

A IMPLANTAÇÃO DE FERRO POR ELETRODEPOSIÇÃO NO FILME DE Al_2O_3 CRESCIDO POR ANODIZAÇÃO

K. Provazi* , I. M. Sato, V. L. R. Salvador, E.J. Pessine
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – São Paulo – SP –Brasil CEP: 05508-000 * kpsouza@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

O emprego do alumínio anodizado pode ser ampliado, alterando algumas propriedades do filme anódico. A implantação metálica por eletrodeposição pode contribuir neste propósito. Neste trabalho estão sendo avaliadas as condições experimentais de anodização para a formação de um filme anódico, focando especialmente a variação da porosidade. As melhores condições experimentais que favoreçam uma implantação de ferro satisfatória são também estudadas. O filme anódico preparado sobre a liga Al-6062, em solução eletrolítica mista de H_2SO_4 0,85 M + 0,65 M de H_3PO_4 M abrigou uma quantidade de ferro maior, que o filme preparado em H_2SO_4 1,7 M puro, não alterando entretanto, a morfologia, a uniformidade da espessura e também a microdureza. O tratamento químico pós-anodização mais efetivo para o aumento da porosidade do filme, favorecendo a implantação metálica, foi em solução de $H_2C_2O_4$.

Palavras-chave: Anodização, implantação metálica, ferro, eletrodeposição

INTRODUÇÃO

A oxidação espontânea do alumínio no ar e na água é interrompida parcialmente por meio da formação de um filme denso de óxido, denominado de camada de barreira, a espessura deste filme está em torno de 3 a 5 nm. Um filme óxido mais espesso (com 5 a 100 μm), poroso e com grande resistência à corrosão e à abrasão pode ser formado sobre a superfície do metal dentro de condições experimentais apropriadas, por anodização.

O revestimento do alumínio preparado anodicamente tem como característica sua porosidade que pode ser controlada. Quando o filme tem baixa porosidade o substrato fica mais protegido contra a corrosão (anodização dura). Para filmes mais porosos é possível não só através da selagem como também da deposição/eletrodeposição de materiais distintos no interior dos poros (polímeros, óxidos, metais, etc) alterar as suas propriedades e ampliar o uso deste alumínio anodizado.

A espessura total do filme óxido de barreira e anódico assim como, a sua porosidade dependem da composição e da temperatura do eletrólito, do tempo de anodização, do potencial/corrente aplicada, etc. O número de poros/área e o diâmetro dos poros, após se formarem e se estabilizarem, sem nenhum crescimento adicional durante a etapa de anodização podem entretanto, serem alterados. O diâmetro dos poros do filme anódico pode ser aumentado através de um tratamento químico adequado após o processo de anodização. Este tipo de tratamento deve ter suas condições experimentais controladas

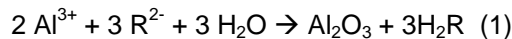
para que não haja o ataque excessivo ao filme anódico, modificando suas propriedades físicas e químicas.

O H_3PO_4 utilizado como eletrólito na anodização é conhecido por formar filmes anódicos bem porosos e assim, adequados para receber a implantação de outros materiais. Porém, para a obtenção de filmes porosos (preparados com eletrólito de H_3PO_4) e ao mesmo tempo resistentes à corrosão e abrasão (obtidos utilizando como eletrólito o H_2SO_4), pode-se empregar uma mistura eletrolítica por exemplo de H_2SO_4 e H_3PO_4 , que atenda a estas duas necessidades.

O processo de anodização é constituído por três etapas, cada uma delas exercendo um impacto nas propriedades da nova superfície (Descamps et al., 1996). Essas três etapas são:

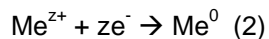
1. Pré-tratamento da superfície do alumínio: lixamento/polimento, decapagem e ativação.
2. o processo de anodização num eletrólito sob parâmetros controlados e;
3. a etapa de acabamento que pode ser a selagem ou a incorporação de metais ou compostos químicos para alterar propriedades do filme óxido como: condutividade (Fe, C, etc), resistência à corrosão (sais de terras-raras seguido de tratamentos térmicos), resistência à abrasão (Pb), ou simplesmente colorir.

A reação global de anodização é mostrada da seguinte forma simplificada:



onde R^{2-} é um ânion bivalente proveniente do eletrólito.

A implantação metálica no filme óxido anódico realizada via eletrodeposição segue o procedimento usual, com a seguinte reação geral:



Há forte influência da concentração do H_2SO_4 e da densidade de corrente aplicada na anodização, sobre o mecanismo (Patermarakis et al., 2001) de crescimento dos filmes de Al_2O_3 . A camada de barreira ao incorporar sais de sulfato, como o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, favorecem um crescimento não uniforme da camada anódica, afetando tanto uma incorporação metálica no filme como também uma possível etapa de selagem. Assim, o filme anódico preparado em meio de H_2SO_4 incorpora íons SO_4^{2-} resultado da combinação de cerca de 15 a 30 % do oxigênio presente no filme com o enxofre; que passa a afetar a etapa posterior de alteração da sua composição através de uma dopagem.

Então, a dopagem do filme anódico é um processo que deve levar em consideração as características do filme quanto aos poros (diâmetro, quantidade, composição, etc), a natureza do substrato e também as condições em que a etapa de anodização foi realizada.

Com o objetivo de melhorar/alterar as propriedades dos filmes de Al_2O_3 porosos, tem sido usada a eletrodeposição de alguns metais (Dimogerontakis et al, 1998; Serebrennikova & Vanysec, 1997 Wolowik & Janik-Czachor, 1999) como o Ni, Ag, Sn, Au, Fe e Co, que resultaram em novos produtos que

estão sendo empregados para produzir dispositivos de gravação e de memória magnética (Kawai & Ueda, 1975) , placas para absorver seletivamente a radiação solar (eletrodeposição de Ni) (Varol & Hinsch, 1996) e o usual para colorir. Polímeros também podem modificar a composição do filme de alumina e alterar a sua propriedade ótica (Martin et al., 1978). Há a melhora da resistência à corrosão do alumínio, também alcançada, através do mesmo processo de implantação metálica/intermetálica no filme anódico (Bethencourt et al., 1998).

O presente trabalho estuda as melhores condições de anodização e tratamento para a formação de um filme anódico mais poroso sobre o alumínio, que conduzam não só a sua proteção, como também venham a permitir a incorporação adequada de ferro por eletrodeposição.

O estudo do mecanismo da implantação de ferro ao filme anódico por eletrodeposição, com o objetivo de alterar as características condutoras do filme é um campo de pesquisa em aberto (Yang et al., 2000). O novo filme anódico ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}$), por ter condutividade elétrica, amplia as aplicações do alumínio anodizado, somando outra propriedade ao lado das grandes vantagens que já possui em relação aos outros metais utilizados como condutores, ou seja, ter peso específico 4,2 vezes menor que o do chumbo e 3,3 vezes menor que o do cobre, e também, ter uma condutividade elétrica 1,5 vezes maior que a do cobre e 7,8 vezes maior que a do chumbo, e ainda ser mais barato (Yolshina et al., 1999).

Para contribuir nesta investigação, foram realizadas eletrodeposições de ferro sobre alumínio anodizado, com controle da corrente contínua em meio sulfúrico puro (H_2SO_4 1,7 M) e com eletrólito misto constituído por 0,85M H_2SO_4 + 0,65M H_3PO_4 . Dois tipos de tratamentos químicos pós-anodização foram estudados, a fim de aumentar o diâmetro dos poros.

A modificação da composição do filme anódico produzido foi realizada com uma implantação metálica por eletrodeposição de ferro em meio de sulfato onde alguns parâmetros do processo foram estudados e, a análise da nova superfície acompanhada por microscopia ótica, de varredura com EDS e por FRX.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pré-tratamento das amostras

As amostras de Al-6062 com 1 mm de espessura foram lixadas com lixas de carbeto-silício granos 200, 400 e 600, decapadas com NaOH 1,9 M, neutralizadas em HNO_3 10,55 M e lavadas em água corrente.

Anodização

Para a anodização, a técnica empregada foi a potenciostática com corrente contínua, mantendo o potencial em 23 V durante 40 minutos e à 20°C, para os eletrólitos puro H_2SO_4 1,7 M e misto 0,85M H_2SO_4 + 0,65M H_3PO_4 .

Tratamentos para alterar a porosidade do filme anódico

Parte das amostras anodizadas em H_2SO_4 1,7 M foi submetida a dois tratamentos químicos distintos, para alterar o diâmetro dos poros presentes na camada anódica. Em cada tratamento, variou-se o tempo de permanência das amostras mergulhadas em diferentes soluções ácidas e em seguida lavadas em água corrente.

O esquema de tratamento adotado foi o seguinte:

- (a) Amostras anodizadas mergulhadas em H_3PO_4 0,10 M por 20 e 30 minutos e,
- (b) Amostras anodizadas mergulhadas em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,78 M por 1, 2 e 3 horas

A microdureza das amostras obtidas foi determinada e a morfologia analisada por MO e MEV, e os resultados comparados com as amostras sem tratamento. As micrografias de topo e de perfil permitiram avaliar o grau do ataque químico sobre a superfície do filme anódico.

Eletrodeposição de ferro no alumínio anodizado

Para as eletrodeposições, a técnica empregada foi a galvanostática com corrente contínua, feitas em solução eletrolítica de $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1,02 M + H_2SO_4 0,0025 M aplicando-se uma densidade de corrente de 30 mA/cm^2 , à temperatura ambiente. Os ensaios duraram 10, 20 e 40 minutos.

Para análise do filme anódico contendo o ferro eletrodepositado, as amostras foram cortadas, embutidas e polidas para os ensaios no microdurômetro, analisador de imagens e microscópio ótico; para as análises no MEV com EDS, e FRX, as amostras não necessitaram do tratamento metalográfico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

I. Efeito da composição do eletrólito utilizado na anodização sobre o filme anódico.

Para se obter um filme anódico adequado para receber um implante posterior, foi feito um estudo na etapa de anodização variando-se a composição do eletrólito e os parâmetros do processo.

I.1 Influência da composição eletrolítica sobre a morfologia do filme anódico.

O eletrólito misto empregado, de composição H_3PO_4 0,65M + H_2SO_4 0,85 M permite a obtenção

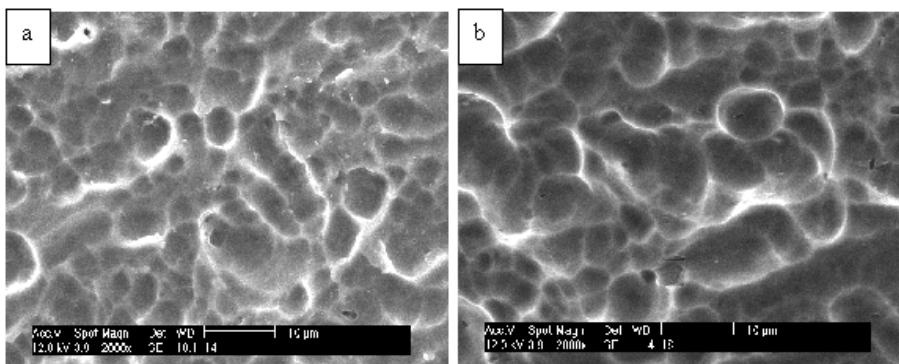


Figura 1: Micrografias do MEV da superfície do Al anodizado, $E=23\text{V}$, sob CC, $t=40\text{min.}$, $T=20^\circ\text{C}$, em: (a) H_2SO_4 1,7M, (b) H_2SO_4 0,85 M + H_3PO_4 0,65 M.

de um filme anódico mais poroso, pela ação do H_3PO_4 , mas mantendo ainda uma resistência à corrosão e à abrasão, alcançada através do desempenho do H_2SO_4 .

Em linhas gerais, na anodização, o eletrólito empregado além de

contribuir para a reação eletroquímica, também pode atacar quimicamente a superfície do filme anódico, tornando-o mais ou menos poroso. A extensão do ataque, mostrada pela quantidade de poros com suas dimensões alteradas, é função da natureza e concentração do eletrólito, além da temperatura do banho e da duração da anodização.

A micrografia obtida por MEV mostrada na figura 1 é da superfície de um filme anodizado nos eletrólitos (a) H_2SO_4 1,7 M puro, e (b) H_3PO_4 0,65M + H_2SO_4 0,85 M. É possível observar, que ação da mudança na composição do eletrólito não causou diferenças significativas na morfologia do filme, indicando que o eletrólito misto produz um filme com características bem próximas ao preparado com eletrólito puro. Assim, o ataque do eletrólito misto, etapa química, sobre o filme anódico não danifica sua superfície na extensão que a análise realizada com o MEV permitiu identificar.

1.2 Influência da composição eletrolítica sobre a espessura e o grau de cobertura do filme anódico.

A mudança na composição do eletrólito não modificou acentuadamente o grau de cobertura, pois foi mantida a uniformidade da espessura da camada anódica, como pode ser visto nas micrografias da seção transversal da amostra anodizada, na figura 2. Este comportamento indica que o ataque químico do eletrólito sobre a superfície do filme anódico, que ocorre simultaneamente ao crescimento deste filme, não foi muito intenso, pois não alterou fortemente o grau de cobertura deste filme.

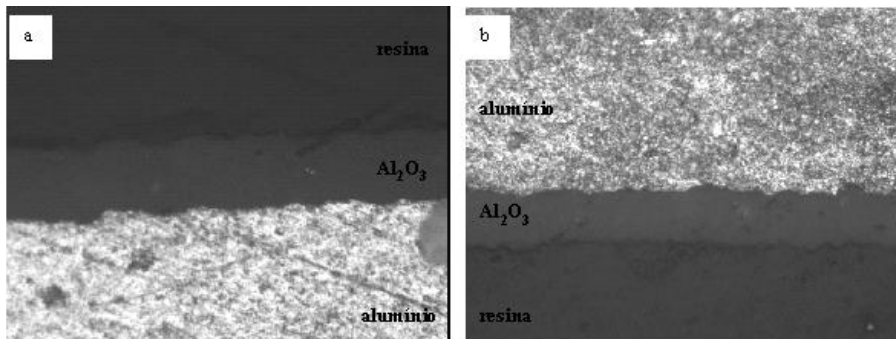


Figura 2. Micrografias do analisador de imagens da seção transversal do Al anodizado, $E=23\text{V}$, sob CC, $t=40\text{ min.}$, $T=20^\circ\text{C}$, em: (a) H_2SO_4 0,85 M + H_3PO_4 0,65 M; e (b) H_2SO_4 1,7 M.

O critério para a escolha do melhor eletrólito para a anodização deverá ser o que proporcionar um filme que abrigue num implante a maior quantidade de ferro.

A tabela 1 lista as espessuras e microdurezas medidas

em cada filme anódico preparado quando se altera a composição do eletrólito, e mostra que o filme preparado no eletrólito misto possui microdureza inferior, o que estaria indicando maior porosidade e condições mais favoráveis para uma implantação metálica posterior.

Tabela 1: Influência da composição do eletrólito empregado na anodização, sobre a espessura e a microdureza dos filmes anódicos.

Composição do eletrólito	Espessura (μm)	Microdureza (Hv)
H_2SO_4 1,7 M puro	38	358
H_3PO_4 0,65M + H_2SO_4 0,85 M	29,2	315

Além disso, a variação da espessura com a variação da composição eletrolítica não foi significativa a ponto de alterar o grau de cobertura do filme sobre o alumínio.

II. Efeito dos tratamentos pós-anodização sobre o filme anódico.

O tratamento para alterar a porosidade do filme anódico foi realizado apenas nas amostras anodizadas em eletrólito H_2SO_4 1,7 M. Aplicou-se um procedimento químico com o objetivo de alterar a porosidade da camada anódica para facilitar a incorporação metálica, sem comprometer tanto a proteção do substrato como também, as características da camada. As alterações na espessura, no grau de cobertura e na microdureza do filme foram acompanhadas com o microdurômetro, o microscópio óptico, o microscópio eletrônico de varredura e o analisador de imagens.

II.1 Efeito dos tratamentos pós-anodização sobre a morfologia dos filmes anódicos.

A ação do ácido oxálico sobre a morfologia do filme anódico é bem severa, enquanto que o tratamento realizado em meio somente de ácido fosfórico, apenas aumentou o diâmetro das pequenas crateras, que já eram encontradas na superfície do filme sem o tratamento. Este comportamento pode ser visto nas figuras 3 e 4 a seguir. Na figura 3, as micrografias da superfície do filme anódico (a) sem tratamento e (b) com tratamento de imersão em H_3PO_4 por 20 minutos, mostram que a superfície do filme foi muito pouco alterada.

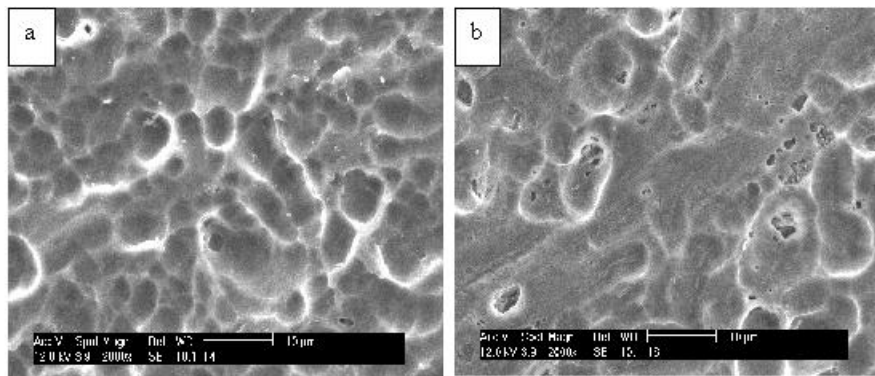


Figura 3: Micrografias do MEV da superfície do Al anodizado, $E=23\text{V}$, sob CC, $t= 40$ min., $T= 20^\circ\text{C}$, em H_2SO_4 1,7 M. (a) sem tratamento (b) tratada em H_3PO_4 0,1 M por 20 min.

E, na figura 4, as micrografias obtidas em MEV da superfície das amostras com tratamento em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,78 M por: (a) 1 hora, (b) 2 horas e (c) 3 horas mostram a evolução do aumento no grau de alteração da morfologia da superfície do filme de Al_2O_3 .

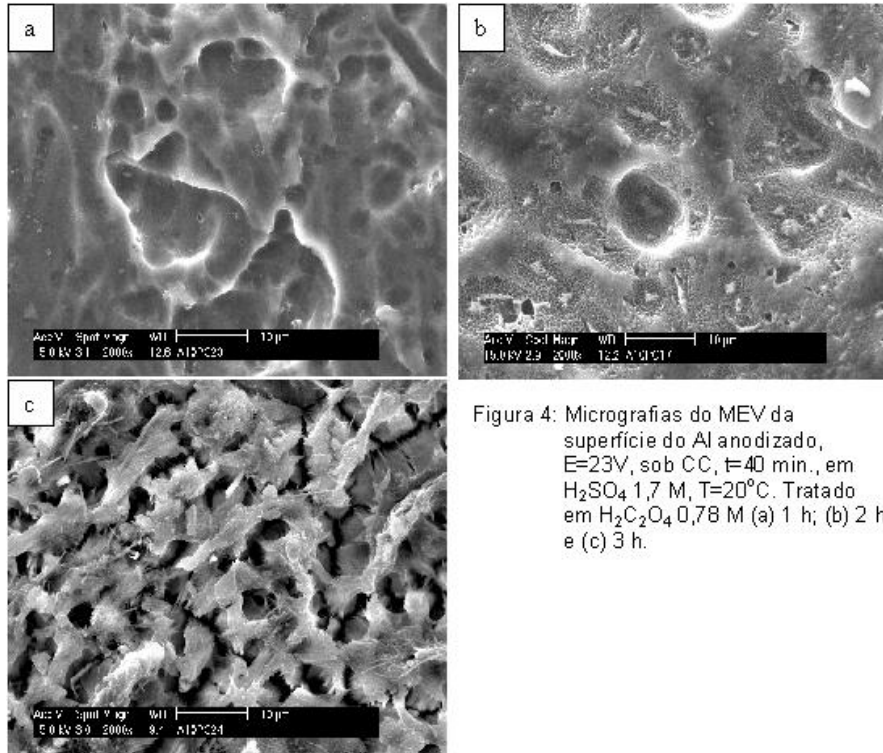


Figura 4: Micrografias do MEV da superfície do Al anodizado, $E=23V$, sob CC, $t=40$ min., em H_2SO_4 1,7 M, $T=20^\circ C$. Tratado em $H_2C_2O_4$ 0,78 M (a) 1 h; (b) 2 h e (c) 3 h.

A morfologia da superfície do filme de Al_2O_3 tratada com ácido oxálico por 1 hora apresenta o mesmo aspecto das amostras não tratadas e mostradas nas figuras 1(a) e 4(a), porém, após 2 e 3 horas de tratamento no mesmo eletrólito, a morfologia da superfície sofre acentuada alteração como mostra as micrografias obtidas por MEV nas figuras 4 (a, b, c). Essas observações foram complementadas, por meio

da análise das micrografias óticas da secção transversal, das mesmas amostras obtidas utilizando o analisador de imagens. As alterações na morfologia são indicativas da modificação das dimensões dos poros do filme anódico e não necessariamente da formação de novos poros.

II.2 Efeito dos tratamentos pós-anodização sobre a microdureza dos filmes anódicos.

A microdureza dos filmes foi medida antes e após os tratamentos, e os resultados são dados na tabela 2, é possível observar que quanto maior é o ataque proporcionado pelo tratamento, ou seja, quanto mais intensa é a ação de dissolução da solução usada no tratamento do filme, menor a microdureza deste. Estes resultados estão de acordo com as micrografias obtidas da superfície e da secção transversal das amostras, figuras 2, 3 e 4 e do analisador de imagens, que mostram o ataque acentuado com tratamento com $H_2C_2O_4$ por 2 e 3 horas, onde houve variação sensível na morfologia, afetando a uniformidade da espessura desses filmes. Um filme com microdureza inferior estaria indicando uma maior porosidade.

Tabela 2: A microdureza dos filmes anódicos antes e após os tratamentos químicos pós-anodização.

Tratamento	Microdureza (Hv)	Observações
Sem tratamento	358	Espessura da camada uniforme (grau de cobertura bom)
H ₃ PO ₄ 0,1 M por 20 min	335	Espessura da camada uniforme (grau de cobertura bom)
H ₃ PO ₄ 0,1 M por 30 min	316	Espessura da camada uniforme (grau de cobertura bom)
H ₂ C ₂ O ₄ 0,78 M por 1 h.	338	Espessura da camada uniforme (grau de cobertura bom)
H ₂ C ₂ O ₄ 0,78 M por 2 h.	284	Uniformidade da espessura ruim (grau de cobertura ruim)
H ₂ C ₂ O ₄ 0,78 M por 3 h.	---	Camada muito danificada, impossível fazer medida de microdureza (grau de cobertura muito ruim)

II.3 Efeito dos tratamentos pós-anodização sobre os filmes anódicos quanto a espessura e a sua uniformidade.

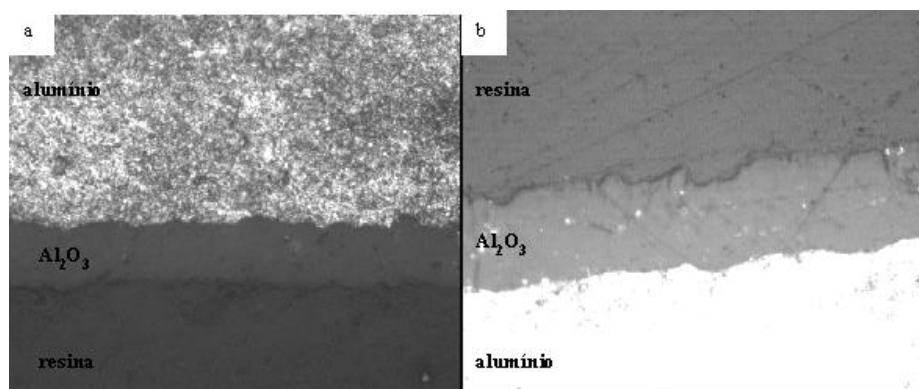


Figura 5: Micrografia por analisador de imagens, da seção transversal do Al anodizado, E=23V sob CC, t=40 min., em H₂SO₄ 1,7 M puro, (a) s/ tratamento (b) tratada em H₃PO₄ 0,1 M por 20 min.

As micrografias obtidas no analisador de imagens da figura 5, mostram que a parte externa da camada anódica foi pouco atacada após o tratamento com H₃PO₄ por 20 minutos, não alterando o grau de cobertura da camada.

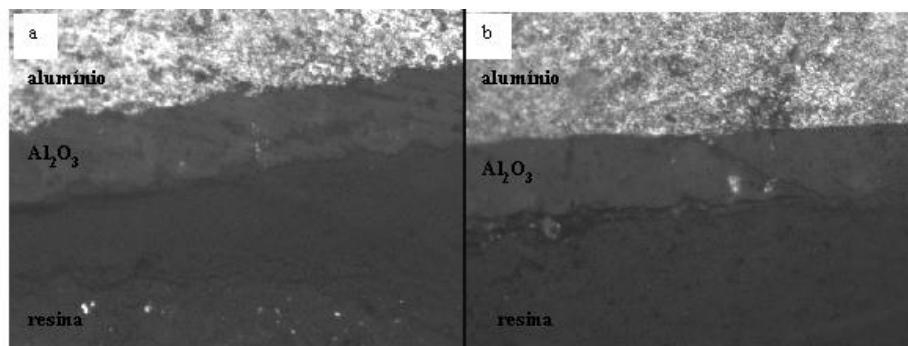


Figura 6: Micrografia obtida por analisador de imagens da seção transversal do Al anodizado E=23 V, CC, t=40 min. em H₂SO₄ 1,7 M puro. Tratado:(a) H₃PO₄0,1 M por 30 min. e (b) em H₂C₂O₄0,7 M por 1 h.

Quando o tratamento é feito com H₃PO₄ por 30 minutos a camada se apresenta em escamas mostradas na Figura 6 (a), indicando uma maior fragilidade da camada ao receber o tratamento

metalográfico, já a camada tratada com $H_2C_2O_4$ durante 1 hora não apresentou modificações relevantes em relação à amostra sem tratamento, figura 6 (b). O grau de cobertura não foi alterado com esses

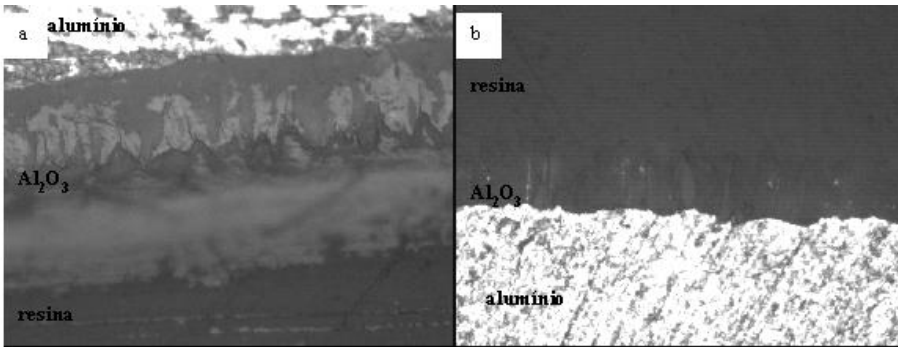


Figura 7: Micrografia obtida por analisador de imagens da seção transversal do Al anodizado $E=23V$, CC, $t=40$ min. em H_2SO_4 1,7 M puro. Tratado em: (a) $H_2C_2O_4$ 0,8 M por 2 h; e (b) $H_2C_2O_4$ 0,8 M por 3 h.

tratamentos.

As micrografias da Figura 7 mostram que os tratamentos em $H_2C_2O_4$ por 2 e 3 horas alteram de forma significativa a uniformidade da espessura da camada anódica ou seu grau de cobertura, sendo que no

segundo caso é possível visualizar somente fragmentos da camada e em forma de pontas. Portanto, esses dois tratamentos não são recomendáveis pois além de prejudicar a proteção do alumínio, não se adequariam para alojar espécies químicas. Foram feitas micrografias de topo das amostras preparadas sob as mesmas condições apresentadas nas figuras 5, 6 e 7 para consolidar a análise apresentada.

As espessuras mostradas na tabela 3, obtidas no analisador de imagens, estão de acordo com os resultados obtidos anteriormente (Provazi & Pessine, 2003) e mostram que quanto mais intenso o ataque químico da solução utilizada no tratamento do filme, menor a sua espessura. Há também, causado pelo mesmo fenômeno, o aumento da porosidade do filme (diminuição da microdureza) com a alteração da sua morfologia (presença de maior quantidade de “crateras” na superfície).

Tabela 3: Efeito dos tratamentos pós-anodização sobre a espessura dos filmes anódicos

Solução/duração	Espessura (μm)
H_3PO_4 por 20 minutos	29,0
H_3PO_4 por 30 minutos	27,9
$H_2C_2O_4$ por 1 hora	27,6
$H_2C_2O_4$ por 2 horas	25,6
$H_2C_2O_4$ por 3 horas	21,9

III. Influência da implantação de ferro no filme anódico.

A influência da implantação metálica, por eletrodeposição sobre a morfologia, espessura e grau de cobertura foi estudada por meio da avaliação do teor de ferro encontrado nos substratos preparados anodicamente.

III.1 Estudo da implantação de ferro por eletrodeposição. Análise da camada anódica por FRX.

A variação da composição do eletrólito utilizado na anodização não alterou consideravelmente a microdureza, espessura e o grau de cobertura do filme de óxido anódico. O tratamento pós-anodização por outro lado altera numa extensão não mensurável com as análises realizadas, assim, o parâmetro estabelecido para a escolha do eletrólito apropriado aos nossos objetivos deverá ser, o teor de ferro encontrado na camada anodizada e avaliado por FRX.

Na análise por FRX, o programa de análise quantitativa dos dados utiliza os valores da densidade do alumínio e da camada anódica, além da espessura do filme para fornecer precisamente o teor dos componentes da camada anódica. Como o valor exato da densidade de cada filme preparado sob distintas condições experimentais ainda não foi obtido, os resultados da composição do filme anódico fornecidos pela técnica serão considerados apenas comparativamente para qualificar o teor de ferro em cada amostra. A composição dos filmes determinada por FRX e preparados variando-se o eletrólito da anodização e a duração da eletrodeposição, sem tratamento para alterar o diâmetro dos poros estão mostradas na tabela 4.

Tabela 4: Composição da camada anódica por FRX das amostras preparadas em (A) H_2SO_4 1,7M e (B) H_3PO_4 0,65M + H_2SO_4 0,85 M e sem tratamento pós-anodização.

Amostra	Duração da eletrodeposição (min.)	Composição (%)			
		Al	O	Fe	S
A	20	34,596	61,785	0,077	3,464
A	40	38,609	57,479	0,108	3,718
B	20	39,434	57,042	0,130	3,301
B	40	38,294	58,312	0,139	3,169

O teor de ferro encontrado em amostras anodizadas em eletrólito misto foi maior nos dois tempos de duração da eletrodeposição estudados, assim, o eletrólito misto favorece uma implantação metálica.

A eletrodeposição de ferro em três tempos diferentes (10, 20 e 40 minutos), foi feita nas amostras anodizadas em H_2SO_4 1,7M puro sem tratamento e com tratamento em H_3PO_4 e em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, assim como nas amostras anodizadas em eletrólito misto; todas as amostras foram analisadas por FRX para determinar a quantidade de ferro presente em cada uma delas, a influência da presença do ferro no filme anódico foi acompanhada com as análises realizadas por MEV, MO e analisador de imagens.

Da Tabela 5, é possível estabelecer que o tratamento com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ incorporou maior quantidade de ferro no filme anódico comparado ao preparado em H_3PO_4 . Quanto aos eletrólitos empregados na etapa de anodização, o misto proporcionou o crescimento de filmes que após a eletrodeposição

possuíram maior quantidade de ferro. Após a limpeza no ultra-som, as amostras limpas apresentaram uma pequena diminuição no teor de ferro. A quantidade de ferro perdida na limpeza, corresponderia aos íons de ferro, que não foram solubilizados após a lavagem da etapa de eletrodeposição e que estariam presentes na solução eletrolítica, e que ficaram agregadas ao filme por adsorção.

Tabela 5: Composição dos principais elementos da camada anódica obtida por fluorescência de raios X.

Anodização	Duração da eletrodeposição (min.)	Composição (%)			
		Al	O	Fe	S
H ₂ SO ₄ 1,7 M s/ tratamento	20	34,596	61,785	0,077	3,464
H ₂ SO ₄ 1,7 M s/ tratamento	40	38,609	57,479	0,108	3,718
H ₂ SO ₄ 1,7 M tratamento em H ₃ PO ₄ 20 minutos	20	34,461	62,387	0,079	3,002
H ₂ SO ₄ 1,7 M tratamento em H ₃ PO ₄ 20 minutos	40	36,947	59,397	0,090	3,694
H ₂ SO ₄ 1,7 M tratamento em H ₃ PO ₄ 30 minutos	20	35,978	60,466	0,088	3,395
H ₂ SO ₄ 1,7 M tratamento em H ₃ PO ₄ 30 minutos	40	37,509	58,371	0,095	3,944
H ₂ SO ₄ 1,7 M tratamento em H ₂ C ₂ O ₄ 1 hora	20	33,797	62,320	0,116	3,680
H ₂ SO ₄ 1,7 M tratamento em H ₂ C ₂ O ₄ 1 hora	40	40,025	55,849	0,126	3,931
H ₂ SO ₄ 1,7 M tratamento em H ₂ C ₂ O ₄ 2 horas	40	32,096	63,872	0,142	3,794
H ₂ SO ₄ 1,7 M tratamento em H ₂ C ₂ O ₄ 3 horas	40	53,214	43,539	0,236	2,892
H ₃ PO ₄ 0,65M + H ₂ SO ₄ 0,85 M	10	37,049	59,873	0,119	2,885
H ₃ PO ₄ 0,65M + H ₂ SO ₄ 0,85 M	20	39,434	57,042	0,130	3,301
H ₃ PO ₄ 0,65M + H ₂ SO ₄ 0,85 M	40	38,294	58,312	0,139	3,169
Idem após limpeza no ultrasson	40	35,515	61,647	0,127	2,736

III. 2 Estudo da implantação de ferro por eletrodeposição. Análise morfológica dos filmes anódicos modificados por MEV e EDS.

A figura 8 a e b mostra a alteração nas micrografias obtidas por MEV, da superfície da camada

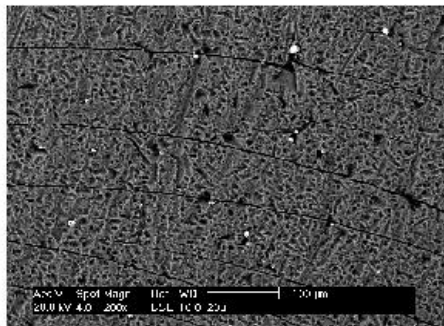
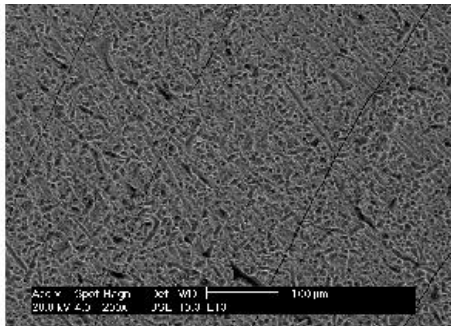


Figura 8: Micrografias obtidas por MEV da superfície do filme anódico preparado com eletrólito misto (a) sem eletrodeposição de ferro e (b) com ferro eletrodepositado por 40 min, $i_{\text{eletrodep}} = 30 \text{ mA/cm}^2$.

de óxidos preparados em eletrólito misto na presença do ferro eletrodepositado durante 40 minutos. Os pontos brancos na figura 8b, correspondem a partículas de ferro e determinadas qualitativamente por EDS (Figura 9). O mesmo comportamento foi observado também nas amostras com tempo de eletrodeposição de 10 e 20 minutos, apresentando quantidade de ferro compatível com a duração da etapa de eletrodeposição.

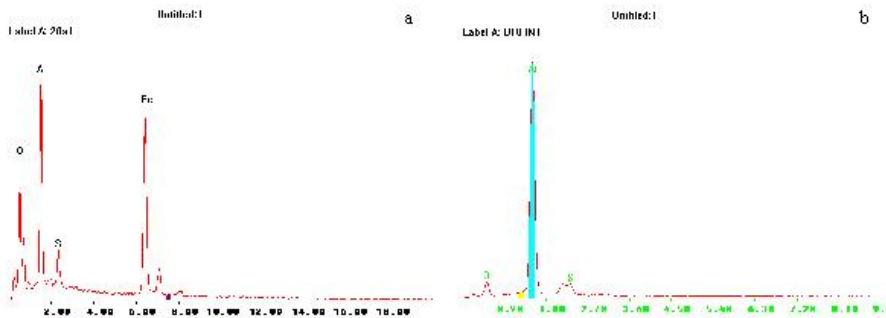


Figura 9: Composição do filme anódico por EDS (a) pontos brancos da micrografia da figura 4 b e (b) região sem ponto branco da mesma amostra.

Esses resultados confirmam a presença de ferro eletrodepositado no filme de óxido anódico.

III.3 Estudo da implantação de ferro por eletrodeposição. Análise da uniformidade da espessura do filme anódico.

Micrografias eletrônicas de varredura também foram obtidas da seção transversal do filme anódico modificado.

As figuras 10a, 10b e 10d são de amostras anodizadas com o mesmo eletrólito, porém com tempos de eletrodeposição diferentes, 10, 20 e 40 minutos respectivamente. De perfil os pontos brancos observados correspondem às partículas de ferro, e foram analisadas por EDS, (Figura 11). A resolução do microscópio utilizado não permite a visualização das partículas de ferro no interior dos poros, já que o diâmetro dos poros está em torno de 30 nm.

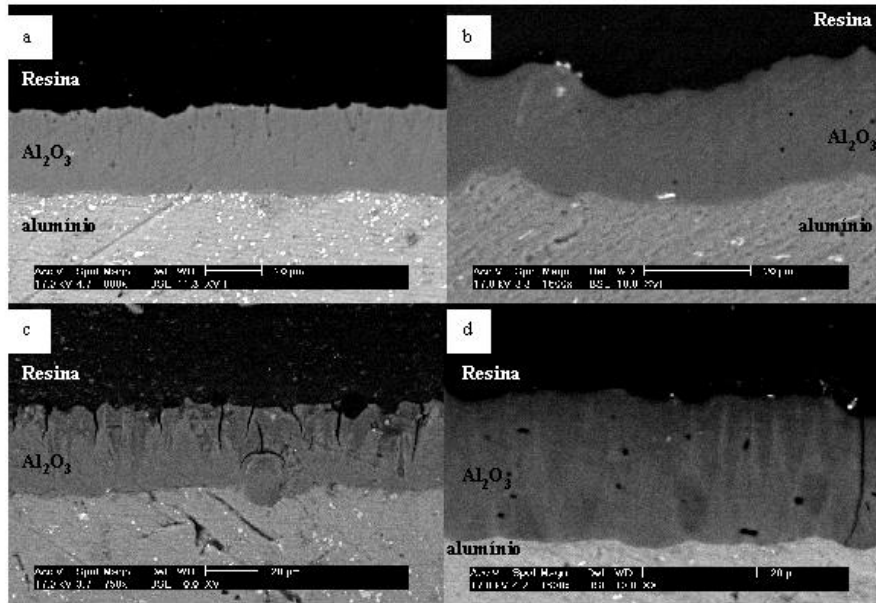


Figura 10: Micrografias obtidas por MEV da seção transversal do filme anódico anodizado em: (a) eletrólito misto, Fe eletrodepositado por 10 min.; (b) eletrólito misto, Fe eletrodepositado por 20 min.; (c) H_2SO_4 1,7 M, tratada em $H_2C_2O_4$ por 2 h, Fe eletrodepositado por 20 min. e (d) eletrólito misto, Fe eletrodepositado por 40 min.

A micrografia da figura 10c mostra que a camada anódica da amostra anodizada em H_2SO_4 1,7 M e tratada em $H_2C_2O_4$ por 2 horas, com ferro eletrodepositado por 20 minutos foi bem atacada durante o tratamento, os pontos brancos correspondem às partículas de ferro, analisadas por EDS.

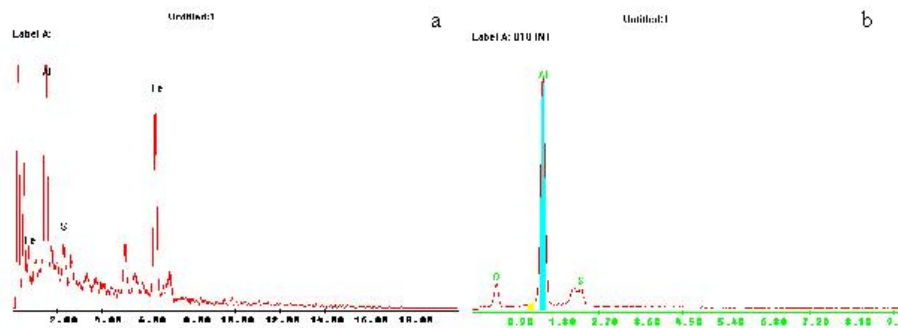


Figura 11: Espectro obtido por EDS de (a) um ponto branco presente na seção transversal de uma amostra anodizada em eletrólito misto, com Fe eletrodepositado por 40 min; (b) região adjacente aos pontos brancos.

Na composição da liga de alumínio utilizada (Tabela 6) a liga Al-6062 a presença de Mg não afeta o processo de anodização sob as condições experimentais empregadas em relação ao Al1100.

Tabela 6: Composição da liga de alumínio utilizada na anodização determinada por FRX.

Elemento	Al	Mg	Fe	Cr	Cu	Zn	Ti	Mn
Teor (%)	97,934	1,415	0,332	0,133	0,112	0,038	0,022	0,003

III.4 Estudo da implantação de ferro por eletrodeposição: microdureza dos filmes anódicos.

O baixo teor ferro no interior dos poros da camada anódica não modifica a microdureza da camada.

CONCLUSÕES

A presença de ferro na camada anódica foi determinada tanto por fluorescência de raios X, como por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersiva de raios X.

O filme anodizado em eletrólito misto H_3PO_4 0,65M + H_2SO_4 0,85 M, abrigou quantidade de ferro considerável sem danificar a camada anódica, assim como o filme anodizado em H_2SO_4 1,7 M e tratado em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ por 1 hora. Apesar de ambos apresentarem bons resultados (como boa espessura, microdureza e grau de recobrimento), levando em consideração que o primeiro é preparado em uma única etapa, simplificando o processo, este foi escolhido como padrão para a eletrodeposição neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à CAPES e à FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Bethencourt, M., Botana, F.J., Calvino, J., Marcos, M., Rodriguez-Chacón, M.A. *Corrosion Science*, 40, 11, 1803, 1998.
2. Descamps, P., Iker, J., Wolf, A. *Corrosion and Building Materials*, 10, 7, 527, 1996.
3. Dimogerontakis, T., Kompotiatis, L., Kaplanoglou, I. *Corrosion Science*, 40, 11, 1939, 1998.
4. Kawai, S., Ueda, R. *Electrochem. Sci. Technol.* 122, 32, 1975.
5. Martin, C.R., Parthasarathy R. e Menon V., *Electrochim. Acta* 23, 279, 1978.
6. Patermarakis, G., Moussoutzanis, K. *Corrosion Science*, 43, 1433, 2001.
7. Provazi, K.; Pessine, E. J. A influência das condições experimentais na qualidade do filme de Al_2O_3 formado por anodização. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas. Anais da Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas: Brasil, 2003.
8. Serebrennikova, P. Vanýsek, V. I. Birss, *Electrochimica Acta*, 42, 1, 145, 1997.
9. Varol, H. S., Hinsch, A. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 40, 273 1996.
10. Wolowik, A., Janik-Czachor, M. *Materials Science and Engineering*, A267, 301, 1999.

11. Yang, s., Zhu, H., Yu, D., Jin, Z. Tang, S., Du, Y. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 222, 97, 2000.
12. Yolshina, A., Kudryakov, V. Y., Zyryanov, V.G. *J. Power Sources*, 78, 84, 1999.

IRON ELECTROPLATING ON Al_2O_3 FILM GROWN FOR ANODIZED ALUMINIUM

ABSTRACT

The application of anodized aluminum can be extended, modifying some properties of the anodic film. The metallic implantation for electroplating can contribute in this intention. In this work they are being evaluated the experimental conditions of aluminium anodizing for the formation of an anodic film, especially approach the variation of the porosity. The best experimental conditions that favor an iron implantation satisfactory also are studied. The prepared anodic film on the Al-6062 alloy, in mixing electrolytic solution of H_2SO_4 0,85 M + 0,65 M of H_3PO_4 M sheltered an bigger amount of iron, that the film prepared in H_2SO_4 1,7 M, not modifying however, the morphology, thickness uniformity and microhardness. The chemical treatment more effective after-anodizing for the porosity film increase, favoring the metallic implantation, was in $H_2C_2O_4$ solution.

Key-words: Hard anodizing, metallic implantation, iron