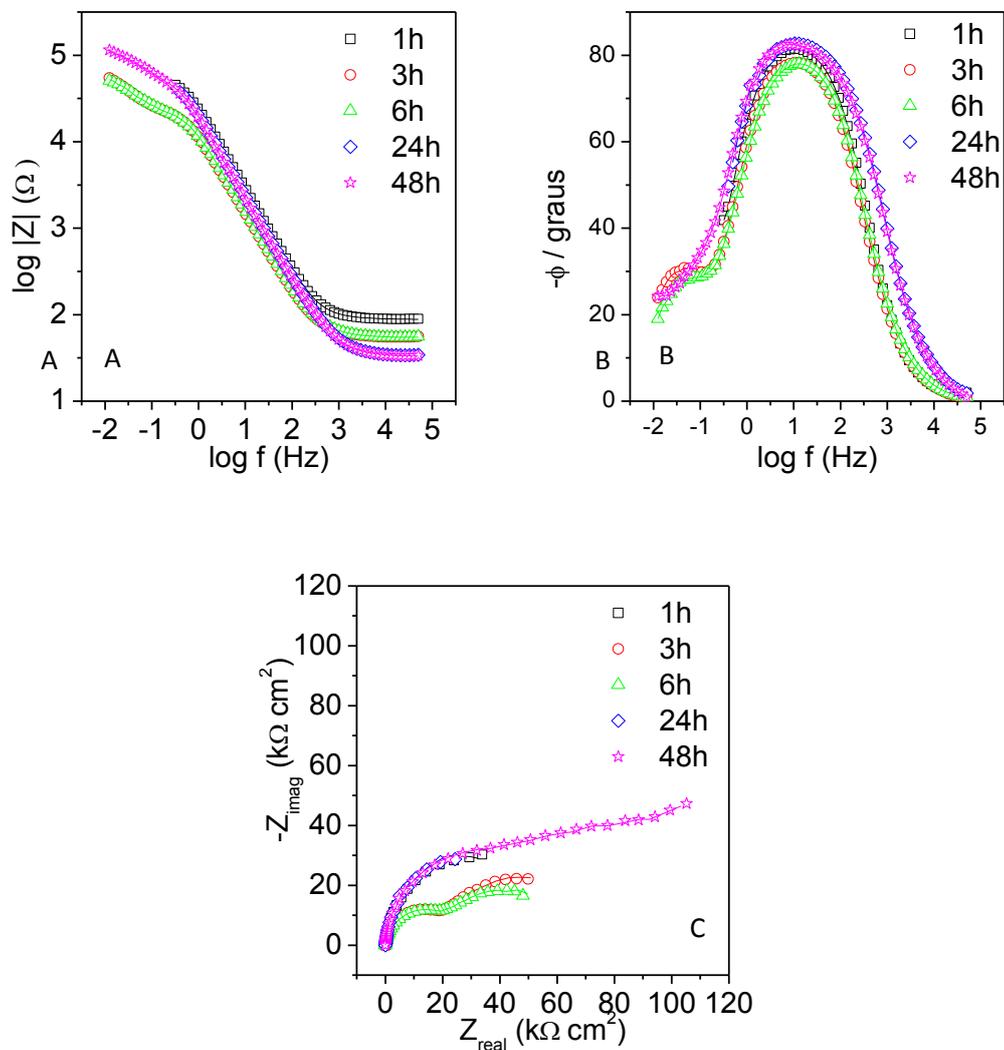
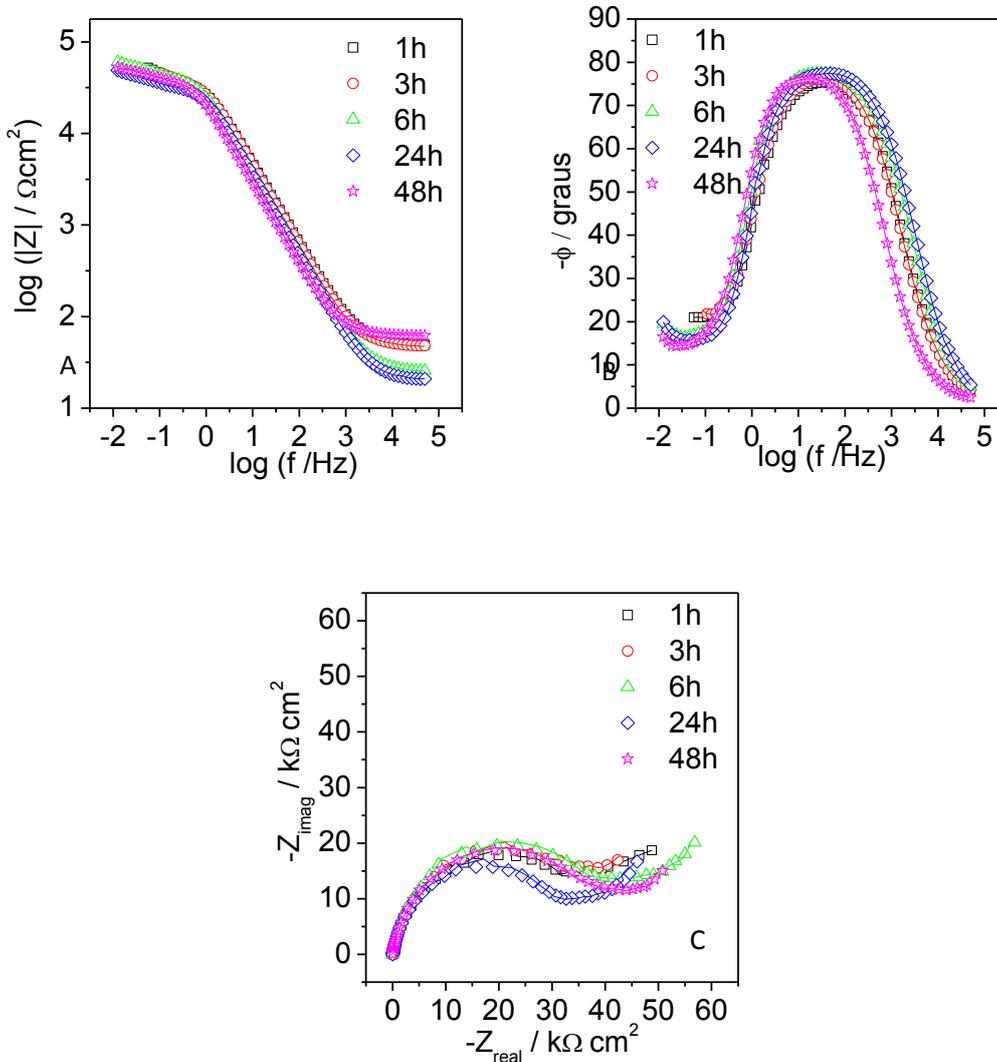


Figura 15 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B6: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.



Para as amostras que foram submetidas ao polimento químico completo, observa-se que a amostra B7 mostrou inconsistência em baixa frequência, por isso foi retirada uma grande quantidade de pontos. Nos diagramas de Bode $\log |Z|$ (Figuras 16A e 17A) foi observado valores de $\log |Z|$ variam de entre 4,2 e 4,4 para amostra B7 e 4,7 a 5,2 para amostra B8. Observando os diagramas de Nyquist, Figuras 16C e 17C, todos os arcos capacitivos da amostra B8 aumentaram os valores de Z_{real} em relação à amostra B7. Nos diagramas de Bode $\log |Z|$ e de Nyquist observou-se maior módulo que o alumínio sem nenhum tratamento. Isso pode ser atribuído à formação de uma camada de óxido que favorece o efeito barreira e a aparência do metal.

Figura 16 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B7: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist, em NaCl 0,1 mol L⁻¹, onde os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

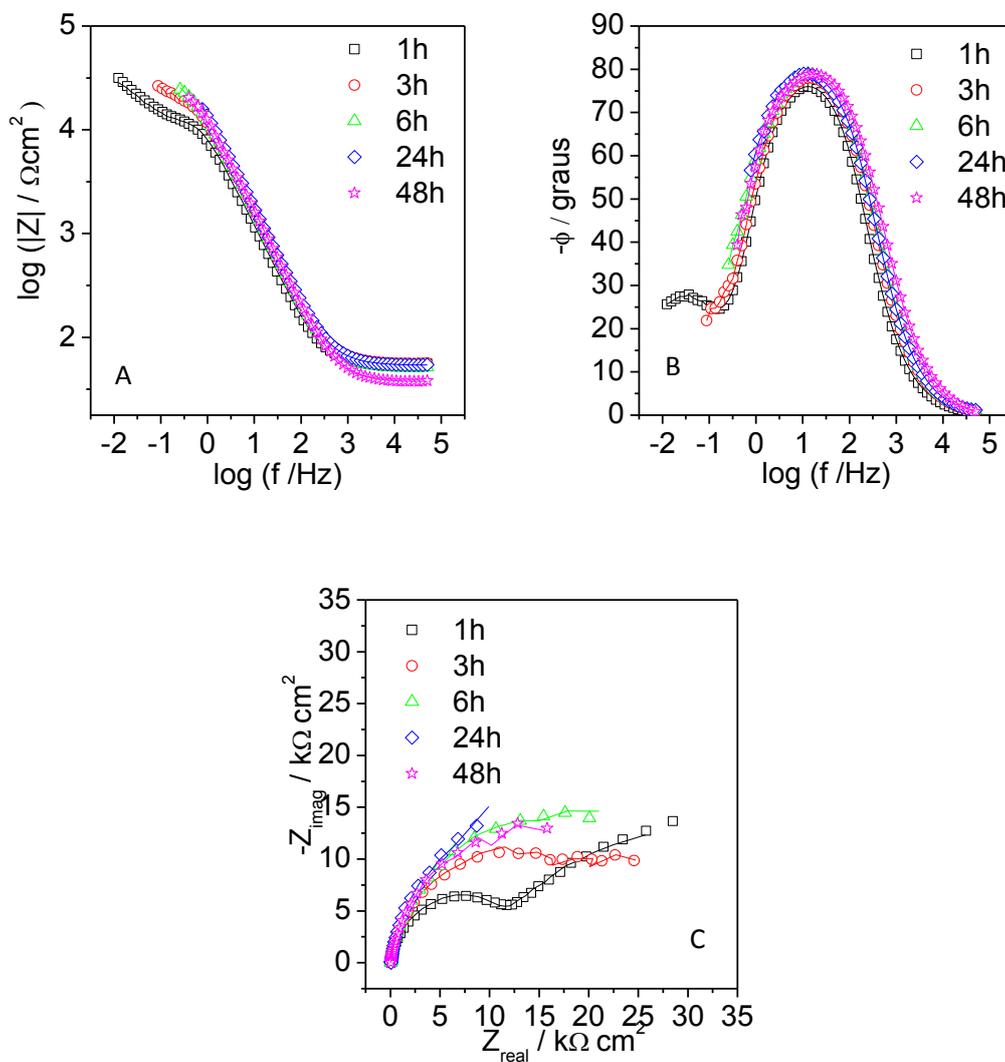
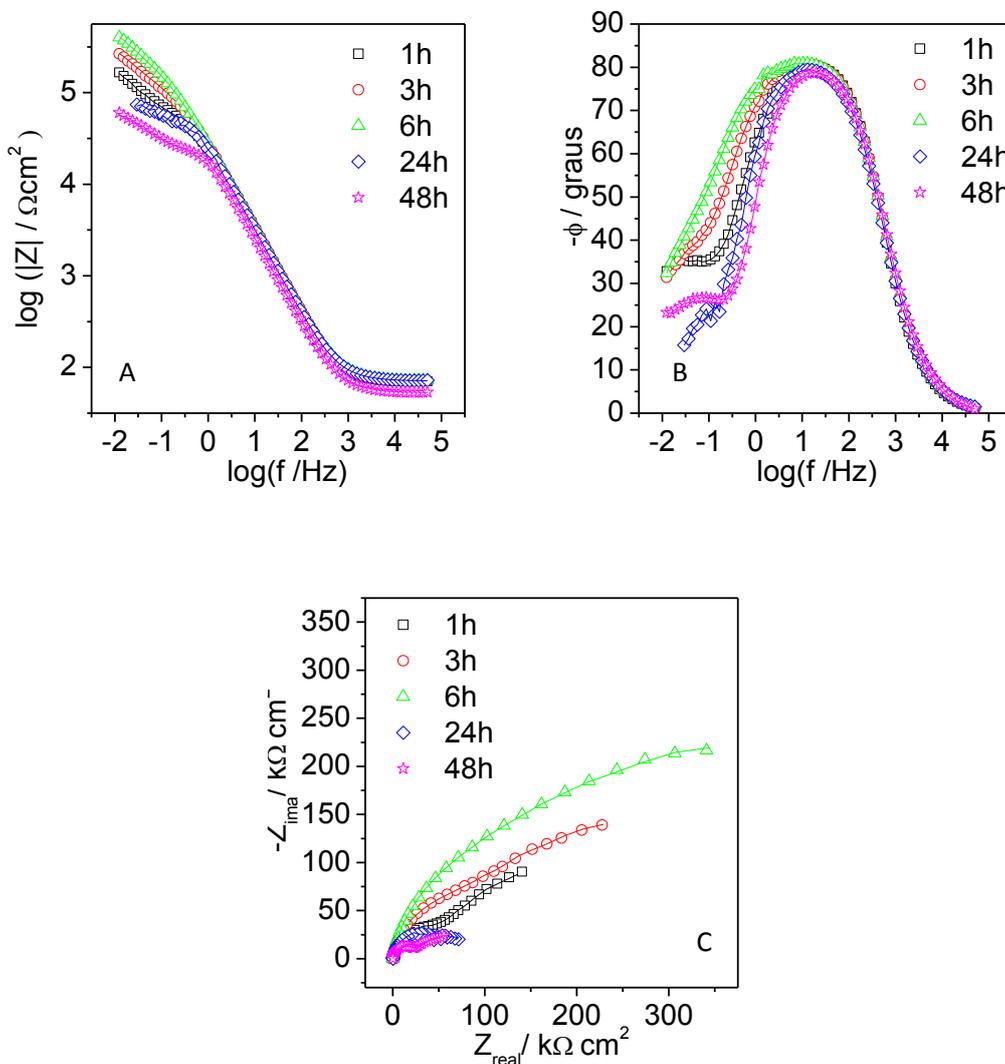


Figura 17 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B8: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, nos quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.



A segunda parte do trabalho foi adição de nanopartículas de sílica ao banho B7 e B8, e seu monitoramento durante 10 dias.

Nas Figuras 18 e 19 mostram os diagramas de impedância para as ligas de alumínio após o tratamentos B7 e B8 respectivamente. Observa-se que a amostra B8 apresentou maior arco capacitivo, com diâmetro de aproximadamente $Z_{\text{real}} = 86 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e a amostra B7 com valor abaixo de $60 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ na frequência de 10 mHz e 12 Hz, respectivamente. Os diagramas de ângulo de fase de Bode (Figuras 14B e 15B) mostram a presença de duas constantes de tempo. Comparando elas, observa-se o alargamento do pico, indicando a sobreposição de duas constantes de tempo. Isso pode ser atribuído pela formação de produtos de corrosão, sendo esta resposta coerente com o aumento dos valores de impedância com o aumento do tempo de

imersão, evidente nos diagramas de Nyquist. Portanto a amostra que apresentou melhores resultados após 240 de imersão foi a amostra B8.

Figura 18 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B7: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

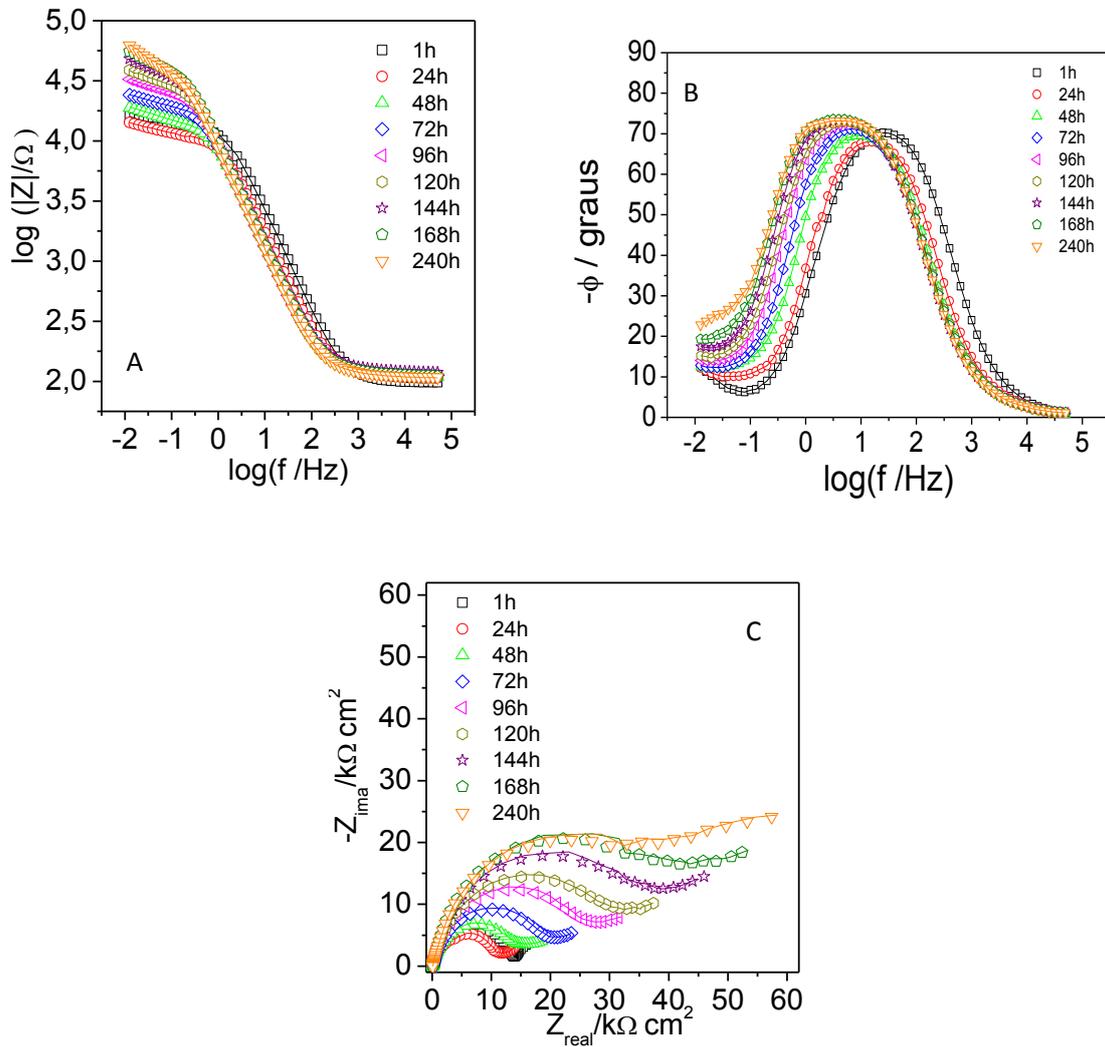
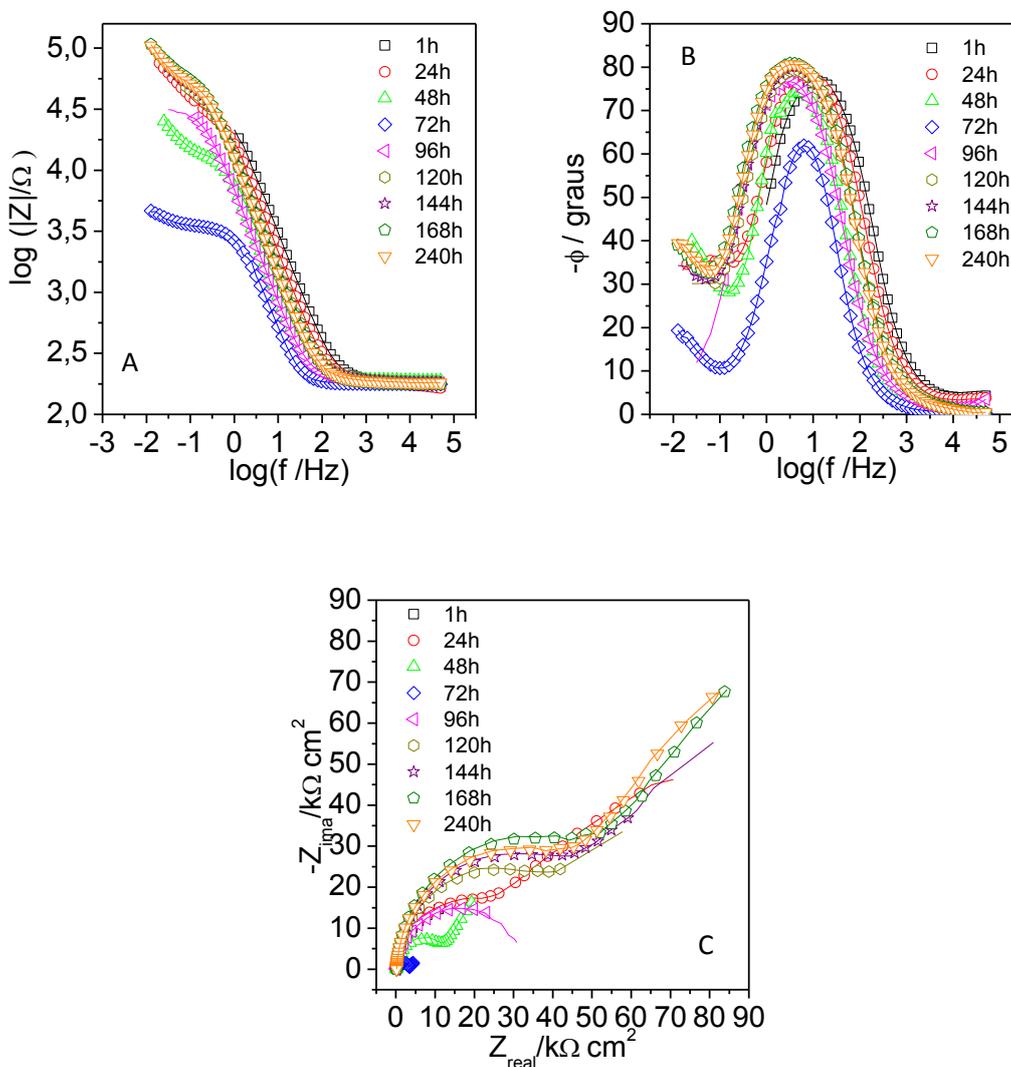


Figura 19 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B8: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.



Para as amostras que foram submetidas ao banho químico utilizando 500 mg L⁻¹ de nanopartículas de SiO₂, foram obtidos os diagramas de Nyquist, Figuras 20C e 21C, a amostra que apresentou maior arco capacitivo foi a B9, com valor aproximadamente de 110 kΩ cm² de Z_{real} na frequência de 15 Hz. Nos diagramas de Bode ângulo de fase, 20B e 21B, apresentam duas constantes de tempo, a primeira em alta frequência com valores de aproximadamente 80 graus e a segunda constante em baixa frequência onde o valor máximo foi de 40 graus. Para a amostra B9, o diagrama de Nyquist apresentou um aumento no Z_{real} gradual com o aumento do tempo de imersão. O diagrama de Nyquist relativo à amostra B10 apresenta um aumento no arco até 96 horas, após esse tempo de imersão o valor de Z_{real} oscilou, mas sem grandes variações. Este comportamento indica a formação do produto de

corrosão com caráter mais capacitivo, sendo explicado pelo diagrama de Bode ângulo de fase, Figuras 20B e 21B, nos quais o ângulo máximo para a amostra B10 foi 79 graus na primeira hora de imersão e 83 graus para 240 horas, para a amostra B10 foi de 77 graus na primeira hora e 82 graus para 240 horas.

Figura 20 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B9: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

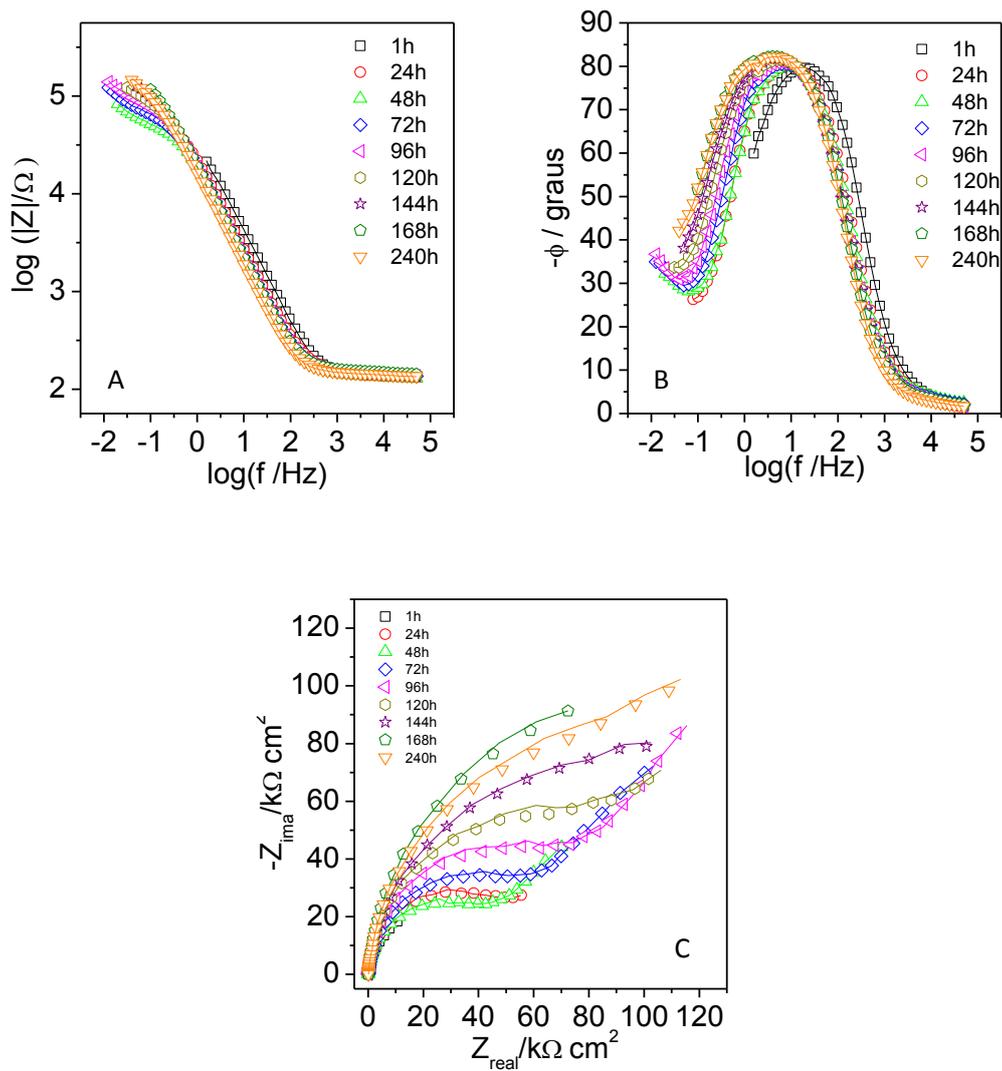
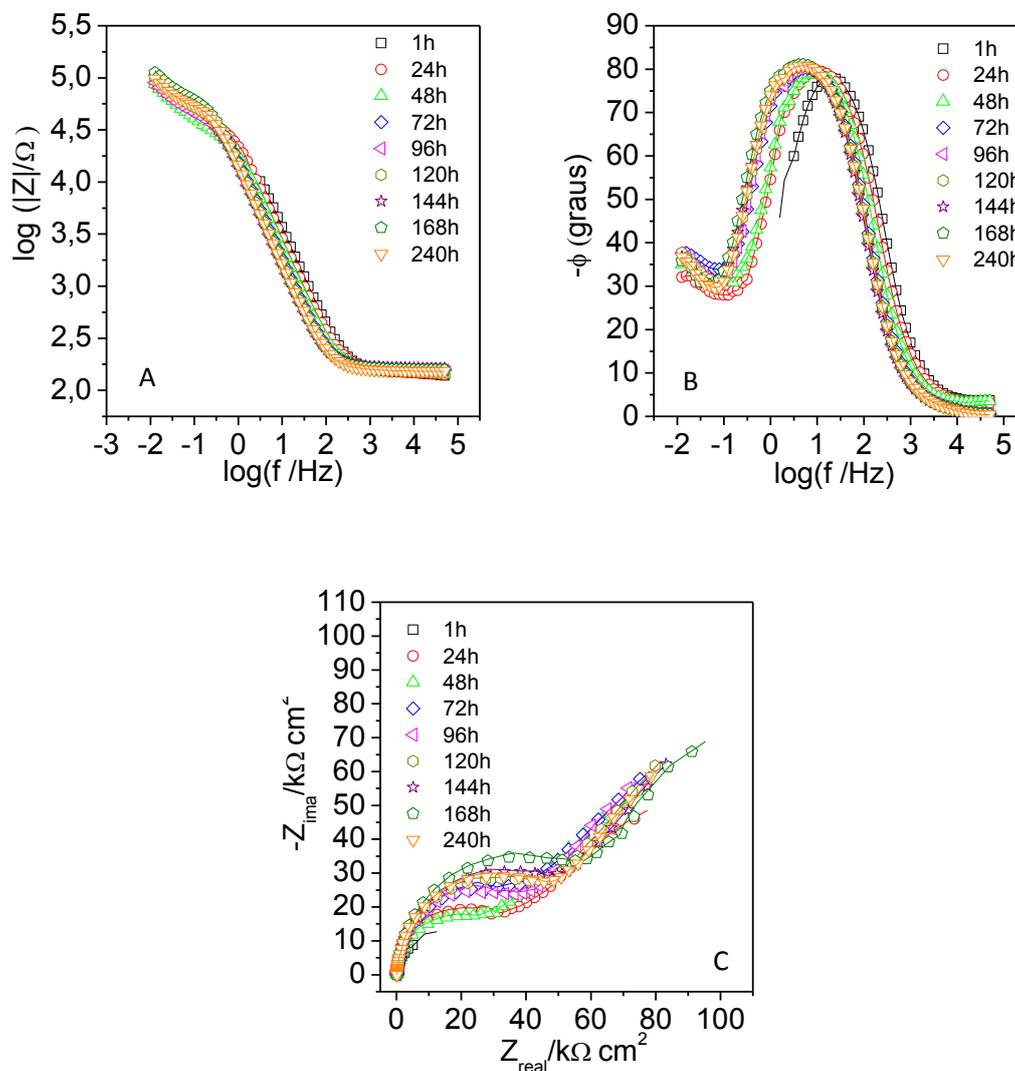


Figura 21 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B10: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.



As amostras que passaram pelo tratamento químico utilizando 1000 mg L⁻¹ de nanopartículas de sílica de acordo com a Tabela 1. Para a primeira hora de imersão em solução de NaCl, o diagrama de Nyquist, Figuras 22C e 23C, mostraram arcos capacitivos com valores de Z_{real} em 79 k $\Omega \text{ cm}^2$ e 28 k $\Omega \text{ cm}^2$ para amostra B11 e B12 respectivamente na frequência 10 mHz. Já o diagrama de Bode ângulo de fase, Figuras 22B e 23B, apresentou para a amostra B11 duas constantes de tempo bem definidas na primeira hora de imersão e após 24 horas de imersão mostra um alargamento do pico, indicando consequentemente a sobreposição de duas constantes. Na amostra B12, foi observado duas constantes de tempo, uma grande em alta frequência e outra pequena em baixa frequência, onde é atribuída a primeira constante a formação do óxido e a segunda a processos interfaciais.

Após 240 horas de imersão, o diagrama de Nyquist, Figuras 22C e 23C, apresentaram valores de Z_{real} mais alto que as amostras B7 e B8 que não possui as nanopartículas em seu polimento químico, porém a amostra B12 apresentou também melhor aparência estética após o tratamento. Portanto a amostra que apresentou melhores resultados com a inserção de nanopartículas no polimento químico foi a amostra B12.

Figura 22 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B11: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

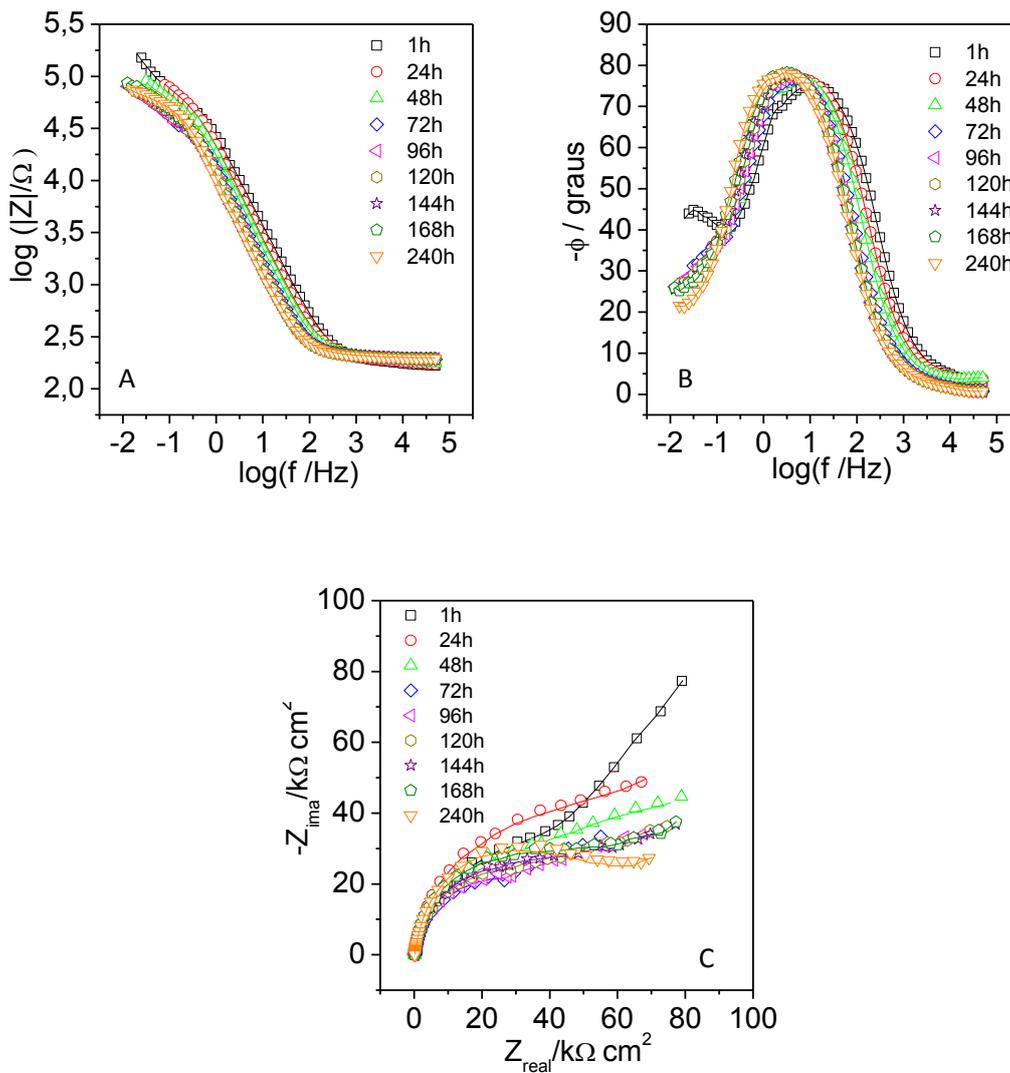
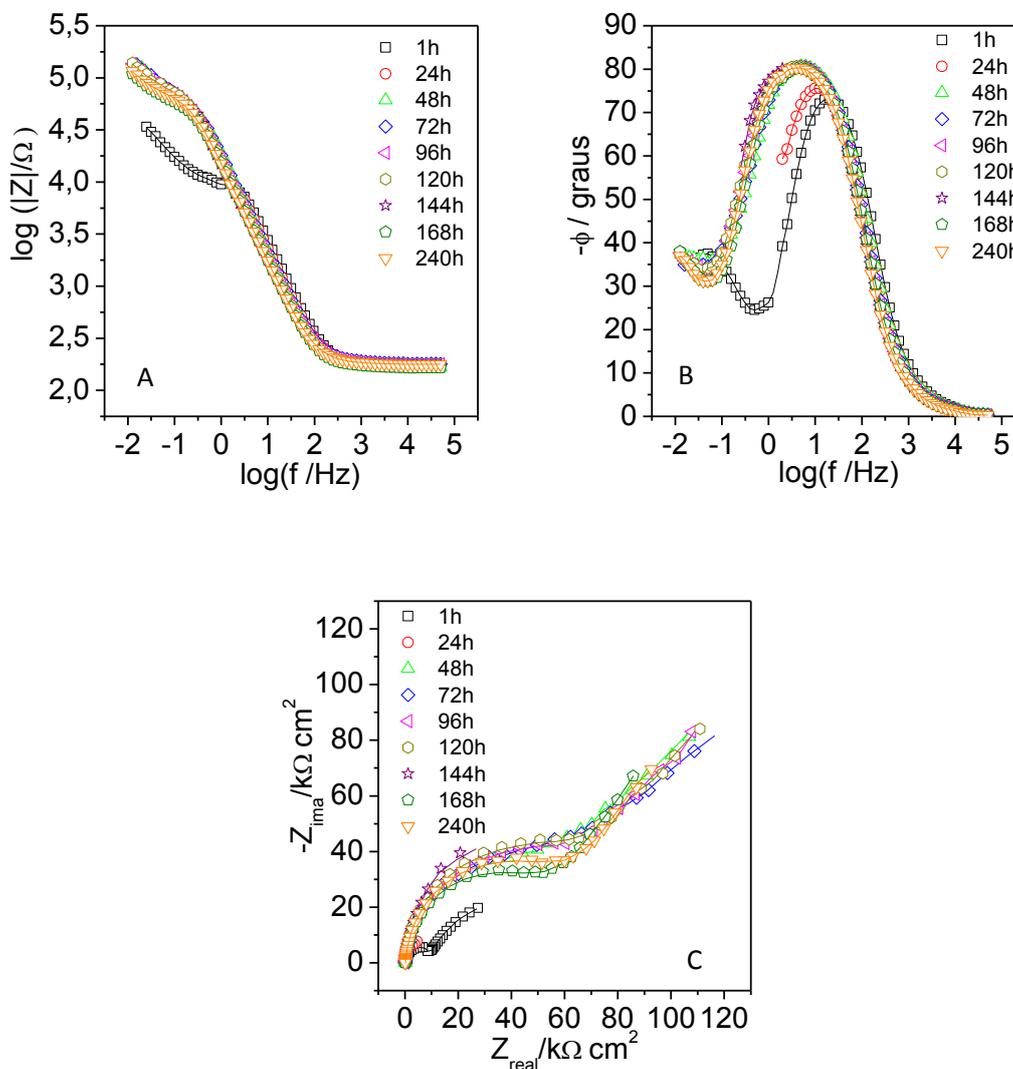


Figura 23 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B12: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.



Foram preparados polimentos químicos com 5000 mg L⁻¹ de nanopartículas de SiO₂. Nas Figuras 24B e 25B, os diagramas ângulo de fase de Bode, mostraram apenas uma constante de tempo na 1h de imersão e duas constantes de tempo em tempos mais longos de imersão. No diagrama de Nyquist, Figura 24C, com uma hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ foi observada a presença de um arco capacitivo com valor de Z_{real} de aproximadamente 80 kΩ cm² na frequência de 19 Hz. Para amostra B14, Figura 25C, foi observada grande dispersão dos pontos e assim foram retiradas grandes quantidade de pontos após a transformada de Kramers-Kronig. Na primeira hora de imersão mostrou diâmetro de Z_{real} de 9 kΩ cm², 251 Hz, e nos tempo superiores houve um aumento gradativo nos valores de EIE, indicando que houve a formação do produto de corrosão.

Após 240 horas de imersão em NaCl as amostras B13 e B14 apresentaram menor valor de Z_{real} que as amostras B7 e B8 e não houve uma melhora na aparência das amostras, devido as incrustações de nanopartículas na superfície das amostras.

Figura 24 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B13: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.

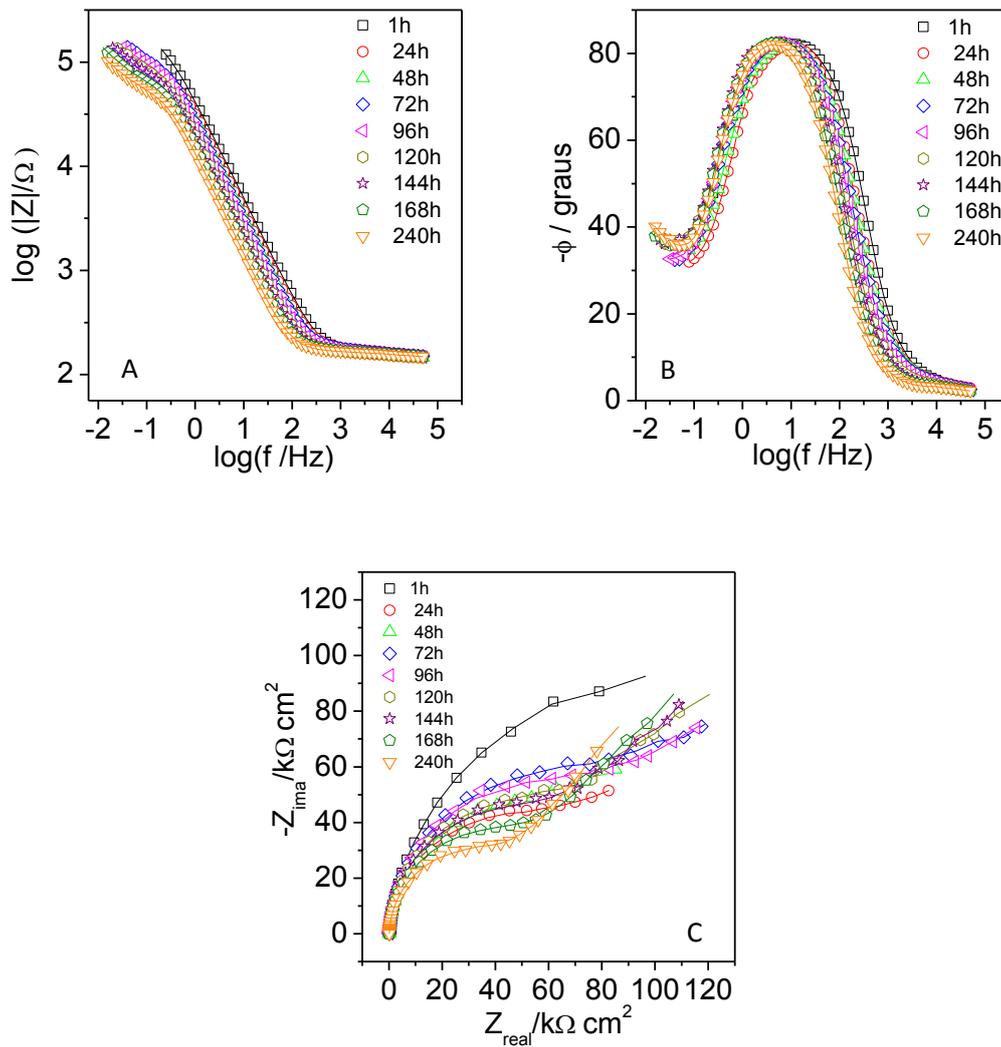
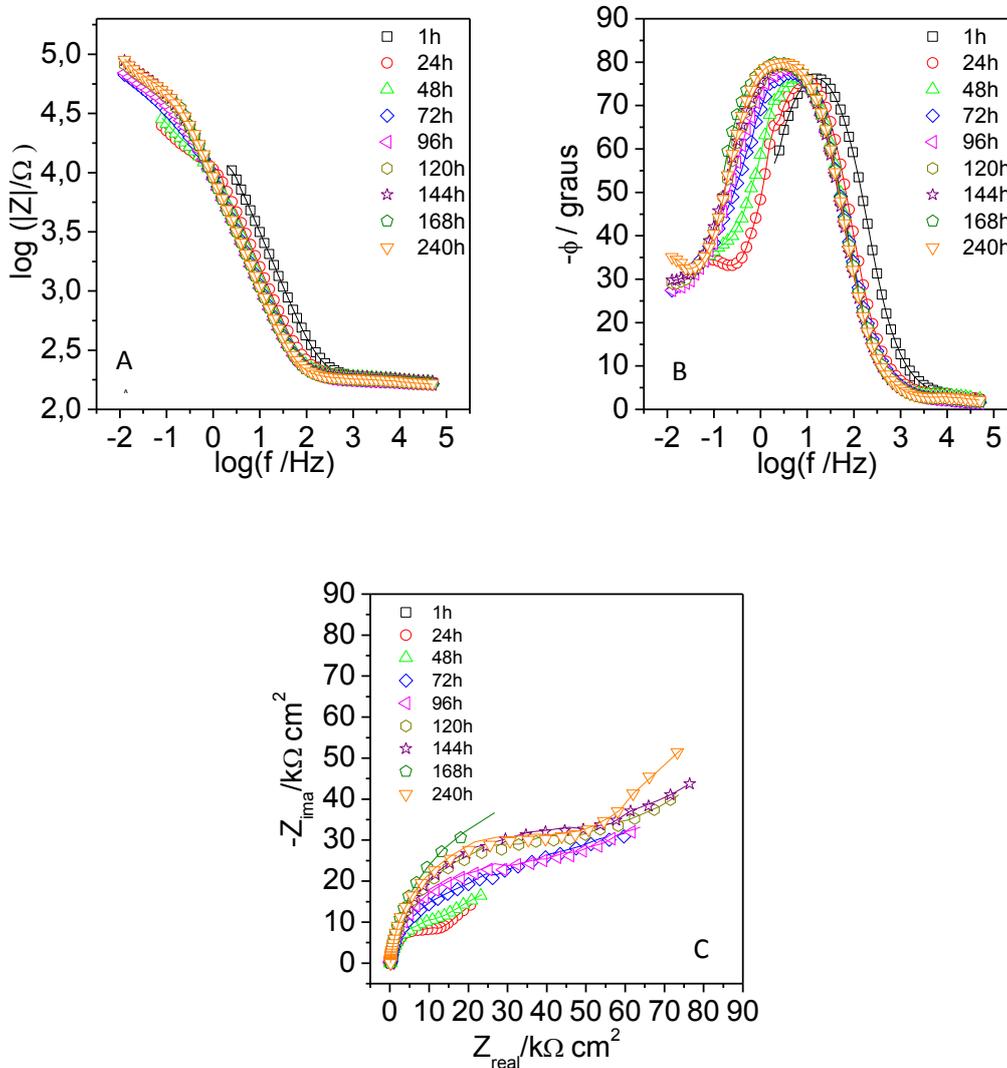


Figura 25 - Diagrama de impedância da liga de alumínio após o tratamento B14: A) $\log |Z|$ vs $\log f$, B) $-\phi$ vs $\log f$, C) Nyquist em NaCl 0,1 mol L⁻¹, os quais os símbolos representam os valores experimentais e a linha representa os valores ajustados pela transformada de Kramers-Kronig.



5.2 Caracterização Morfológica

A Figura 26 apresenta fotografias das amostras antes e após os tratamentos químicos B a B8, para acompanhar as mudanças macroscópicas (aparência da superfície da amostra). Já na Figura 27, observa-se as microscopias óptica das amostras antes e após os tratamentos químicos com magnificação de 400x, podendo ser observada as modificações da superfície a cada tratamento.

Nas Figuras 26A e 27A, condição B, é possível observar marcas de laminação e riscos possivelmente causados pelo manuseio. Nas Figuras 26B e 27B mostra a superfície da amostra B1 e nas Figuras 26C e 27C apresenta a amostra B2, ambas foram submetidas ao tratamento químico utilizando OH⁻ e Cl⁻. Porém, a amostra B2 foi submetida também a um

banho de ácido nítrico o qual aumentou o brilho, devido ao ácido possuir propriedades de aumentar a refletância do metal. [36, 52] As amostras B1 e B2 apresentaram um bom aspecto visual. Porém foram observados alguns resquírios das marcas de laminação devido a ausência de ânions os quais exercem a função de controlar a taxa de ataque, tornando a superfície mais plana devido ao efeito de nucleação de pites na superfície externa e dissolução na extremidade dos túneis de óxidos. [36, 52]

As Figuras 26D e 27D mostra a superfície da amostra B3 e nas Figuras 26E e 27E a superfície da amostra B4, onde foram estudadas a influência dos íons OH^- e SO_4^{2-} sobre a superfície das ligas. Estas apresentaram uma superfície menos rugosa e homogênea devido à ausência dos íons Cl^- . Isso pode ser devido ao fato dos íons cloreto serem responsáveis pelo aumento da velocidade de ataque o que torna a superfície mais rugosa já que estes são responsáveis pela formação dos pites. [39]

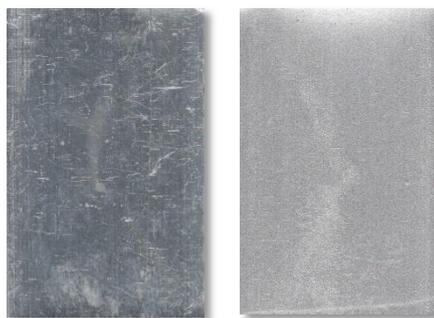
As Figuras 26F e 27F e 26G e 27G mostram as fotografias e microscopias das amostras B5 e B6, ambas as amostras foram submetidas ao tratamento químico utilizando Cl^- , SO_4^{2-} , e a amostra B6 foi submetida posteriormente a uma solução de ácido nítrico para aumentar a refletância do metal. Observa-se que houve formação de um fino filme branco, dando aspecto não agradável a peças. Não foram retiradas as marcas de laminação das ligas e os riscos das peças submetidas a este banho, devido à ausência de OH^- que retira impurezas de elemento de liga. [4]

Já nas Figuras 26H e 27H mostra a amostra B7 e as Figuras 26I e 27I mostra a amostra B8; ambas foram submetidas ao tratamento químico utilizando OH^- , Cl^- e SO_4^{2-} , e a amostra B8 foi submetida a uma solução de HNO_3 para aumento da refletância do metal. As fotografias mostram uma superfície homogênea e com bom aspecto superficial, e pelas microscopias nota-se ausência das marcas de laminação, riscos oriundos do manuseio e a formação de grânulos.

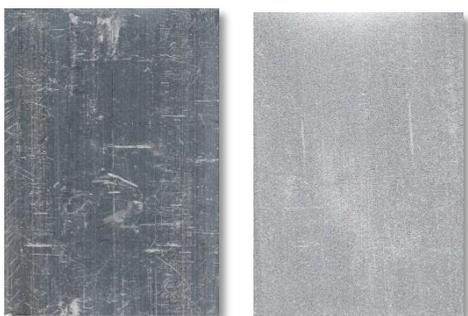
Figura 26 - Imagens fotográficas obtidas antes e após o tratamento químico: A) B, B) B1, C) B2, D) B3, E) B4, F) B5, G) B6, H) B7, I) B8.



Amostra B (A)



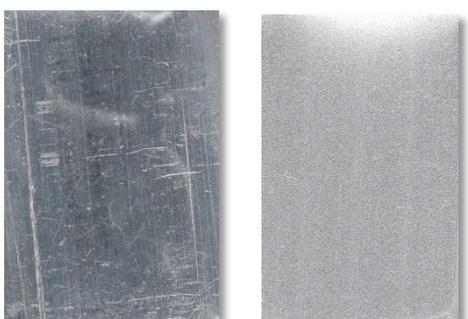
Amostra B1 (B)



Amostra B2 (C)



Amostra B3 (D)



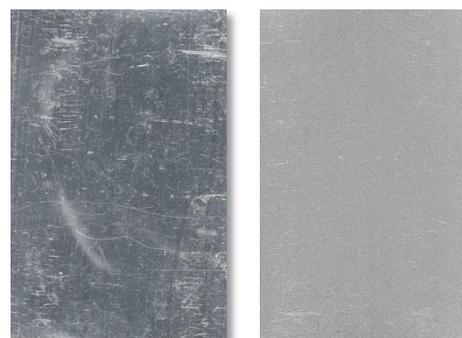
Amostra B4 (E)



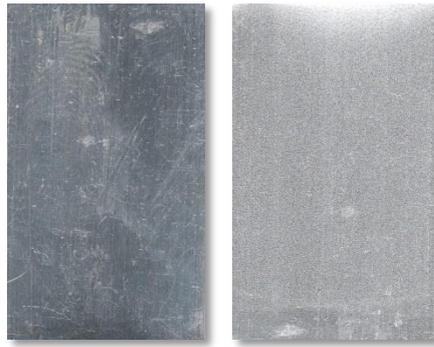
Amostra B5 (F)



Amostra B6 (G)

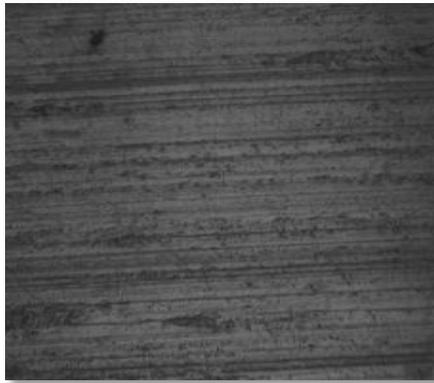


Amostra B7 (H)



Amostra B8 (I)

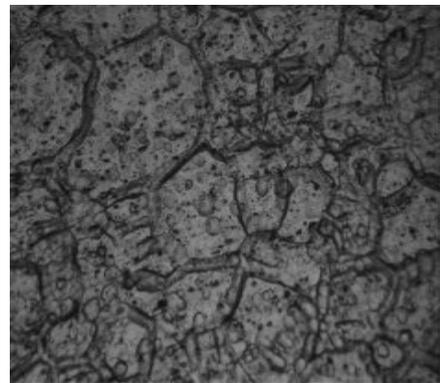
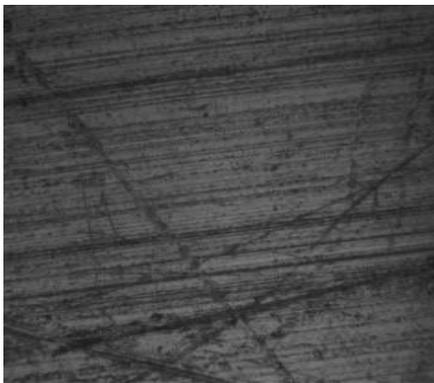
Figura 27 - Micrografias obtidas antes e após o tratamento químico com magnificação de 400x: A) B, B) B1, C) B2, D) B3, E) B4, F) B5, G) B6, H) B7, I) B8.



Amostra B (A)

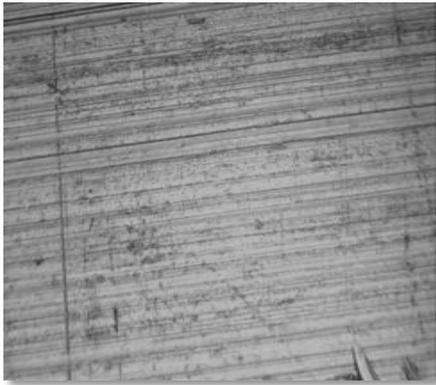
Antes

Depois

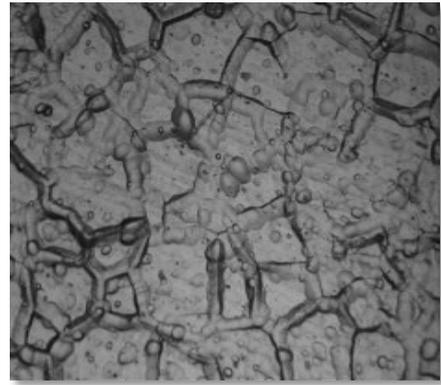


Amostra B1 (B)

Antes

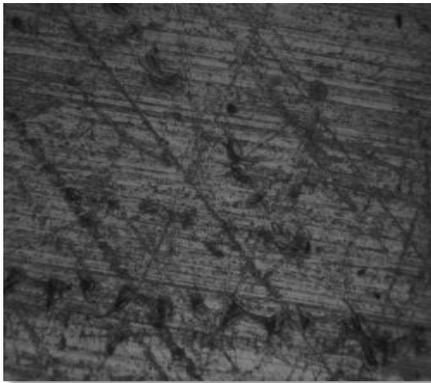


Depois

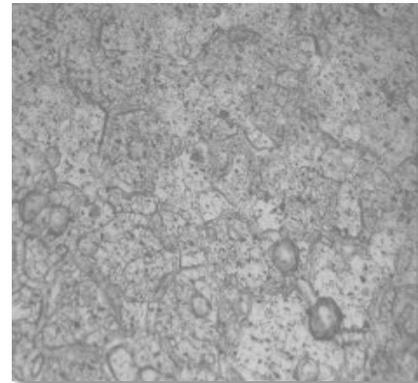


Amostra B2 (C)

Antes

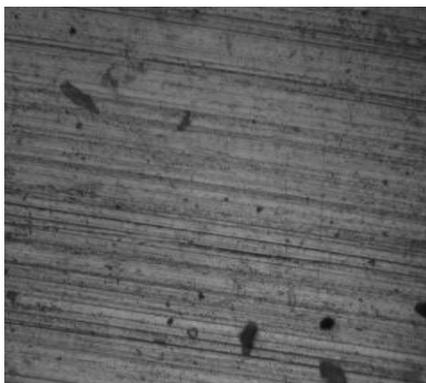


Depois

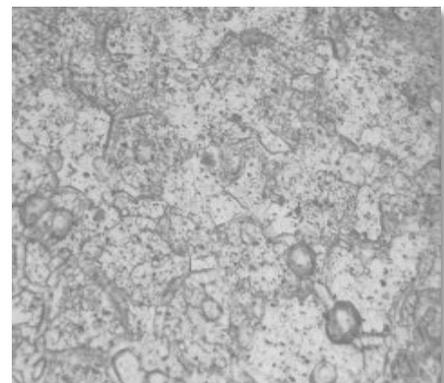


Amostra B3 (D)

Antes



Depois

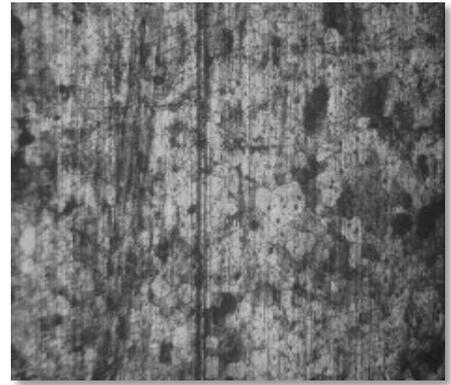


Amostra B4 (E)

Antes

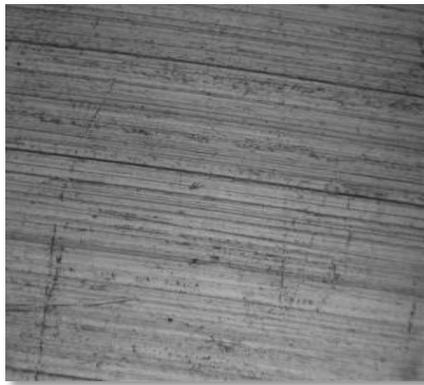


Depois

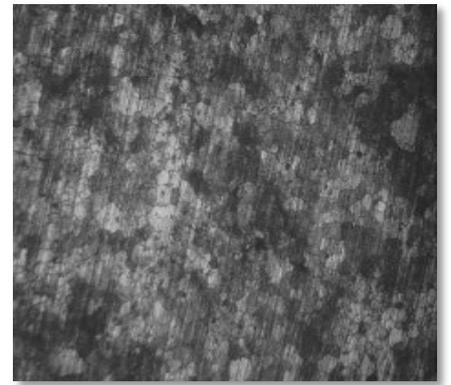


Amostra B5 (F)

Antes

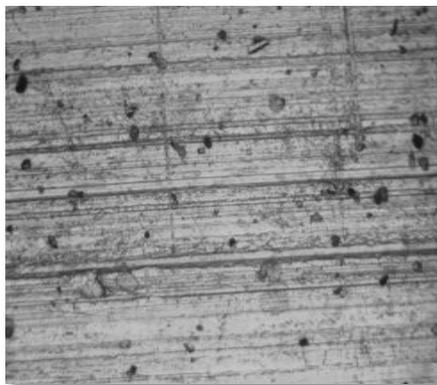


Depois

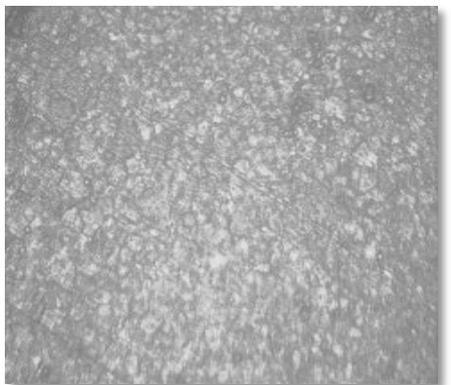


Amostra B6 (G)

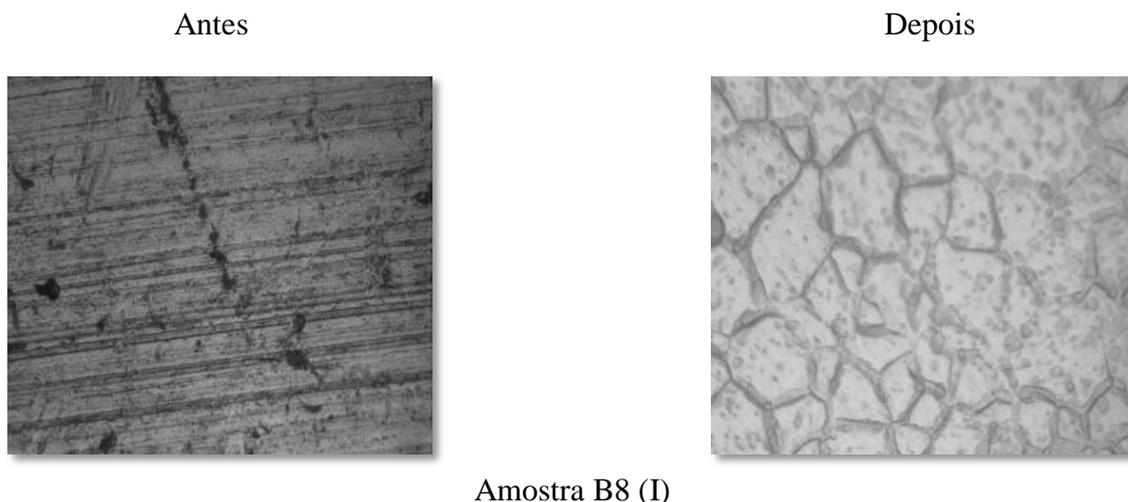
Antes



Depois



Amostra B7 (H)



Após a otimização do banho químico foi realizada a segunda etapa deste trabalho: a adição de nanopartículas de sílica na quantidade de 500, 1000 e 5000 mg L⁻¹.

As Figuras 28J e 29J mostra a amostra B9 e as Figuras 28K e 29K mostra o amostra B10, observa-se que com a adição de 500 mg L⁻¹ de SiO₂ no tratamento químico houve uma melhora na superfície, porém a amostra B9 que não foi submetida ao HNO₃ apresentou uma superfície resíduos de nanopartículas e nas micrografias, ambas amostras apresentaram uma um aspecto de barro rachado e alguns cristais esféricos.

As amostras B11 e B12 que foram submetidas ao tratamento químico adicionando 1000 mg L⁻¹ de SiO₂ (Figuras 28L e 29L, 28M e 29M) respectivamente, todas obtiveram um superfície mais homogênea e com aspecto de anodizado fosco, características atribuídas as propriedades abrasivas das nanopartículas. [53] A amostra B12 apresentou melhor aspecto devido ao banho de HNO₃ o qual aumenta a refletância do metal e retira incrustações sobre a superfície do metal.

Nas Figuras 28N e 29N mostram a amostra B13 e a Figura 28O e 29O a amostra B14 ambas foram submetidas ao polimento químico utilizando 5000 mg L⁻¹ de SiO₂. As micrografias apresentaram uma estrutura de barro rachado e com alguns cristais, sendo um aspecto visual não agradável, devido a incrustação de nanopartículas sobre a superfície do metal após o polimento químico.

Figura 28 - Imagens fotográficas obtidas antes e após o tratamento químico: J) B9, K) B10, L)B11, M)B12, N)B13 e O)B14.



Amostra B9 (J)



Amostra B10 (K)



Amostra B11 (L)



Amostra B12 (M)



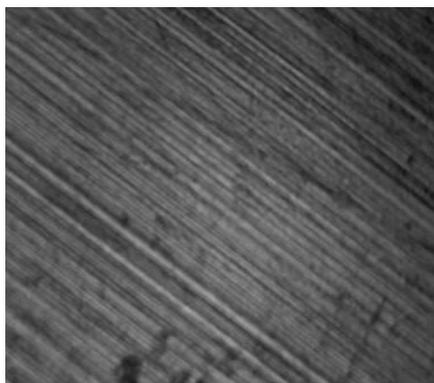
Amostra B13 (N)



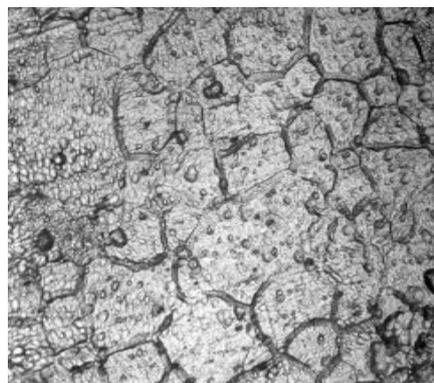
Amostra B14 (O)

Figura 29 - Micrografias obtidas antes a após o tratamento químico com magnificação de 400x: J) B9, K) B10, L)B11, M)B12, N)B13 e O)B14.

Antes

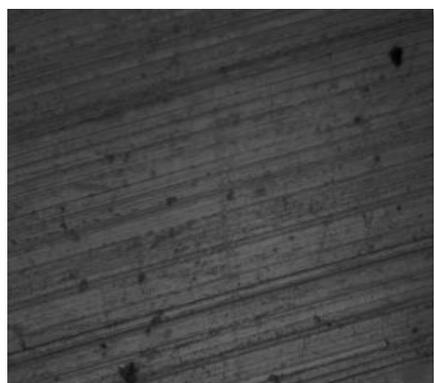


Depois

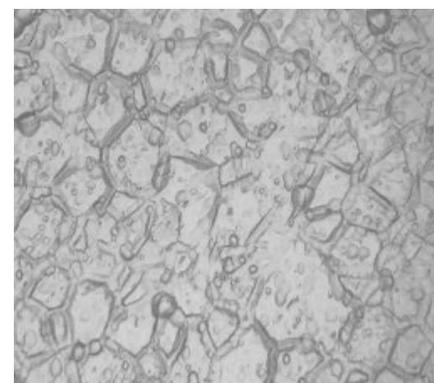


Amostra B9 (J)

Antes

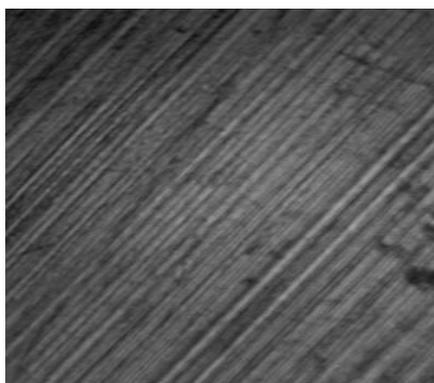


Depois

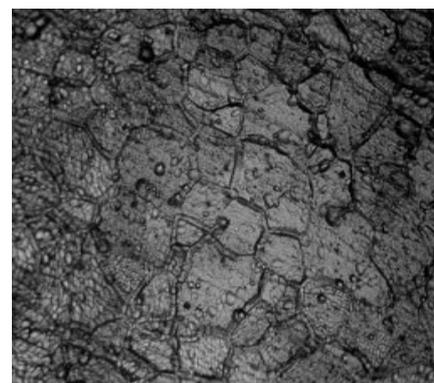


Amostra B10 (K)

Antes

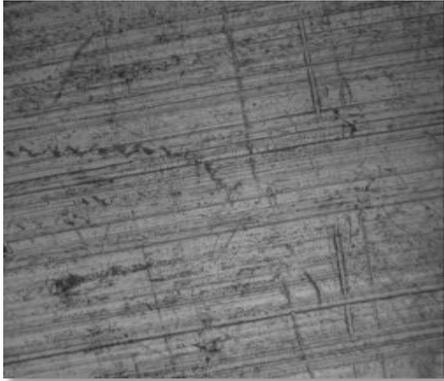


Depois

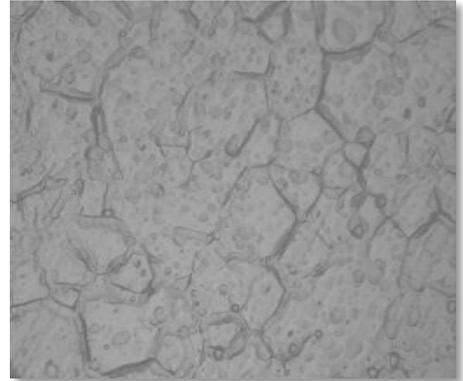


Amostra B11 (L)

Antes

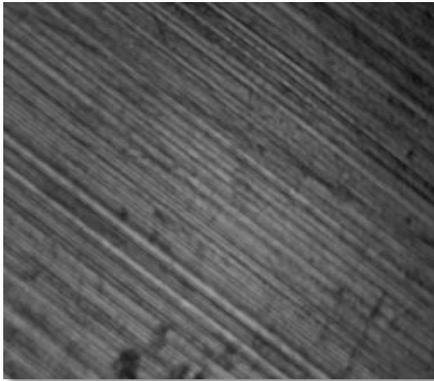


Depois

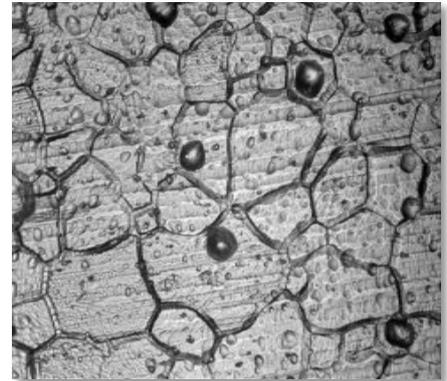


Amostra B12 (M)

Antes

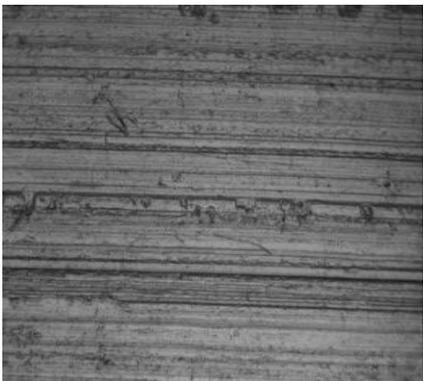


Depois



Amostra B13 (N)

Antes



Depois



Amostra B14 (O)

5.3 Análises de Superfície

O Espectro de Energia Dispersiva de raios-X para a região apresentada na Figura 30, da amostra B7 é apresentado os espectros do ponto 1 e 2, região azul e região laranja respectivamente. Os espectros mostram sinal forte de oxigênio e alumínio, indicando a possível formação de óxido de alumínio. Já a Figura 31 apresenta a região onde foi analisada o EDS da amostra B8, onde o ponto 1 e 3 são representados pela cor azul e o ponto 2 pela cor laranja. Observa-se no espectro do ponto 1 e 2 somente os picos do alumínio e sinal fraco de oxigênio dando indícios da formação de um pouco de oxido de alumínio na superfície também é possível picos fracos menos intensos de ferro e silício presentes na matriz do metal.

Figura 30 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B7.

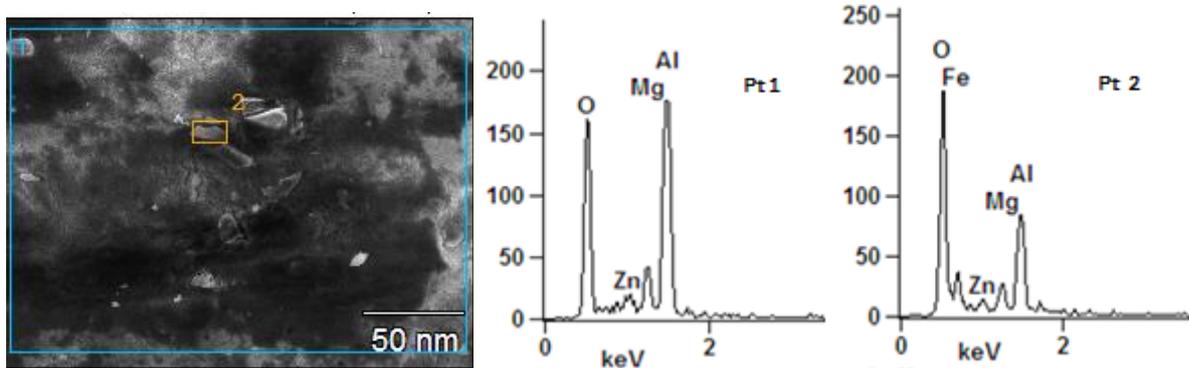
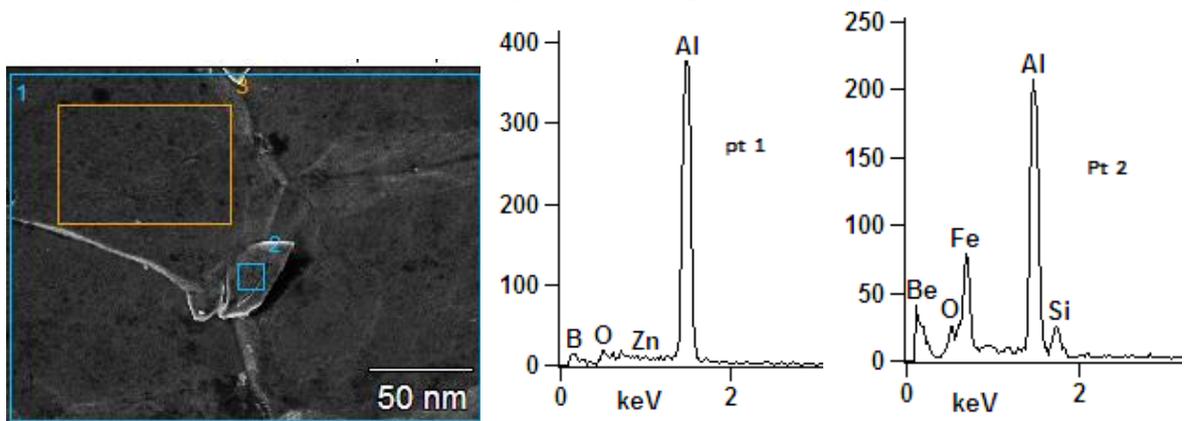


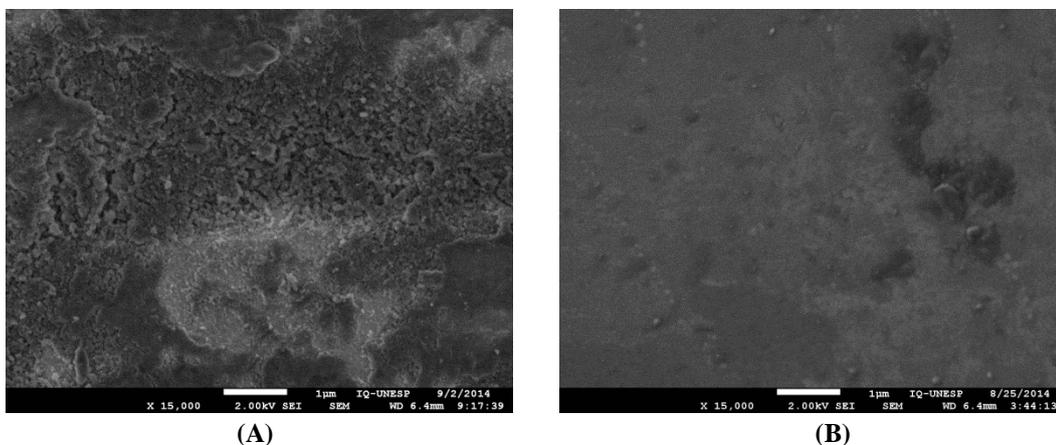
Figura 31 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B8



Nas micrografias das amostras B7 e B8, Figuras 32A e 32B, observa-se que após o tratamento químico, houve a formação de um produto de corrosão amorfo. Na amostra B7 observa-se a ausência dos precipitados da matriz do metal e a formação de uma camada densa de óxido de alumínio sobre toda a superfície do metal. [54] Já na amostra B8, observa-se a

presença de uma camada de óxido de alumínio mais homogênea e alguns precipitados que pode ser oriundos da matriz que possuem sua constituição de ferro e silício.

Figura 32 - Micrografia da liga de alumínio após o tratamento químico: A)B7 e B)B8



Na Figura 33 observa-se a região selecionada para análise do espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra B9, onde os pontos 1 e 2 são apresentados na cor azul e o ponto 3 na cor laranja. Os espectros relativos os pontos 1 e 3, mostram picos de alumínio e oxigênio sendo indicio da formação de oxido de alumínio. No espectro do ponto 3 mostra pico de silício o qual pode ser advindo da nanopartículas que foram adicionadas a este tratamento. A região onde foi feito o EDS da amostra B10 (Figura 34) são apresentados dois pontos, o primeiro ponto azul e o segundo ponto laranja. O espectro relativo ao ponto 1 mostra picos de oxigênio de alumínio, o qual indica a formação de oxido de alumínio, já o espectro relativo ao ponto 2 observa-se pico relativo a ferro e silício, os quais são oriundo da matriz do metal devido ao formato do cristal. Não é observado precipitado de silício provindo das nanopartículas, isto pode ser atribuído ao segundo banho em HNO_3 o qual retira as incrustações sobre a superfície.

Figura 33 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B9.

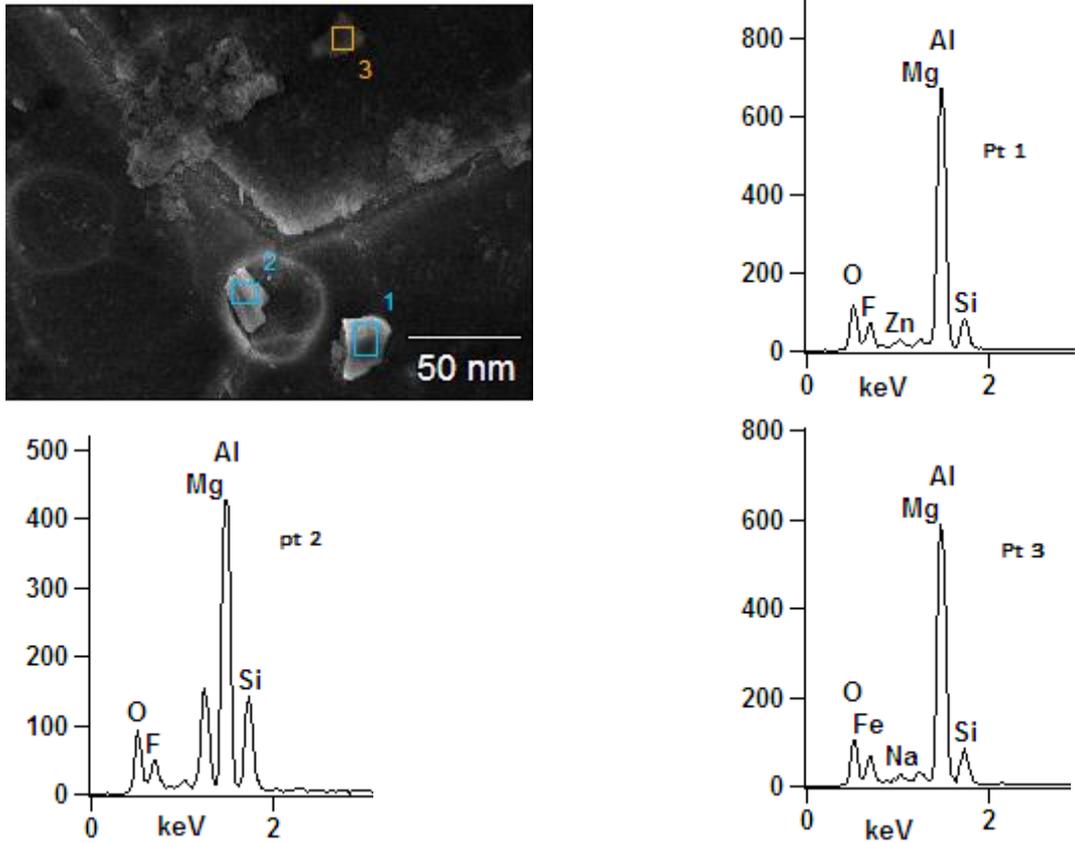
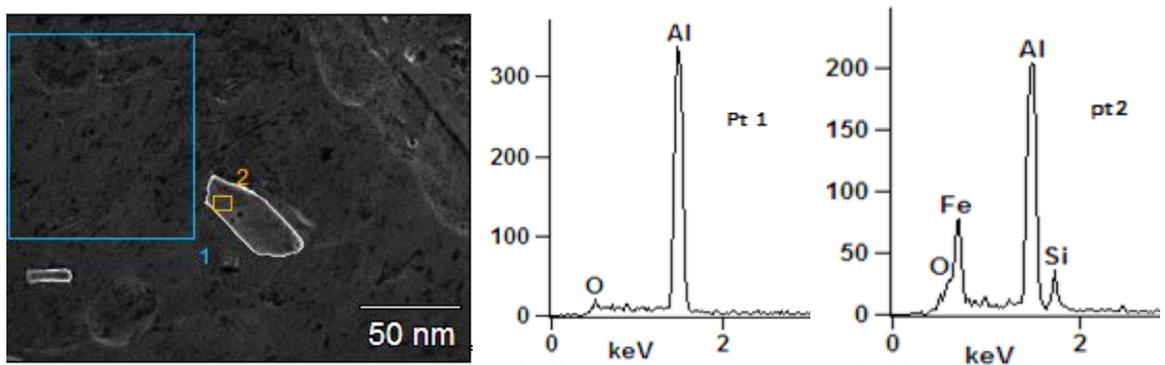
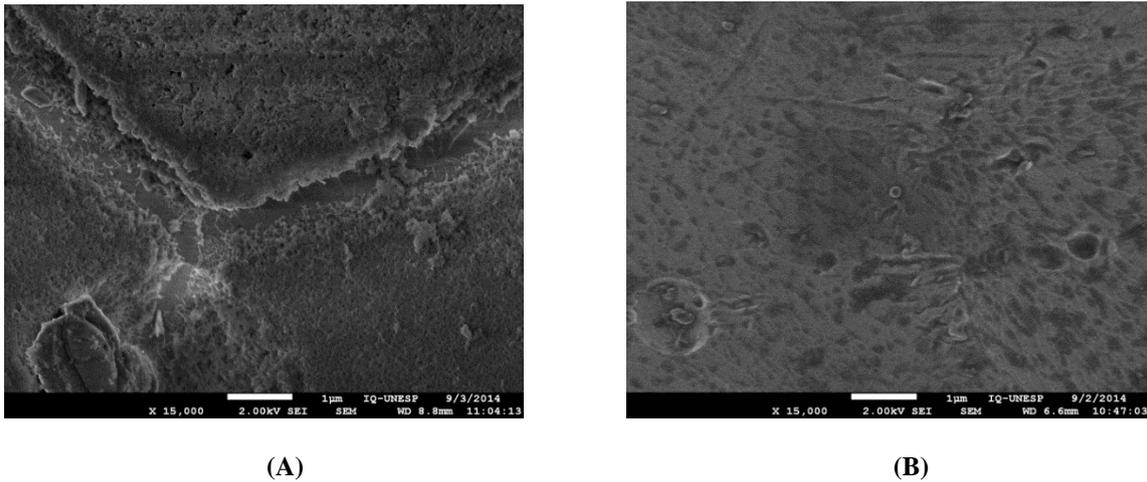


Figura 34 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B10.



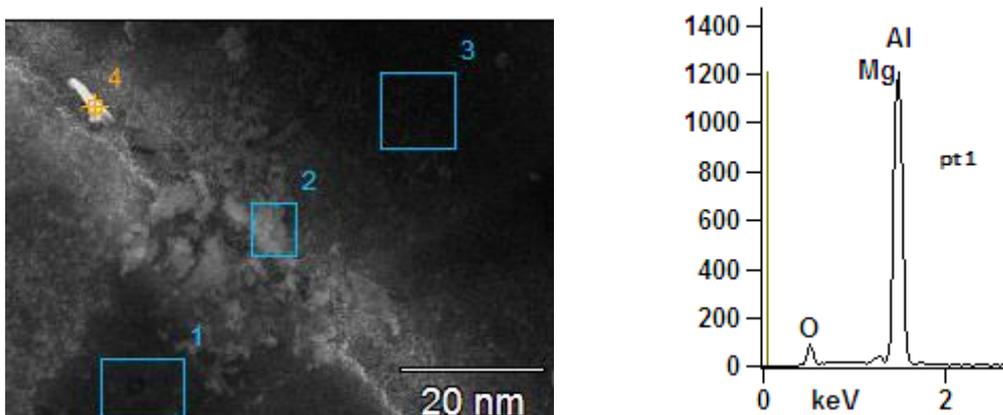
Na micrografia da amostra B9, Figura 35A, observa-se na superfície a presença considerável de óxido de alumínio e alguns precipitados advindos da matriz do metal. A amostra B12, Figura 35B, observa-se a ausência de precipitados e somente a superfície do metal.

Figura 35 - Micrografia da liga de alumínio após o tratamento químico: A)B9 e B)B10.



No Espectro de Energia dispersiva de raios-X para a região apresentada na Figura 36 relativa a amostra B11 observa-se 4 pontos: pontos 1, 2 e 3 possuem coloração azul e o ponto 4 possui coloração laranja. Em todos os espectros relativos aos quatro pontos selecionados mostram presença de oxigênio e alumínio, indicando a formação de óxido de alumínio na superfície, e alguns precipitados de silício proveniente das nanopartículas de SiO_2 . A região onde foi realizado o EDS relativo à amostra B12, Figura 37, foi selecionado 5 pontos, onde os quatro primeiros são azuis e o quinto laranja. O espectro do ponto 1 e 3 mostram picos de oxigênio e alumínio, sendo indícios de formação de óxido de alumínio, e resquícios que silício e ferro da matriz do metal. Já o espectro relativo ao ponto 2 e 5 mostram pico muito intenso de alumínio e resquício somente de oxigênio, indicando uma formação de óxido, mas na sua totalidade somente a presença do metal nessa região. E no ponto 4 é possível observar o sinal relativo ao sódio, provenientes do NaCl durante o banho, e precipitados rico em silício, advindo das nanopartículas de sílica.

Figura 36 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B11.



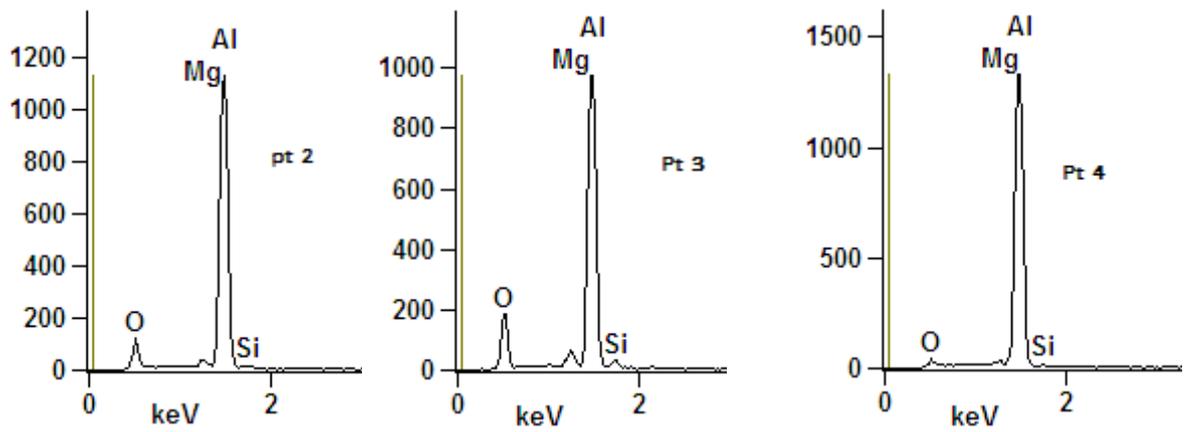
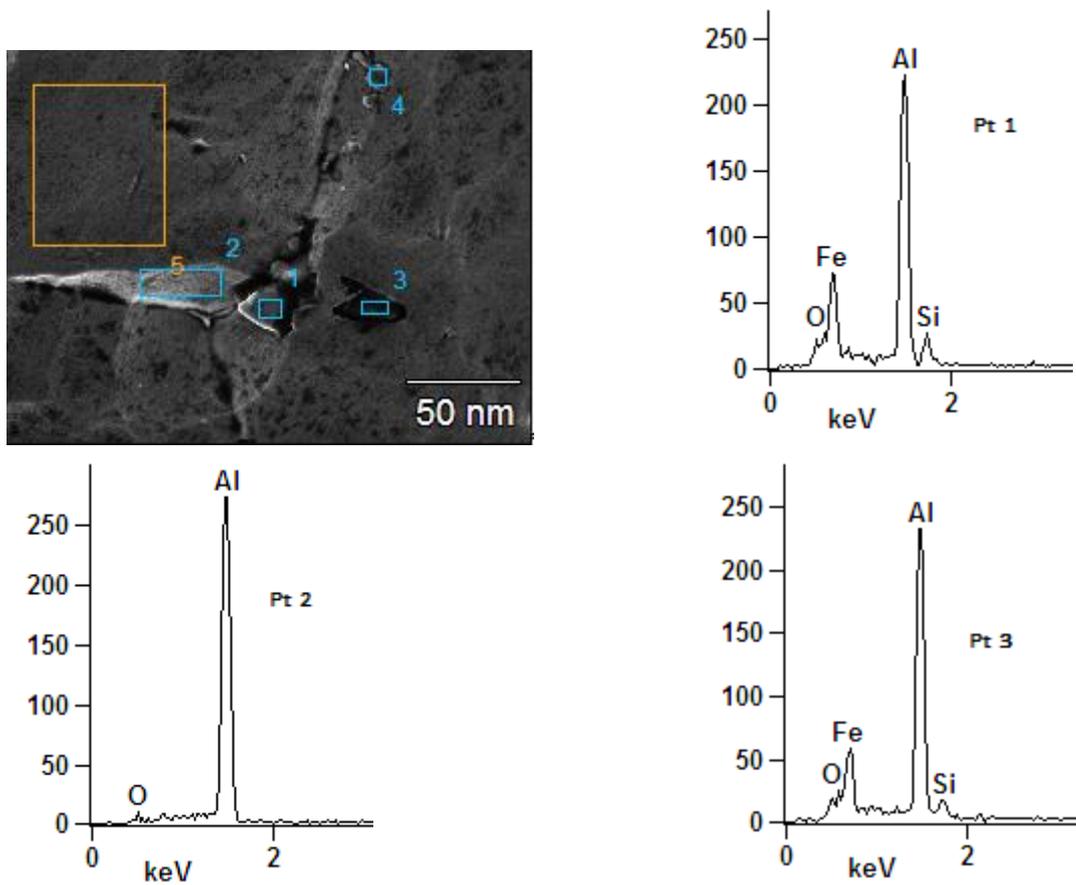
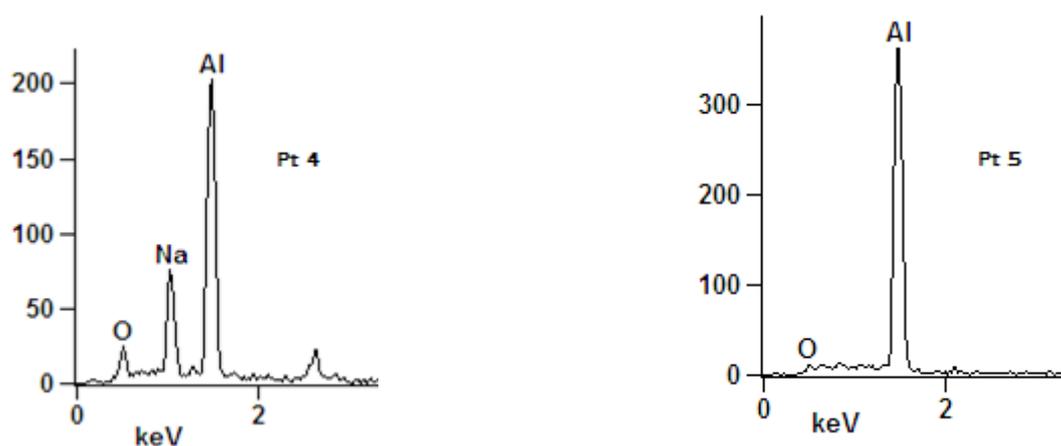


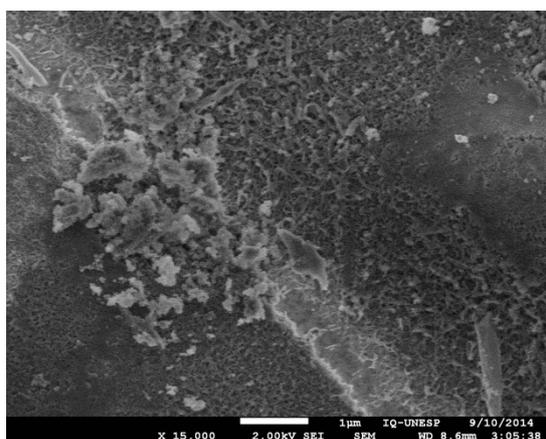
Figura 37 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B12.



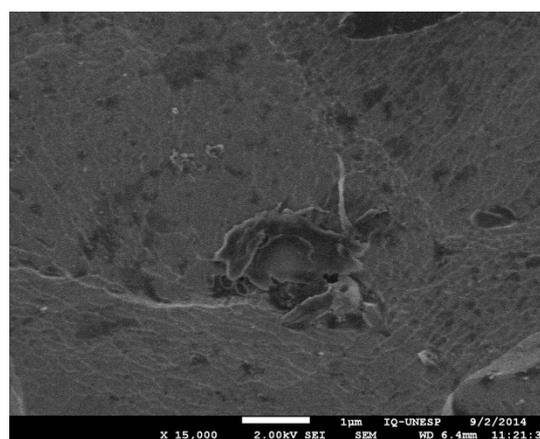


Na micrografia da amostra B11, Figura 38A, observa-se a superfície rica em óxido de alumínio e alguns precipitados que pode ser atribuída a inserção de nanopartículas ao tratamento químico. Na Figura 38B, amostra B12, observa-se alguns precipitados e a superfície rica em óxido mais homogênea.

Figura 38 - Micrografia da liga de alumínio após o tratamento químico: A)B11 e B)B12



(A)



(B)

No Espectro de Energia Dispersiva de raios-X da região apresentada na Figura 39, amostra B13, observa-se no ponto 1 e 2 sinais de oxigênio e alumínio, indicando a formação de óxido de alumínio, e o ponto 3 observa-se somente pico do metal. Na Figura 40 observa-se a região onde foi realizada o EDS da amostra B14, onde foram selecionados 2 pontos. Observa-se nos espectros relativos ao ponto 1 e 2 mostra somente a presença de alumínio. Apesar da amostra B13 e B14 apresentarem uma camada grosseira visualmente de nanopartículas de sílica, não foram observadas as mesmas no EDS.

Figura 39 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B13.

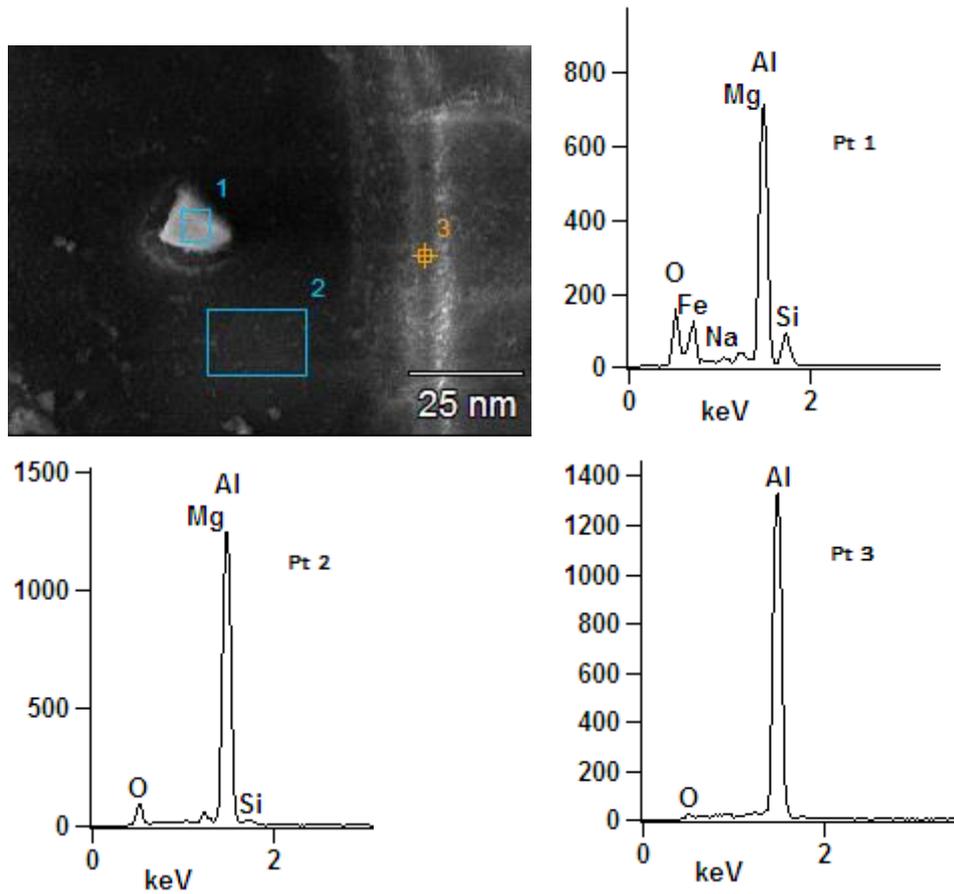
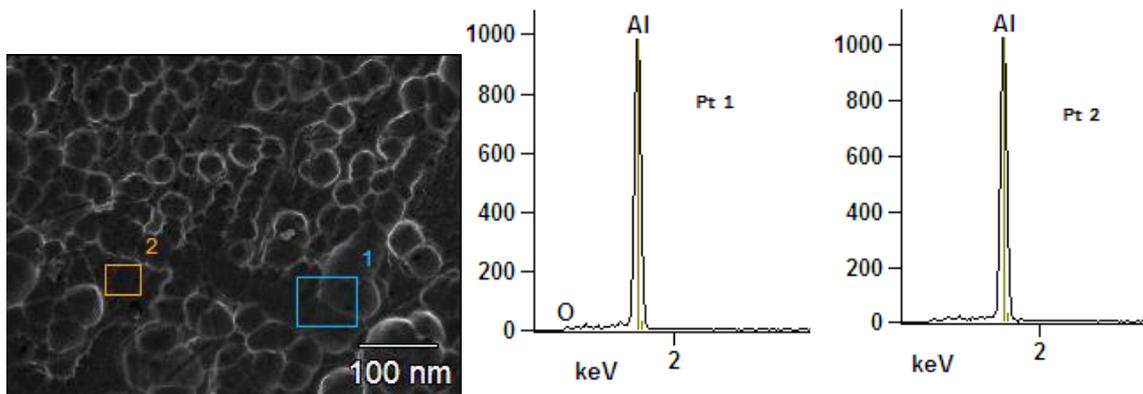
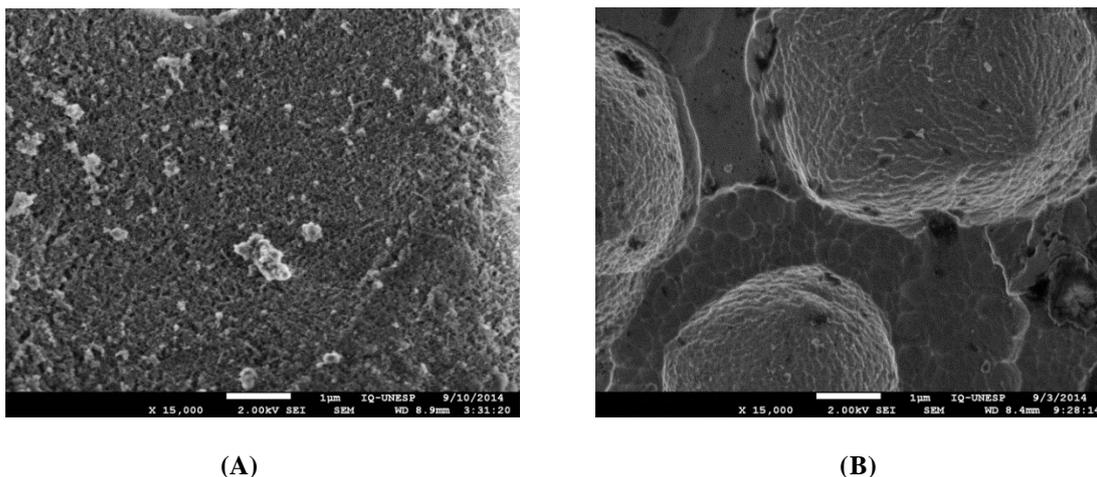


Figura 40 - EDS da liga de alumínio após o tratamento químico B14.



Na micrografia da amostra B13, Figura 41A, observa-se a superfície rica em óxido de alumínio. Na Figura 41B, amostra B14, observa-se na superfície precipitados esféricos que podem ser advindos das nanopartículas que foram adicionadas ao tratamento químico.

Figura 41 - Micrografia da liga de alumínio após o tratamento químico: A)B13 e B)B14.



5.4 Microdureza – Método de Vickers

Foram realizadas medidas das amostras através da dureza de Vickers após todos os tratamentos químicos. Foram realizadas 10 medidas para cada amostra, na Tabela 6 é apresentado o valor máximo, valor mínimo, média e desvio. É observado o mesmo comportamento em todos os casos, que o material que não foi submetido ao segundo tratamento químico (HNO_3), apresenta maior valor de dureza em relação ao tratamento após o banho de ácido nítrico, isso pode ser referido a maior pureza da superfície após o banho de HNO_3 . [55]

Tabela 6 – Dureza de Vickers após todos os tratamentos químicos.

Amostra	B	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Máximo (HV)	79,7	119,8	104,2	113,0	114,8	103,4	68,4	70,0	72,2
Mínimo (HV)	68,1	85,8	89,0	90,2	96,8	92,9	64,2	62,4	60,4
Diferença (HV)	11,6	34,0	15,2	22,8	18,0	10,5	4,2	7,6	11,8
Média (HV)	74,8	97,7	94,7	104,3	101,2	98,0	66,0	65,3	64,4
Desvio	4,0	9,6	5,3	6,5	5,2	3,1	1,5	2,1	3,7

Amostra	B9	B10	B11	B12	B13	B14
Máximo (HV)	89,2	74,3	85,6	72,1	89,8	77,6
Mínimo (HV)	73,6	65,0	58,7	66,8	83,0	66,8
Diferença (HV)	15,6	9,3	26,9	5,3	6,8	10,8
Média (HV)	82,1	67,8	80,6	68,8	86,6	72,8
Desvio	5,2	2,6	8,0	1,5	2,5	3,0

6. CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou ser possível adaptar o tratamento químico alcalino a base de NaOH, NaCl, Na₂SO₄ e HNO₃ para ligas de alumínio da série 6000, otimizando os reagentes e posteriormente a adição de nanopartículas. Esse tratamento desenvolvido é simples e oferece perspectiva para aplicação em outras séries das ligas de alumínio, resultando em uma superfície homogênea e com aspecto de anodizado fosco.

O estado da superfície da liga depende do tratamento aplicado, como demonstrado com a liga em estudo. Na primeira parte do trabalho é observada a melhor aparência após o tratamento B8, com OH⁻, Cl⁻, SO₄⁻² e HNO₃.

Na segunda parte do trabalho é observado a melhor aparência após o tratamento B12, OH⁻, Cl⁻, SO₄⁻², com adição de 1000 mg L⁻¹ de nanopartículas de SiO₂ e HNO₃. Este polimento também apresentou maior resistência a corrosão mesmo após 240h de imersão em NaCl, comparado com a amostra sem nenhum tratamento.

7. REFERÊNCIAS

1. *Fundamentos e aplicações do alumínio*, Associação Brasileira do Alumínio, 2007.
2. VARGEL, C.; *Corrosion aluminium*, ed. Elsevier, 2004.
3. FRANKEL, G. S.; *The Growth of 2-D Pits in Thin-Film Aluminum*, Corrosion Science, 1990, 30, p. 1203-1218.
4. TEIXEIRA, D. G., *Estudos da preparação de superfície da liga AA6063T5 e do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânico a base de siloxano-PMMA para aplicação anticorrosiva*, in *Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico*, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2010.
5. THOMPSON, G. E.; *The role of alloying elements on the surface treatment and finishing of aluminium*, Aluminium Alloys, 2006, 519-521, p. 615-620.
6. MOREIRA, A. H. C. E.; *Efeito do sulfato, nitrato e fosfato na estabilidade eletroquímica do alumínio e da liga de alumínio 6005-t5 em meio de cloreto*, Simpósio brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica, in *Simpósio brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica*, 2002, p. 545-546.
7. MROWKA-NOVOTINIK, G.; *Analysis of intermetallics particles in AlSiMgMn aluminium alloy*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007, 20, p. 155-158.
8. ELANGO VAN, K.; BALASUBRAMANIAN, V.; *Influences of post-weld heat treatment on tensile properties of friction stir-welded AA6061 aluminum alloy joints*, Materials Characterization, 2008, 59, p. 1168-1177.
9. CRITCHLOW, G.W.; BREWIS, D. M.; *Review of surface pretreatments for aluminium alloy*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1996, 16 , p. 255-275.
10. CRITCHLOW, G.W.; MADDISON, A.; *Durability of Adhesive Joints under Impact Conditions*. Surface and Interface Analysis, 1991, 17, p. 539-541.
11. WEGMAN, R. F.; TWISK, J. V.; *How Weathering and Aging Affect Bonded Aluminum*, Adhesives Age, 1967, 10, p. 22.
12. MINFORD, J .D.; *Durability of Structural Adhesive Bonded Aluminum Joints*, Adhesives Age, 1978, 21 , p. 17-23.

13. OSULLIVA, J. P.; WOOD, G. C.; *Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium*, Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1970, 317, p. 511.
14. CHARBONNIER, M., ET AL., NALBONE, G.; LAIRON, D.; VIGNE, J. L.; LEONARDI, J.; CHABERT, C.; HAUTON, J. C.; VERGER, R.; *Hydrolysis of a Mixed (Intralipid) Substrate by Pancreatic Lipase and Phospholipase-A2*. *Reproduction Nutrition Development*, 1986, 26, p. 1202-1203.
15. BROCKMANN, W. P.; MAAS, R.; LANG, E. M.; GONNERMANN, D.; HARTMANN, M.; KLOPPPEL, G.; KELLERMUNCH, G.; *Real-Time Sonography of Intrasclerotal Masses*. *Digitale Bilddiagnostik*, 1986, 6, p. 86-92.
16. VENABLES, J. D.; *Adhesion and Durability of Metal Polymer Bonds*. *Journal of Materials Science*, 1984, 19, p. 2431-2453.
17. BROCKMANN, W.; *Interface Reactions and Their Influence on Long-Term Properties of Metal Bonds*, *Adhesives Age*, 1977, 20, p. 30-34.
18. CHEN, J. M.; VENABLES, J. D.; MCNAMARA, D. K.; SUN, T. S.; HOPPING, R. L.; *Effects of Fluorine Contamination on Microstructure and Bondability of Aluminum Surfaces*. *Sampe Journal*, 1978, 14, p. 22-28.
19. MINFORD, J. D.; *Etching and Anodizing Pretreatments and Aluminum Joint Durability*. *Sampe Quarterly-Society for the Advancement of Material and Process Engineering*, 1978, 9, p. 18-27.
20. DITCHEK, B., J.V. Trombetta, and J.D. Venables, *Sintering of Sialons with an Overpressure of Nitrogen*. *American Ceramic Society Bulletin*, 1979, 58, p. 346-346.
21. VENABLES, J.D., CHEN, J. M.; MCNAMARA, D. K.; SUN, T. S.; HOPPING, R. L.; ET AL.; *Oxide Morphologies on Aluminum Prepared for Adhesive Bonding*. *Applied Surface Science*, 1979, 3, p. 88-98.
22. HENNEMANN, O. D.; BROCKMANN, W.; *Surface-Morphology and Its Influence on Adhesion*, *Journal of Adhesion*, 1981, 12, p. 297-315.
23. DAVIES, R. J.; KINLOCH, A. J.; *The Surface Characterization and Adhesive Bonding of Aluminum*, *Adhesion* 13, 1989, 13, p. 8-22.
24. BISHOPP, J. A.; SIM, E. K.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; *Effects of the Environment on Bonded Aluminum Joints - an Examination by Electron-Microscopy*, *Adhesion* 13, 1989, 13, p. 201-220.

25. PARKER, B. M.; *Environmental Durability of Aluminum Joints with Different Pretreatments*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1993, 13, p. 47-51.
26. DIGBY, R.P.; PACKHAM, D. E.; *Pretreatment of Aluminum - Topography, Surface-Chemistry and Adhesive Bond Durability*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 1995, 15, p. 61-71.
27. BIJLMER, P. F. A.; *Influence of Chemical Pretreatments on Surface Morphology and Bondability of Aluminum*. Journal of Adhesion, 1973, 5, p. 319-331.
28. BREWIS, D.M., COMYN, J.; COPE, B. C.; MOLONEY, A. C.; *Effect of Carriers on the Performance of Aluminum-Alloy Joints Bonded with an Epoxide-Polyamide Adhesive*, Polymer, 1980, 21, p. 344-351.
29. Kollek, H., *Methods for Fast Detection of Contaminants on Metal-Surfaces*. Metall, 1979, 33: p. 247-250.
30. NOLAND, J.S.; *Some Factors in Achievement of Environmental Resistance in 250 Degreesf Structural Adhesives*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1975, p. 20-20.
31. SUN, T.S.; CHEN, J. M.; VENABLES, J. D.; HOPPING, R.; *Effects of Chemical and Thermal Treatments on Composition of 2024 Aluminum Adherend Surfaces*, Applied Surface Science, 1978, 1, p. 202-214.
32. SUN, T.S.; MCNAMARA, D. K.; AHEARN, J. S.; CHEN, J. M.; DITCHEK, B.; VENABLES, J. D.; *Interpretation of Aes Depth Profiles of Porous Al-Anodic Oxides*. Applied Surface Science, 1980, 5, p. 406-425.
33. DAVIS, G.D.; AHEARN, J. S.; MATIENZO, L. J.; VENABLES, J. D.; *Use of Hydration Inhibitors to Improve Bond Durability of Aluminum Adhesive Joints*. Journal of Materials Science, 1985, 20, p. 975-988.
34. TRAWINSKI, D.L.; MCNAMARA, D, K.; VENABLES, J.D.; *Adhesive Bonding to Conversion Coated Steel Surfaces*. Sampe Quarterly-Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1984, 15, p. 6-13.
35. MINFORD, J. D.; *Comparative-Study of Aluminum Joint Strength and Durability with Varying Thickness, Boehmite-Type Oxide Surfaces*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1982, 184, p. 44.
36. TEIXEIRA. S. D.; *Tratamento químico da superfície de ligas á base de alumínio em soluções alcalinas*, in Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico, 2005, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

37. SEHGAL, A. D. L.; FRANKEL, G. S.; *Pitting in aluminum thin films - Supersaturation and effects of dichromate ions*. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145, p. 2834-2840.
38. VAN GHEEM, E. J.; VEREECKEN, L. P.; *Influence of different anions on the behaviour of aluminium in aqueous solutions*. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32, p. 1193-1200.
39. FLIS, J.; KOWALCZYK, L.; *Effect of Sulfate Anions on Tunnel Etching of Aluminum*. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25, p. 501-507.
40. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.; *Pitting corrosion of aluminum*, Corrosion Science, 1999, 41, p. 1743–1767.
41. YITAN WANG, J. F.; ZHIAN TAN, H. W.; *Electrochemical impedance spectroscopy aptasensor for ultrasensitive detection of adenosine with dual backfillers*. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 60, p. 218–223.
42. BARSOUKOV, E. A. M. J. R.; *Impedance Spectroscopy: Theory, Experimental and Applications*, 2005, Wiley Interscience.
43. COGGER, N. D. E. N. J.; *An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement*, S. analytical, 1999.
44. *Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, in Application Note, G. Instruments, 2007.
45. DEDAVID, B. A. G.; MACHADO, G. C. I.; *Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores* ed. P.A. EDIPUCRS. 2007: Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento 60.
46. ORAZEN, M.E.; TRIBOLLET, B.; *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, ed. T.E.S., Series, 2008.
47. NAGATANI, T.; SAITO, S.; SATO, M.; YAMADA, M.; *Development of an Ultra High-Resolution Scanning Electron-Microscope by Means of a Field-Emission Source and in-Lens System*. Scanning Microscopy, 1987, 1, p. 901-909.
48. CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUAREZ, A.; HERRERA, M.; JUAREZ, J.; *Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method*. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 178, p. 128-134.

49. GUERREIRO, M. R.; *Estudo da interação Al-Mg no sistema ternário Cu-Al-Ag* in *Instituto de Química*, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2001, p. 268.
50. KANG, S. K. K.; Y. C.; LEE, J. W.; KWON, D.; KIM, J. Y.; *Effect of contact angle on contact morphology and Vickers hardness measurement in instrumented indentation testing*. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2014, 85, p. 104-109.
51. MALACHESKY, P.; *The encyclopedia of the electrochemistry of elements VI-3 aluminium*, New York, 1976,
52. CLAY, M.; CUI, Q. Z.; SHA, Y. Y.; CHEN, J. H.; RONDINONE, A. J.; WU, Z. L.; CHEN, J. L.; GU, Z. Y.; *Galvanic synthesis of bi-modal porous metal nanostructures using aluminum nanoparticle templates*, *Materials Letters*, 2012, 88, p. 143-147.
53. REIS, F. M.; DE MELO, H. G.; COSTA, I.; *EIS investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer*, *Electrochimica Acta*, 2006, 51, p. 1780-1788.
54. DE OLIVEIRA, J. C. P. T.; *Evolução da microestrutura e da textura durante a laminação a frio e a recristalização de alumínio com diferentes níveis de pureza* in *Engenharia Metalúrgica e dos Materiais*, Universidade de São Paulo, 2009.
55. KNUDSEN, O. O.; TANEM, B. S.; BJORGUM, A.; MARDALLEN, J.; HALLENSTVET, M.; *Anodising as pre-treatment before organic coating of extruded and cast aluminium alloys*. *Corrosion Science*, 2004, 46, p. 2081-2095.