



Efeito de Elementos de Liga e Concentração do Eletrólito nas Propriedades Termo-ópticas de Camadas Anódicas de Alumínio

Marco Aurélio Horban^{1,2}, Graziela da Silva Savonov¹, José Eduardo May¹, Carina Barros Mello¹

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

²Aluno de mestrado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

marcoahorban@gmail.com

Resumo. Amostras de alumínio de liga 2024, 6061 e 7075 foram anodizadas em eletrólito com concentração de ácido sulfúrico de 90 g/L, 120 g/L e 150 g/L a fim de estudar os efeitos das variáveis do processo na obtenção de camadas anódicas negras com valores de absorvância e emitância específicos. Os resultados mostram que eletrólitos mais concentrados favorecem as propriedades termo-ópticas para a liga 2024, desfavorecem para a liga 6061. A liga 7075 não apresentou um resultado satisfatório para nenhuma condição de eletrólito utilizado.

Palavras-chave: Alumínio; Anodização; Absorvância; Emitância.

1. Introdução

O projeto térmico de um satélite visa garantir a manutenção da temperatura de equipamentos dentro de sua faixa de operação. Tendo em vista a ausência de troca térmica por convecção no vácuo espacial, superfícies negras são empregadas a fim de maximizar a troca por radiação, diminuindo o gradiente de temperatura no interior do satélite [Goueffon et al. 2009]. Isso é comumente alcançado utilizando tinta preta de alto valor de absorvância e emitância [Guilmore et al. 2002]. No entanto, camadas anódicas negras de alumínio apresentam propriedades termo-ópticas semelhantes e também podem ser utilizadas para este fim [Goueffon et al. 2009]. Quando alumínio é anodizado em eletrólitos ácidos, ocorre a formação de uma camada de óxido poroso que por sua vez pode ser impregnada com corantes orgânicos e inorgânicos [Donahue e Exline 2014]. Enquanto os corantes orgânicos sofrem degradação por luz ultravioleta e oxigênio atômico e por isso não são viáveis para aplicações espaciais [LeVesque et al. 1992], os corantes inorgânicos podem ser utilizados para substituir as usuais tintas negras [Sharma et al. 1997].

Normas técnicas determinam metodologias e critérios de aceitação para o uso de anodização negra em dissipadores de radiação em satélites [ECSS 2008]. Apesar das normas técnicas estipularem parâmetros para a produção dos revestimentos anódicos negros, elas não levam



em consideração os efeitos que elementos ligantes apresentam no processo de anodização. Elementos de liga apresentam uma alta influência na oxidação do alumínio, impactando diretamente nas características e na qualidade da camada final [Tsangaraki-Kaplanoglou et al. 2006].

Por esse motivo, faz-se necessário o estudo da influência da composição de ligas de alumínio nos processos de anodização e coloração, assim como nas propriedades termo-ópticas da camada anódica negra obtida. O presente trabalho investigou a influência da concentração de ácido sulfúrico durante a anodização das ligas 2024, 6061 e 7075 de alumínio e nos valores de absorvância e emitância finais.

2. Metodologia

As composições mássicas das ligas 2024, 6061 e 7075 de alumínio estão representadas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Composição mássica das ligas de alumínio.

	2024	6061	7075
Si	-	0,60%	-
Cu	4,40%	0,28%	1,60%
Mn	0,60%	-	-
Mg	1,50%	1,00%	2,50%
Cr	-	0,02%	0,23%
Zn	-	-	5,6%

As amostras de diâmetro de 15 mm foram lixadas em lixa 1200 a fim de homogeneizar suas superfícies. Em seguida, desengraxadas em Ridoline 15 (Henkel) por 15 minutos em uma temperatura de 60 °C, desencapadas em FOSCO 400 (CPA) por 20 minutos e, por fim, neutralizadas em ácido nítrico por 5 minutos. Entre cada etapa as amostras foram lavadas em água deionizada.

As amostras então passaram por um processo de anodização por 40 minutos, aplicando uma densidade de corrente de 1,2 A/dm² e mantendo uma temperatura de 22 °C. A concentração de ácido sulfúrico no eletrólito foi variada a fim de reproduzir condições dentro e fora das especificações da norma ECSS-Q-ST-70-03C [ECSS 2008]. Foram utilizados eletrólitos com concentração de ácido sulfúrico de 90 g/L (fora da condição recomendada), 120 g/L (no limite da condição recomendada) e 150 g/L (dentro da condição recomendada). Após o processo as amostras foram lavadas em água deionizada.

O processo de coloração por eletrodeposição foi feito em uma solução de ácido sulfúrico com 19 g/L de sulfato de estanho por 20 minutos. Novamente, as amostras foram lavadas em água deionizada. Por fim, as amostras passaram por um processo de selagem em água destilada por 60 minutos em uma temperatura de 98 °C.

A absorvância e emitância das amostras foram mensuradas no Laboratório de Integração e Teste, utilizando um refletômetro solar portátil e um emissômetro infravermelho portátil,



respectivamente. O refletômetro portátil mede sete espectros de absorvância numa faixa de comprimento de onda entre 335 e 2500 nm. Já o emissômetro infravermelho mede seis espectros de emitância em uma faixa entre 1,5 e 21 μm .

3. Resultados e Discussão

Após o processo de selagem, notou-se que as amostras de liga 7075 não atingiram uma coloração negra em nenhuma condição de eletrólito utilizada. Por este motivo, as amostras de liga 7075 não foram submetidas às caracterizações termo-ópticas subsequentes. A má resposta da liga 7075 ao processo de coloração está relacionada a presença do elemento ligante zinco que afeta negativamente o processo de anodização. Ligas de alumínio contendo altas concentrações deste elemento (próximas de 6% em peso) não respondem bem à anodização [ECSS 2008]. Foram encontradas correlações entre a presença de zinco no alumínio com o descolamento do filme anódico durante o processo de anodização [Habazaki et al. 1996]. A liga 7075 é composta em torno de 5,6% em peso de zinco, um valor substancialmente maior comparado às ligas 6061 e 2024, que apresentam menos de 0,25% desse elemento.

As propriedades termo-ópticas das amostras de liga 2024 podem ser vistas na Figura 1 abaixo. Tanto os espectros de absorvância total quando emitância total foram calculadas a partir da integração de cada espectro. Os valores totais estão representados na Tabela 2.

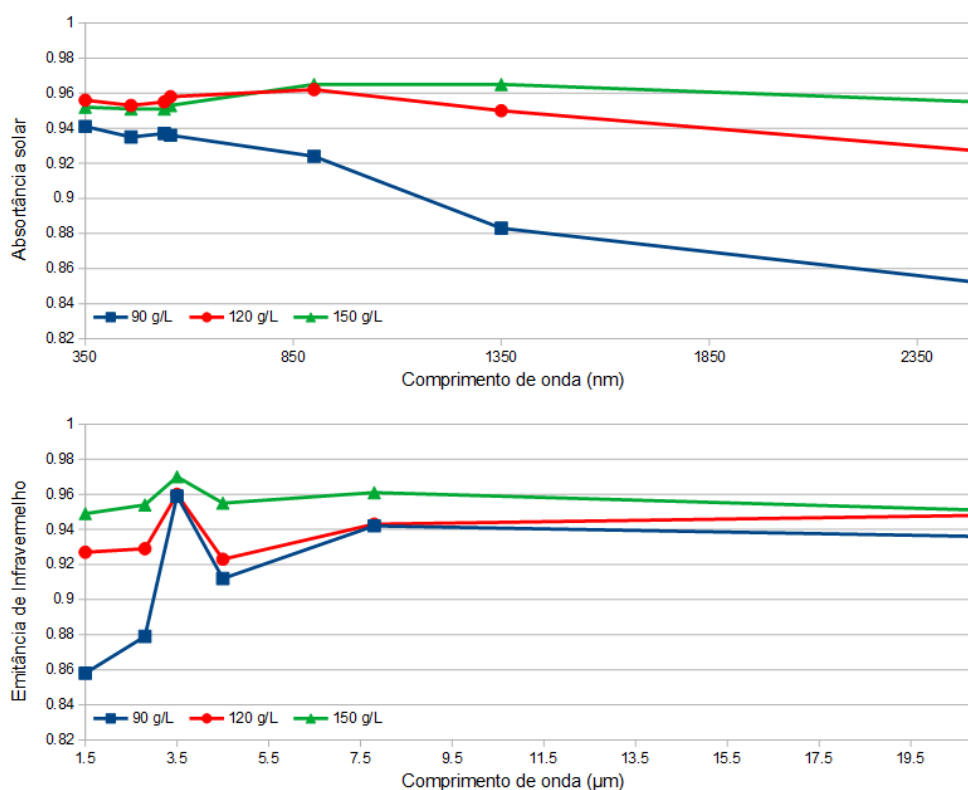


Figura 1. Propriedades termo-ópticas das amostras de liga 2024.



Tabela 2. Propriedades termo-ópticas totais das amostras de liga 2024.

Concentração de H ₂ SO ₄ (g/L)	Absortância total	Emitância total
90	0,940	0,932
120	0,948	0,942
150	0,956	0,957

A norma ECSS-Q-ST-70-03C determina que a absortância total e emitância total devem ter um valor de 0,93 e 0,90, respectivamente [ECSS 2008]. Desta forma, apenas a amostra anodizada com 90 g/L de H₂SO₄ não atingiu o critério estabelecido. Nota-se que há uma tendência de aumento das propriedades termo-ópticas na medida em que um eletrólito mais concentrado é utilizado.

A Figura 2 mostra os espectros das amostras de liga 6061. Da mesma forma que para as amostras de liga 2024, os valores totais de absortância e emitância desse conjunto de amostras foram calculados integrando cada espectro (Tabela 3).

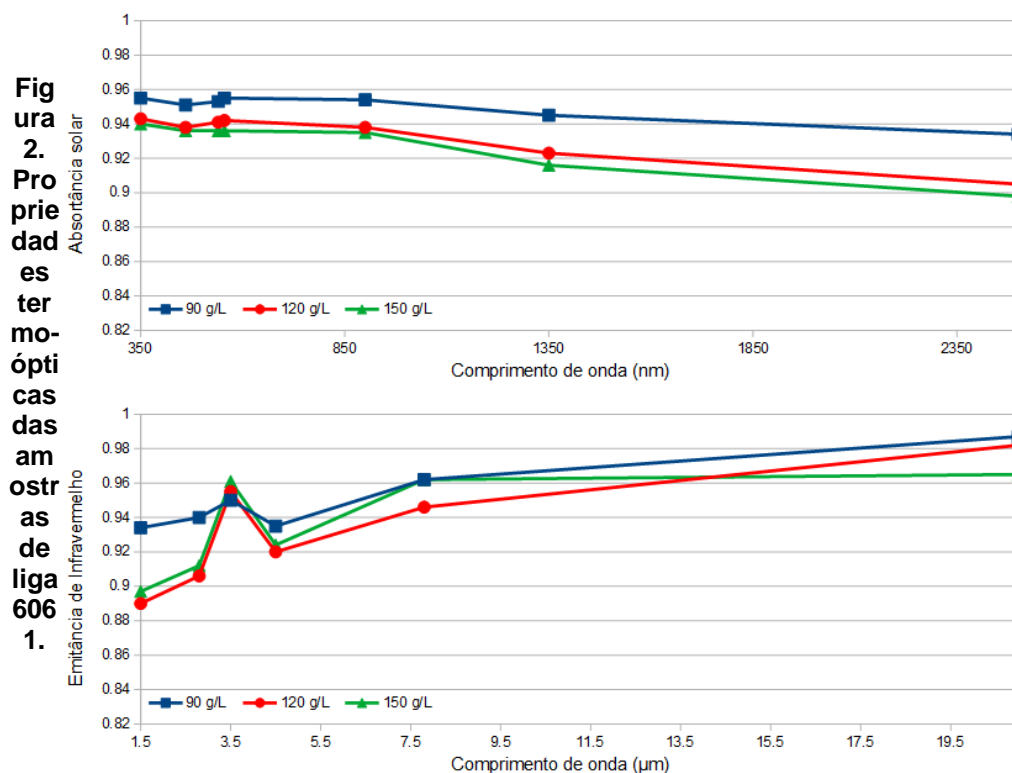




Tabela 3. Propriedades termo-ópticas totais.

Concentração de H ₂ SO ₄ (g/L)	Absortância total	Emitância total
90	0,946	0,969
120	0,925	0,952
150	0,919	0,954

Ao contrário das amostras de liga 2024, as amostras de liga 6061 apresentaram um decréscimo das propriedades termo-ópticas com o uso de eletrólitos mais concentrados. Essa diferença no comportamento pode ser explicada pela composição de cada liga. A liga 2024 apresenta uma quantidade entre 10 e 30 vezes maior de cobre em comparação à liga 6061. A presença de cobre é tida como negativa para a anodização, uma vez que este elemento está relacionado à evolução de oxigênio durante o processo, o que resulta em trincas na camada de óxido e uma diminuição da eficiência de corrente [Crossland et al. 1999] [Dimogerontakis et al. 1998].

A influência negativa do cobre na anodização da liga 2024, então, pode estar sendo mitigada com o uso de eletrólitos mais concentrados. De forma geral, o aumento na concentração de ácido sulfúrico aumenta a taxa de formação da camada anódica até uma concentração próxima de 4,00 M, onde a alta concentração passa a ser contraprodutiva [Abdel Rehim et al. 2002]. O pH também afeta as dimensões dos poros formados, com eletrólitos mais concentrados produzindo poros de menor diâmetro [Belwalkar et al. 2008].

As características dos poros também são extremamente influentes no processo de eletrocoloração. Uma maior densidade de poros e poros de maiores aberturas implicam em maior área de deposição disponível, favorecendo o processo de coloração [Akolkar et al. 2006]. Além disso, para que ocorra a deposição do corante metálico, a camada porosa deve ter uma espessura de pelo menos 9 μm [Sato e Sakai 1978]. No entanto, a partir desse ponto há um aumento cada vez maior da resistência à transferência de massa no interior do poro, tornando a deposição gradativamente mais difícil [Akolkar et al. 2006].

Por isso, uma vez que a liga 6061 não apresenta alto teor de cobre, o aumento da taxa de formação da camada pode não ser favorável para a deposição do corante metálico. Já para a liga 2024, o aumento de concentração parece compensar os efeitos negativos do cobre, favorecendo a formação de poros viáveis para a deposição.

4. Conclusão

Os resultados obtidos evidenciam os efeitos de elementos de liga não apenas no processo de anodização, mas também de eletrocoloração. Aparentemente, o aumento da concentração de ácido sulfúrico no processo de anodização ajuda a compensar os problemas relacionados ao cobre. No entanto, nenhuma condição empregada se mostrou satisfatória para o caso de ligas com alto teor de zinco. Por fim, o uso de soluções com maior concentração de ácido sulfúrico aparenta ser negativo para a liga 6061.

Agradecimentos: CAPES.



Referências

- Abdel Rehim, S S; Hassan, H H; Amin, M A. (2002). Galvanostatic anodization of pure Al in some aqueous acid solutions Part I: Growth kinetics, composition and morphological structure of porous and barrier-type anodic alumina films. *Journal of Applied Electrochemistry*.
- Belwalkar, A; Grasing, E; Van Geertruyden, W; Huang, Z; Misiolek, W Z. (2008). Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. *Journal of Membrane Science*.
- Crossland, A C; Habazaki, H; Shimizu, K; Skeldon, P; Thompson, D E; Wood, G C; Zhou, X; Smith, C J E. (1999). Residual flaws due to formation of oxygen bubbles in anodic alumina. *Corrosion Science*.
- Dimogerontakis, T; Kompotiatis, L; Kaplanoglou, I. (1998). Oxygen evolution during the formation of barrier type anodic film on 2024-T3 aluminium alloy. *Corrosion Science*.
- Donahue, C J; Exline, J A; (2014) Anodizing and Coloring Aluminum Alloys. *Journal of Chemical Education*.
- Goueffon, Y; Arurault, L; Fontorbes, S; Mabru, C; Tonon, C; Guigue, P. (2009) Chemical characteristics, mechanical and thermo-optical properties of black anodic films prepared on 7175 aluminium alloy for space applications. *Materials Chemistry and Physics*.
- Goueffon, Y; Arurault, L; Mabru, C; Tonon, C; Guigue, P. (2009) Black anodic coatings for space applications: study of the process parameters, characteristics and mechanical properties. *Journal of Materials Processing Technology*.
- Guilmore, D G; Stuckey, W K; Fong, M. (2002) Spacecraft Thermal Control Handbook. Chapter 4: Thermal Surface Finishes. *The Aerospace Corporation*.
- Habazaki, H; Shimizu, K; Skeldon, P; Thompson, G E; Wood, G C; Zhou, X. (1997). Effects of alloying elements in anodizing of aluminium. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*.
- LeVesque, R; Ho, M; Vickers, B; Babel, H; Pard, A. (1992) Black anodize as a thermal control coating for Space Station Freedom. *Materials Specialist Conference - Coating Technology for Aerospace Systems*.
- Sato, T e Sakai, S. (1978). Electrolytic Colouring of Anodized Aluminium with Nickel Sulphate. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*.
- Sharma, A K; Bhojraj, H; Kaila, V K; Narayanamurthy, H. (1997) Anodizing and inorganic black coloring of aluminum alloys for space applications. *Metal Finishing*.
- The European Cooperation for Space Standardization (2008). Space product assurance Black-anodizing of metals with inorganic dyes. *ESA Requirements & Standards Division*.
- Tsanganaki-Kaplanoglou, I; Theohari, S; Dimogerontakis, T; Wang, Y M; Kuo, H; Kia, S. (2006). Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. *Surface and Coatings Technology*.