

MINISTÉRIO DAS OBRAS PÚBLICAS, TRANSPORTES E HABITAÇÃO

Laboratório Nacional de Engenharia Civil

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS

Núcleo de Materiais Metálicos

Proc. 204/11/14731

**COMPORTAMENTO DO ALUMÍNIO ANODIZADO À
CORROSÃO ATMOSFÉRICA
Influência do tipo de colmatagem**

Relatório N° /04 – NMM

Lisboa, Junho de 2004

Elaborado no âmbito do estudo “Corrosão de materiais metálicos e sua protecção com revestimentos inorgânicos” inserido no Plano de Investigação Programada do LNEC do quadriénio 2001-2004 – Programa 3.1

**I&D
MATERIAIS**

**COMPORTAMENTO DO ALUMÍNIO ANODIZADO
À CORROSÃO ATMOSFÉRICA
Influência do tipo de colmatagem**

No presente estudo foram expostos provetes de alumínio anodizado em ambientes marítimos e industrial, com o objectivo de verificar a durabilidade deste tipo de revestimento à exposição atmosférica e avaliar a influência de factores como, a espessura do revestimento, o tipo de coloração (química ou electrolítica) aplicada e a qualidade e processo de colmatagem, principalmente este último, no seu comportamento à corrosão e manutenção do seu aspecto estético. Verificou-se que este tipo de revestimento possui uma elevada resistência à corrosão em ambientes marítimos, enquanto que em ambientes industriais, apenas os revestimentos de maior espessura (classe 20 μm) e de boa colmatagem apresentam uma resistência à corrosão razoável. Adicionalmente, os resultados obtidos neste tipo de ambiente demonstram que os revestimentos colmatados a frio têm globalmente uma resistência à corrosão inferior à dos colmatados a quente, e que o processo de coloração não tem qualquer influência no comportamento à exposição atmosférica do alumínio anodizado.

**BEHAVIOUR OF ANODISED ALUMINIUM
TO ATMOSPHERIC CORROSION
Influence of sealing process**

In this study, test pieces of anodised aluminium were exposed to marine and industrial environments in order to evaluate the influence of parameters like coating thickness, colouring process (electrolytic or chemical) and sealing type and quality, on corrosion behaviour and aesthetic weathering. It was verified that this kind of coating has high corrosion resistance in marine atmospheres, while in the industrial atmosphere, only the coatings with higher thickness (class 20 μm) and good quality sealing provided reasonable corrosion resistance. Additionally, the results obtained showed that cold sealed coatings were less corrosion resistant than high temperature sealed ones, and also that the colouring process has no influence in the behaviour of anodised aluminium to atmospheric exposure.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – O alumínio na construção civil.....	1
1.2 – Comportamento do alumínio à corrosão atmosférica	2
1.3 - Objectivo do estudo	4
2 – PRODUÇÃO DO ALUMÍNIO ANODIZADO	5
2.1 – Anodização do alumínio.....	6
2.2 - Coloração do alumínio anodizado	9
2.3 – Colmatagem do alumínio anodizado.....	12
3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	16
3.1 – Materiais ensaiados	16
3.2 – Condições de exposição atmosférica.....	19
3.2.1 - <i>Caracterização das estações experimentais</i>	19
3.2.2 - <i>Condições de exposição dos provetes</i>	20
3.3 – Métodos usados para a caracterização do revestimento anódico	21
3.3.1 - <i>Espessura do revestimento anódico</i>	21
3.3.2 – <i>Colmatagem do revestimento anódico</i>	21
3.3.3 – <i>Brilho</i>	22
3.3.4 - <i>Cor</i>	23
3.3.5 – <i>Resistência à corrosão em atmosfera artificial</i>	24
3.3.6 – <i>Estado da superfície</i>	26

4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS	28
4.1 – Caracterização do revestimento anódico	28
4.1.1 – Gama de espessuras	28
4.1.2 – Grau de colmatagem	29
4.1.3 – Resistência à corrosão em nevoeiro salino acético (ASS)	29
4.2 – Comportamento à exposição atmosférica	31
4.2.1 – Variação da espessura	31
4.2.2 - Variação da cor	31
4.2.3 – Variação do brilho	33
4.2.4 – Alteração do estado de superfície	34
5 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	39
5.1 – Relativamente às características do revestimento	39
5.2 – Relativamente à exposição atmosférica	40
5.2.1 – Variação de espessura do revestimento	40
5.2.2 – Variação de cor	42
5.2.3 – Variação de brilho	43
5.2.4 – Alteração do estado de superfície	43
6 – CONCLUSÕES	47
BIBLIOGRAFIA	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Aplicação dos produtos de alumínio extrudidos e laminados (EAA (2004)).	2
Figura 2 – Influência da espessura do revestimento anódico na resistência à corrosão por picadas (ASM International (1989))	4
Figura 3 – Processo de anodização de perfis de alumínio – Principais etapas.	5
Figura 4 – Anodização do alumínio. a) Banho de anodização de uma instalação industrial; b) Esquema de uma célula de anodização (Gazapo e Gea (1994))	6
Figura 5 – Estrutura do revestimento anódico do alumínio (anodização arquitectural). a) Representação esquemática (adaptada de Cazapo e Gea (1994)); b) Aspecto do revestimento (não selado) obtido no microscópio electrónico de varrimento (MEV)	7
Figura 6 – Representação esquemática da camada anódica colorida por diversos processos de coloração (Gazapo e Gea (1994)).	9
Figura 7 – Coloração electrolítica. a) Banho de coloração; b) Aspectos do processo.	11
Figura 8 – Amostras de alumínio anodizado colorido obtidas pelos vários processos de coloração por imersão (catálogo de cores Sandalor®).	11
Figura 9 – Colmatagem por hidratação. a) Banho de água desmineralizada numa instalação industrial; b) Mecanismo de colmatagem dos poros (adaptado de Gazapo e Gea (1994))	13
Figura 10 – Fotos das estações experimentais. a) Alfanzina; b) Barreiro; c) Cabo da Roca	20
Figura 11 – Representação da cor. Sistema CIELab.	23
Figura 12 – Gama de espessuras (máximo e mínimo) do revestimento anódico dos provetes, por tipo de revestimento.	28
Figura 13 – Valores médios de perda de massa obtidos no ensaio da colmatagem para cada tipo de revestimento.	29

Figura 14 – Variação média da espessura do revestimento anódico dos provetes de alumínio anodizado após nove anos de exposição, para cada tipo de revestimento	31
Figura 15 – Variação da cor (ΔE) da superfície dos provetes de alumínio anodizado após nove anos de exposição, para cada tipo de revestimento.....	32
Figura 16 - Variação do brilho (ΔB) da superfície dos provetes de alumínio anodizado após nove anos de exposição, para cada tipo de revestimento.	33
Figura 17 – Aspecto visual da corrosão por picadas na superfície dos provetes de alumínio anodizado expostos na estação experimental do Barreiro.....	35
Figura 18 – Aspecto visual dos provetes expostos nas três estações experimentais após exposição (3 por cada tipo de revestimento). Revestimentos da instalação I e da E.	37
Figura 19 – Aspecto visual dos provetes expostos nas três estações experimentais após exposição (3 por cada tipo de revestimento). Revestimentos da instalação E (cont.) e da A.	38
Figura 20 – Estado de corrosão dos provetes sujeitos a ensaio em câmara de nevoeiro salino acético (AAS) durante um tempo máximo de 1000 horas (Quadro 12).....	40
Figura 21 – Estado de corrosão dos provetes expostos na estação experimental do Barreiro durante um tempo máximo de 9 anos (dados do Quadro 15).....	44
Figura 22 – Aspecto micrográfico obtido no MEV da superfície do revestimento anódico de provetes com os revestimentos do tipo I20F, I203 e A20F: a) Imagens no modo de electrões secundários; b) imagens no modo de electrões retrodifundidos – modo topográfico.	46

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 – Parâmetros da anodização dos provetes realizada nas três instalações industriais e os recomendados pela QUALANOD.....	16
Quadro 2 – Características do revestimento anódico dos provetes e respectivo código.....	17
Quadro 3 – Características do revestimento anódico dos provetes e respectivo código de identificação	18
Quadro 4 - Descrição do ambiente e valores médios anuais de parâmetros climatológicos e de poluição característicos dos locais de ensaio (Fontinha e Salta (2001)) e a respectiva classe de corrosividade atmosférica	19
Quadro 5 – Velocidades de corrosão médias ($\mu\text{m.ano}^{-1}$) do alumínio após 1 ano e 10 anos de exposição obtidas em cada uma das estações experimentais (Fontinha e Salta (2001)) e respectiva classe de corrosividade atmosférica baseada na corrosão do alumínio	20
Quadro 6 – Classes de espessura do revestimento anódico	21
Quadro 7 – Classificação do grau de colmatagem	22
Quadro 8 – Classificação da intensidade das diferenças de cor.....	24
Quadro 9 – Conversão das imagens de referência em percentagem da área coberta por picadas (NP EN 12373-18 (2002)).....	25
Quadro 10 – Classificação do grau de ocorrência dos aspectos observados na superfície dos provetes, do estado de sujidade e do estado global de corrosão	26
Quadro 11 – Classificação do grau de facilidade de limpeza da superfície dos provetes expostos.....	27
Quadro 12 – Resultados do ensaio de corrosão em atmosfera de nevoeiro salino acético (ASS)	30

Quadro 13 – Resultados da medição da variação de cor – valores médios da variação dos parâmetros L, a, b e correspondente efeito na cor, para cada tipo de revestimento não colorido.....	32
Quadro 14 – Resultados da medição da variação de cor – valores médios da variação dos parâmetros L, a, b e correspondente efeito na cor, para cada tipo de revestimento colorido.....	33
Quadro 15 – Resultados da observação visual dos provetes de alumínio anodizado após exposição na estação do Barreiro, para cada tipo de revestimento	34
Quadro 16 – Resultados da observação visual dos provetes de alumínio anodizado após exposição na estação do Cabo da Roca, para os diferentes tipos de revestimento	36
Quadro 17 – Resultados da observação visual dos provetes de alumínio anodizado após exposição na estação de Alfanzina, para os diferentes tipos de revestimento	36
Quadro 18 – Grau de sujidade e de facilidade de limpeza dos provetes de alumínio anodizado	36

COMPORTAMENTO DO ALUMÍNIO ANODIZADO À CORROSÃO ATMOSFÉRICA

Influência do tipo de colmatagem

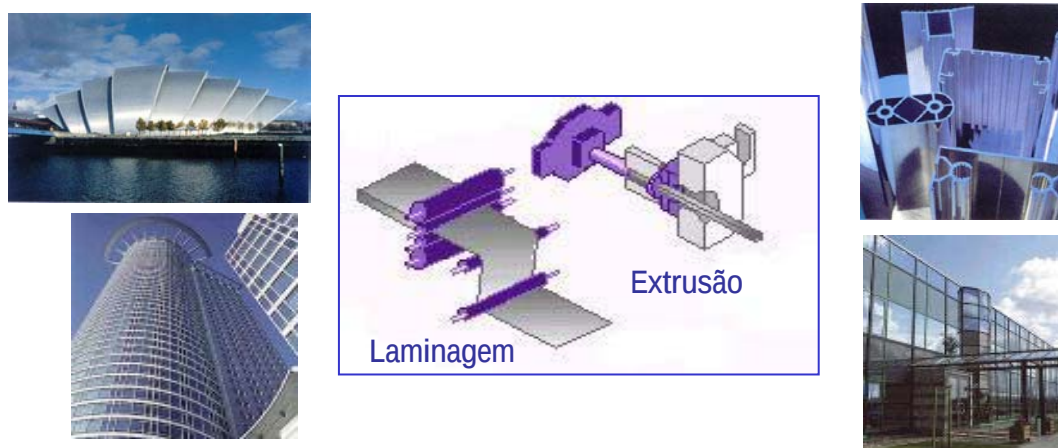
1 – Introdução

1.1 – O alumínio na construção civil

O alumínio e as suas ligas, pelas suas características de leveza (densidade cerca de 1/3 da do aço), de resistência mecânica (a resistência específica é o dobro ou o triplo da dos aços) e de resistência à corrosão (ainda melhorada por tratamentos de superfície), são amplamente utilizados no fabrico de produtos para a construção civil. As principais aplicações neste domínio são: em caixilharia de janelas e em outras estruturas envidraçadas de fachada de pequenos edifícios a coberturas de grandes superfícies comerciais e de instalações desportivas, em coberturas e revestimento de fachadas de edifícios, em instalações eléctricas (iluminação), em mobiliário urbano, em escadas, passagens superiores, em acessórios diversos, etc.

A aplicação do alumínio e das suas ligas na construção civil aumentou significativamente nos últimos 50 anos. Isto deveu-se não só à optimização de processos de produção, como também ao desenvolvimento de processos de tratamento de superfície, como a anodização e a lacagem, que aumentam significativamente a resistência à corrosão e conferem bom aspecto estético a estes produtos, tornando-os particularmente adequados para a aplicações em que é exigida a conservação do aspecto superficial por longo tempo. Recentemente o consumo do alumínio na construção tende a estabilizar, mas estima-se que a longo prazo continue a aumentar, embora menos acentuadamente (EAA (2004)).

O mercado da construção tornou-se no maior consumidor dos produtos de alumínio extrudidos (ex.: perfis) e laminados (ex.: chapas), com uma quota de cerca 36% (Figura 1). A estes produtos geralmente é efectuado um tratamento de superfície, não só para satisfazer requisitos de ordem estética como também para aumentar a resistência à corrosão, nomeadamente nos ambientes mais poluídos (atmosfera industriais, urbanas) e/ou próximos do mar (atmosfera marítimas). Estes tratamentos são a anodização, a lacagem ou a pintura “coil coating”.



Sectores de aplicação dos produtos de alumínio extrudidos e laminados na Europa

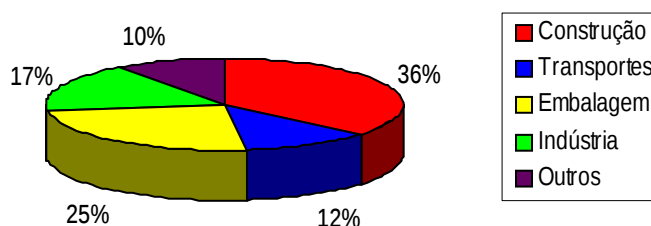


Figura 1 – Aplicação dos produtos de alumínio extrudidos e laminados (EAA (2004)).

Segundo dados estatísticos de 2002, na Europa foram anodizadas cerca de 672 000 ton. de alumínio e revestidas por lacagem e por pintura “coil coating”, respectivamente, 1 147 000 ton. e 368 000 ton. de alumínio. Cerca de 91% destes produtos destinaram-se à indústria da construção (ESTAL (2003)). Com base nos dados apresentados por ESTAL (2003), estima-se que no ano de 2002, em Portugal, foram aplicados na construção civil aproximadamente 80% do alumínio anodizado (≈ 10 mil ton.) e 95% do alumínio lacado (≈ 49 mil ton).

1.2 – Comportamento do alumínio à corrosão atmosférica

O alumínio quando exposto ao ar, reage muito rapidamente com o oxigénio, formando-se na sua superfície uma camada muito fina, de óxido de alumínio amorfo (alumina Al_2O_3), muito compacta e aderente. Na presença de humidade, esta camada é mais espessa e na sua superfície existe uma segunda camada hidratada e por vezes mais porosa, de óxidos cristalinos e hidróxidos de alumínio (boemite g-AlOOH , bayerite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$). Conforme as condições de formação, a camada de produtos de corrosão pode atingir espessuras até várias dezenas de nanómetros. Estes produtos de corrosão são muito aderentes e compactos, formando uma *camada barreira* que protege eficazmente o alumínio da prossecução da corrosão, conferindo-lhe uma boa resistência à corrosão atmosférica. Esta

camada de passivação é estável na gama de pH entre 4 e 8,5. Fora desta gama, o óxido dissolve-se e ocorre a corrosão generalizada do alumínio (Fontinha (2002)).

No estado passivado, o alumínio está sujeito a corrosão localizada, principalmente na forma de corrosão por picadas. Estas podem resultar da deposição na superfície do alumínio de espécies corrosivas presentes na atmosfera, como os cloretos (aerossol marinho) e o SO₂ (cuja hidrólise dá origem a soluções ácidas), ou que integram as poeiras e outras partículas sólidas que são arrastadas pelo vento. Os depósitos destas últimas podem originar pilhas de arejamento diferencial que promovem o desenvolvimento de corrosão localizada e conduzir à formação de picadas.

O desenvolvimento de picadas na superfície do alumínio é geralmente precedido da formação de manchas e será tanto mais rápido quanto maior for a concentração de agentes corrosivos na atmosfera, podendo não chegar a ocorrer de forma significativa nos ambientes pouco poluídos, como as atmosferas rurais, ou levar poucos meses, em atmosferas marítimas ou industriais severas.

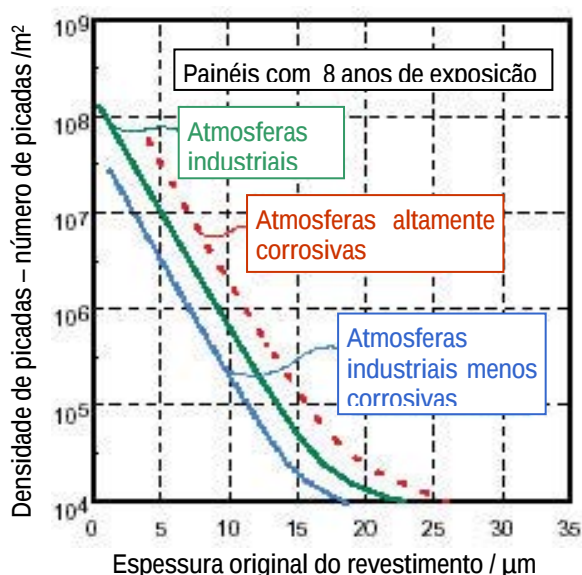
As velocidades de corrosão do alumínio na atmosfera são relativamente baixas e tendem a diminuir ao longo do tempo de exposição, uma vez que os produtos de corrosão formados vão-se acumulando na superfície do metal, dificultando a prossecução da corrosão. A velocidade média de corrosão para períodos superiores a 10 anos de exposição geralmente não ultrapassa os 3 - 4 µm/ano (em termos de perda de espessura global) ou 10 – 20 µm/ano (em termos de penetração média das picadas), e as picadas mais profundas raramente têm mais de 200 µm a 300 µm de profundidade, mesmo nas atmosferas mais poluídas (Fontinha e Salta (2001), Mattsson (1996), Panossian (1993), Feliu e Morcillo (1982)).

Apesar dos danos causados pela corrosão atmosférica globalmente serem mínimos em termos técnicos – geralmente a redução das características de resistência mecânica é inferior a 10% – do ponto de vista estético, a superfície do metal sofre alterações significativas: perda de brilho, escurecimento e formação de manchas e de picadas, que são indesejáveis no domínio da sua aplicação em arquitectura. Pelo que é usual o recurso a tratamentos de protecção anticorrosiva, como a lacagem e anodização, para conservar os elementos de construção de alumínio sujeitos à exposição atmosférica.

A anodização é um processo em que é promovido o crescimento artificial da camada de óxidos protectora natural do alumínio, que se forma na atmosfera, para valores muito

superiores. A camada de óxidos assim obtida tem a peculiaridade de ser porosa, o que é vantajoso do ponto de vista estético pois permite a coloração do alumínio, mas ao mesmo tempo é prejudicial para a sua durabilidade, requerendo a colmatagem (fecho) destes poros para garantia do seu bom desempenho. A capacidade de protecção anticorrosiva deste tipo de revestimento vai assim depender fundamentalmente de duas propriedades: a sua **espessura** e a qualidade da sua **colmatagem**.

Geralmente quanto mais corrosiva for a atmosfera, maior será a espessura necessária. No entanto, vários estudos revelaram que existe uma gama óptima de espessuras do revestimento anódico para a sua acção de protecção anticorrosiva do alumínio na atmosfera, que se situa entre os 15 µm e os 30 µm. (Figura 2).



Espessuras superiores a 30 µm, na prática, não introduzem melhorias significativas de resistência à corrosão do alumínio anodizado, e podem até ser prejudiciais, por serem mais vulneráveis a defeitos de fabrico como: baixa dureza ou colmatagem deficiente

Figura 2 – Influência da espessura do revestimento anódico na resistência à corrosão por picadas (ASM International (1989))

1.3 - Objectivo do estudo

No presente estudo foram expostos provetes de alumínio anodizado com diferentes características de acabamento, em ambientes marítimos e industrial, com o objectivo de verificar a durabilidade deste tipo de revestimento em ambientes corrosivos e avaliar a influência de factores como, a **espessura do revestimento**, o **tipo de coloração** aplicada e a qualidade e processo de **colmatagem**, principalmente este último, no seu comportamento à corrosão e manutenção do seu aspecto estético.

2 – Produção do alumínio anodizado

A anodização dos produtos de alumínio destinados à arquitectura (ex. perfis) passa por três a quatro etapas fundamentais: *preparação da superfície*, com recurso a tratamentos mecânicos e/ou a banhos químicos (ex.: acetinagem) que lhe vão conferir o aspecto de superfície pretendido (acetinado, polido, texturado, etc.) e remover sujidade, óleos e óxidos da superfície – o alumínio tem de estar totalmente limpo antes da anodização; a *anodização* propriamente dita; a *coloração*, que é realizada logo após a anodização e que pode ser efectuada por diferentes processos, e por fim, a *colmatagem*, para se obter o “fecho” dos poros da camada anódica. Esta última operação é essencial para o bom comportamento à corrosão a longo prazo do revestimento anódico.

Na figura seguinte representa-se de uma forma esquemática as diferentes operações que constituem o processo de anodização do alumínio.

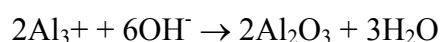


Figura 3 – Processo de anodização de perfis de alumínio – Principais etapas

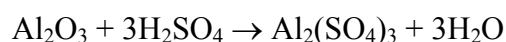
2.1 – Anodização do alumínio

A anodização é um processo electroquímico, no qual em meio ácido, é promovida a corrosão controlada do alumínio por forma a provocar o crescimento artificial e acelerado da película de óxido que cobre naturalmente o alumínio para espessuras bastante superiores. As reacções envolvidas são as seguintes:

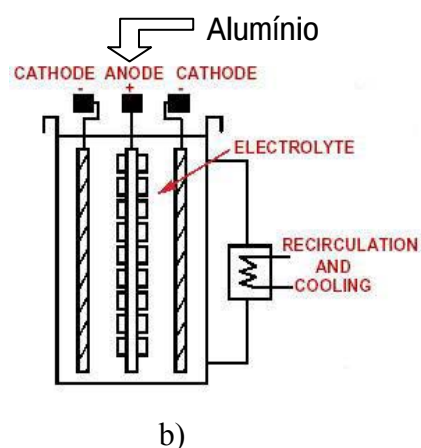
1. Reacção electroquímica de formação do óxido de alumínio (alumina)



2. Reacção química de dissolução do óxido em meio ácido



a)



b)

Figura 4 – Anodização do alumínio. a) Banho de anodização de uma instalação industrial; b) Esquema de uma célula de anodização (Gazapo e Gea (1994))

Neste processo o alumínio é o ânodo (Figura 4) e é suspenso numa solução electrolítica ácida (com concentração e temperatura controlada) por onde passa uma corrente de voltagem adequada. Existem vários processos de anodização que se distinguem entre si pelo banho de ácido usado e por variarem algumas das condições operatórias. Os mais comuns são: o ácido sulfúrico, o ácido oxálico, o ácido fosfórico e o ácido crómico.

O processo mais usado industrialmente para a produção do alumínio anodizado para a arquitectura é o do ácido sulfúrico (ou de misturas deste com o oxálico). Os banhos de ácido

sulfúrico oferecem o melhor compromisso entre custo e performance pois permitem a obtenção, sob condições simples e reprodutíveis, de filmes de óxido transparentes muito absorventes e suficientemente duros e compactos.

A anodização arquitetural usa ácido sulfúrico (com uma concentração inferior a 200 g/l – geralmente entre 150 g/l e 180 g/l) a uma temperatura controlada próxima da temperatura ambiente ($\approx 20^{\circ}\text{C}$) e voltagens da ordem dos 20 V (APAL (1995)). Nestas condições obtêm-se camadas de óxidos com espessuras de 5 μm até 25-30 μm , com bom aspecto estético e uma boa resistência à corrosão mesmo sob exposição directa prolongada aos elementos agressivos.

Generalidades sobre a película de óxido

A película de óxido formada no processo de anodização pelo ácido sulfúrico (alumina) é caracterizada por uma estrutura porosa. A morfologia desta camada tem sido amplamente estudada, tendo-se verificado que deverá ser constituída por duas camadas: uma, mais fina (com uma espessura de poucas centenas de Å) e compacta, adjacente ao metal (camada barreira) e a outra, constituída por poros, com uma estrutura colunar, cuja espessura pode atingir dezenas de micrómetros (Figura 5).

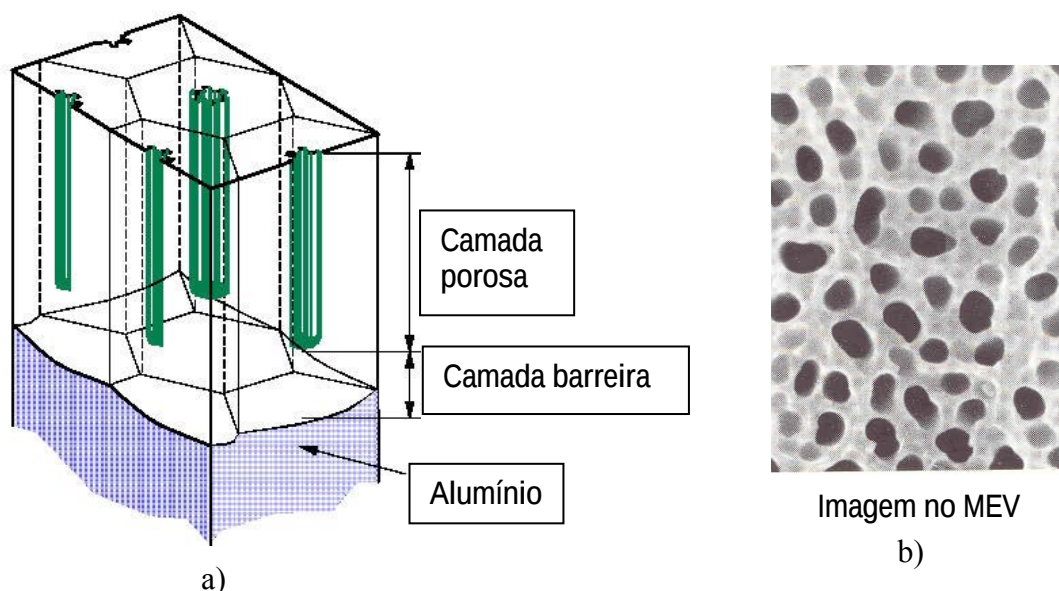


Figura 5 – Estrutura do revestimento anódico do alumínio (anodização arquitetural). a) Representação esquemática (adaptada de Cazapo e Gea (1994)); b) Aspecto do revestimento (não selado) obtido no microscópio electrónico de varrimento (MEV) .

Os poros têm uma forma tubular e um fundo hemisférico e que resulta do crescimento progressivo do óxido em círculos distribuídos mais ou menos uniformemente pela superfície do metal. É a existência destes poros dentro dos quais podem ficar retidas substâncias que vai permitir a coloração do alumínio anodizado

As principais características do revestimento anódico são as seguintes:

- *Transparente e cristalino* – permite manter o aspecto metálico da superfície do alumínio e conservar a maior parte das propriedades ópticas (podem obter-se superfícies totalmente reflectoras)
- *Aumenta a resistência à corrosão* - o óxido de alumínio é protector do metal subjacente actuando como barreira entre este e os agentes agressivos do meio ambiente. Para que esta protecção seja eficaz e duradoura, o óxido tem de ser colmatado.
- *Aumenta a resistência à abrasão e ao desgaste* – o óxido do alumínio tem uma dureza elevada o que protege a superfície do alumínio de riscos superficiais (contudo geralmente é demasiado fina para proteger de riscos profundos e impactos fortes)
- *Permite a coloração* – a existência dos poros permite a aplicação de substâncias corantes, obtendo-se uma gama variada de cores de grande estabilidade e resistência ao envelhecimento, após colmatagem do óxido, com elevado interesse arquitectónico.

E ainda:

- *Permite a aplicação de outro tipo de revestimentos* – por ser porosa, a camada de óxido facilita a aplicação de revestimentos e proporciona em base quimicamente activa para a maior parte dos sistemas de pintura.
- *Proporciona isolamento eléctrico* – o óxido de alumínio é um dielétrico

Em termos globais, a anodização melhora o aspecto estético da superfície do alumínio, que adquire um aspecto lustroso, resistente à abrasão e permite a conservação do aspecto pretendido, obtido durante os tratamentos de superfície (brilhante, mate, reflector) e coloração, durante muito tempo.

2.2 - Coloração do alumínio anodizado

Têm sido desenvolvidos vários processos para a coloração do alumínio anodizado com o objectivo de alcançar uma gama de cores cada vez mais variada.

A coloração do alumínio é possível através de dois tipos de processos distintos: um que ocorre durante a anodização – **autocoloração ou coloração integral** – e o outro em que o alumínio após a anodização é imerso numa solução corante – **coloração por imersão** – no qual os poros ficam impregnados com um pigmento, que lhe conferirá cor mais ou menos intensa. Dentro deste último distinguem-se ainda a coloração por absorção, que se obtém simplesmente por imersão na solução corante, e a coloração electrolítica na qual, para além da imersão, se submete o alumínio a uma corrente eléctrica adequada. Mais recentemente começou a usar-se industrialmente um outro processo, envolvendo uma modificação da camada anódica seguida da coloração electrolítica, que utiliza o facto da percepção de cor de um objecto depender da gama de comprimentos de onda por ele reflectidos quando exposto à luz, designado por **coloração por interferência óptica**.

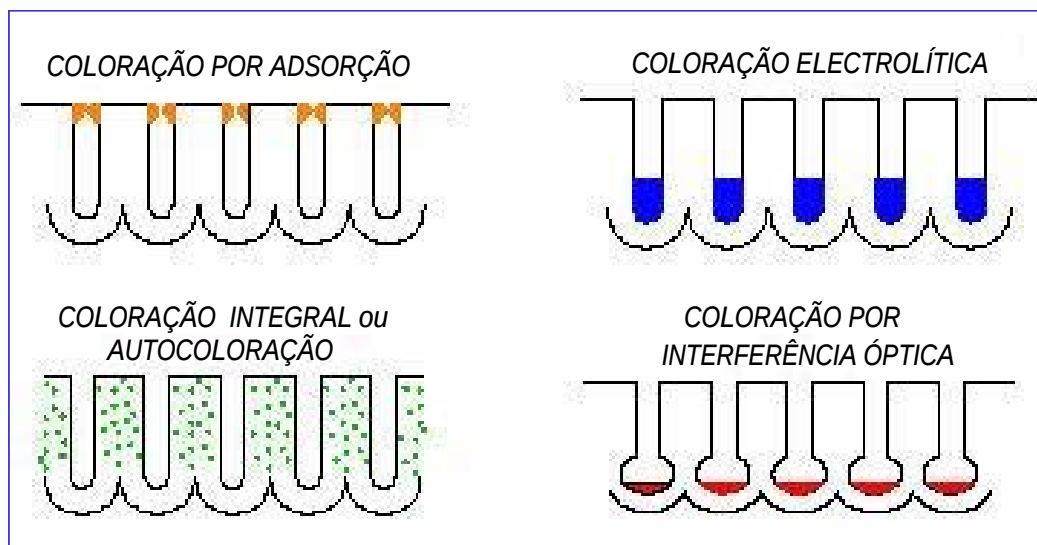


Figura 6 – Representação esquemática da camada anódica colorida por diversos processos de coloração (Gazapo e Gea (1994))

- **Autocoloração ou Coloração integral**

Usa ligas de alumínio especiais e a coloração é obtida durante o processo de anodização num banho (electrólito) adequado (geralmente à base de um ácido orgânico) que produz

directamente uma camada anódica colorida. As camadas de óxido obtidas são geralmente de grande resistência à corrosão e estáveis à luz solar.

A gama de cores obtida depende da combinação liga (elementos de adição: Mn, Cu, Si) e electrolito de anodização (ácido sulfosalicílico, oxálico) e inclui ouros, bronzes, cinzentos e negros.

- **Coloração por imersão**

Coloração por adsorção – dá-se a adsorção do corante que fica retido nos poros do óxido, geralmente na zona superior, nos 3-4 µm exteriores.

Podem ser usados compostos orgânicos ou inorgânicos, embora estes últimos ofereçam maior resistência à acção da luz. Dois dos corantes inorgânicos mais utilizados são o oxalato de ferro (III) e amónio que dá a cor ouro, e o sal de cobalto e permanganato que dá a cor bronze.

Coloração electrolítica – dá-se a adsorção do corante que, sob a acção da corrente eléctrica, penetra totalmente nos poros

A coloração electrolítica foi desenvolvida industrialmente nos anos sessenta, é o processo pelo qual são obtidas as cores mais usuais do alumínio anodizado, correspondentes às diferentes tonalidades de bronze (champagne, bronze claro, médio e escuro até ao preto) e mais recentemente os tons inox – os diferentes tons são obtidos em função da quantidade de metal depositado e pode acontecer que os tons mais escuros requeiram espessuras do revestimento anódico superiores. São usados sais metálicos, sendo os mais comuns os de estanho, os de cobalto e os de níquel. Após a colmatagem esta coloração é muito resistente, capaz de suportar severas condições de serviço.

Coloração mistas – são usados os dois processos anteriores:

- (a) coloração electrolítica + coloração electrolítica
- (b) coloração electrolítica + coloração orgânica.

Permite obter uma gama de cores mais variada combinada com uma boa garantia de durabilidade. O resultado final é consequência da combinação de duas cores:

- (a) bronze quente, castanho madeira, bronze antigo
- (b) amarelo, vermelho, verde, azul, castanho, preto



Figura 7 – Coloração electrolítica. a) Banho de coloração; b) Aspectos do processo.



Figura 8 – Amostras de alumínio anodizado colorido obtidas pelos vários processos de coloração por imersão (catálogo de cores Sandolor®)

- **Coloração por interferência óptica**

Processo de desenvolvimento mais recente, que utiliza o facto de a percepção da cor pelo olho humano resultar de uma ilusão de óptica (subtracção ou intensificação de comprimentos de onda da luz branca), para produzir diferentes cores modificando a camada de óxido, alterando-lhe as características de refacção, difusão, reflexão, absorção e interferência da luz.

Este processo envolve uma etapa adicional no processo de fabrico que consiste na modificação da estrutura dos poros do óxido (alargamento (Gazapo e Gea (1994); formação de uma camada extra (Munk (1996))), onde fica depositado o corante inserido posteriormente por coloração electrolítica. O efeito colorido só é percebido após a deposição do corante. As diferentes cores são alcançadas variando o corante e a distância entre o depósito do corante e a superfície do alumínio (Munk (1996)). A gama de cores que pode ser obtida por este processo é muito variada, actualmente, as mais comuns são o azul, o verde e o cinzento e espera-se que futuros desenvolvimentos permitam obter novas cores.

2.3 – Colmatagem do alumínio anodizado

Na colmatagem é efectuado o “fecho” dos poros da camada de óxido do alumínio. É a última etapa do processo de fabrico do alumínio anodizado e é fundamental para a obtenção de uma camada de óxido duradoura e resistente à corrosão.

Basicamente a colmatagem do revestimento anódico é conseguida através do preenchimento dos poros com um outro composto mais complexo e mais volumoso. Após a colmatagem, a camada anódica fica:

- ⇒ menos sensível às manchas e às impressões digitais, diminuindo a capacidade de absorção de produtos corantes, óleos, etc.;
- ⇒ mais resistente à corrosão;
- ⇒ com maior resistência eléctrica.

Existem dois processos principais para a colmatagem do alumínio anodizado. Um deles consiste na **hidratação** da camada de óxido a alta temperatura, em que ocorre a transformação do óxido de alumínio na sua forma hidratada, composto complexo e mais volumoso. O outro processo de efectuar a colmatagem é o da **impregnação** da camada de óxido com sais metálicos, seguida da hidratação. Neste segundo processo dão-se reacções químicas mais complexas.

Existem vários processos industriais para a colmatagem, os dois primeiros baseiam-se no princípio da hidratação e os dois últimos na impregnação:

- o *colmatagem com água em ebulição*;
- o *colmatagem com vapor saturado*;
- o *colmatagem com sais de níquel*;
- o *colmatagem a baixa temperatura* (também designada por *colmatagem a frio*).

Neste trabalho apenas se vai fazer uma breve descrição do primeiro e último processos indicados para a colmatagem, uma vez que correspondem aos processos com que foram colmatados os provetes ensaiados no presente estudo. Informação mais pormenorizada sobre estes e os restantes processos de colmatagem pode ser consultada em Hao e Cheng (2000), Barba (1996a) e APAL (1995).

- **Colmatagem com água em ebulição - Hidratação**

Neste processo, o alumínio após a anodização é mergulhado numa tina de água desmineralizada (ou desionizada) que se encontra a uma temperatura próxima da ebulição (Figura 9a)). A estas temperaturas ocorre a transformação do óxido de alumínio (*alumina* - Al_2O_3) na sua forma hidratada, formando-se compostos mais volumosos, de formula geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n entre 1,5 e 2,5), entre os quais o principal é a *bohemite* $\text{AlO}(\text{OH})$.

Um mecanismo proposto para a descrição deste processo de colmatagem encontra-se representado na Figura 9b) e consiste no seguinte: inicialmente dá-se a dissolução do óxido de alumínio ao longo das paredes dos poros e na sua superfície, que precipita sob a forma de gel e recristaliza na forma do óxido hidratado (*bohemite*) da superfície até ao fundo do poro, fechando-o (Hao e Cheng (2000)).

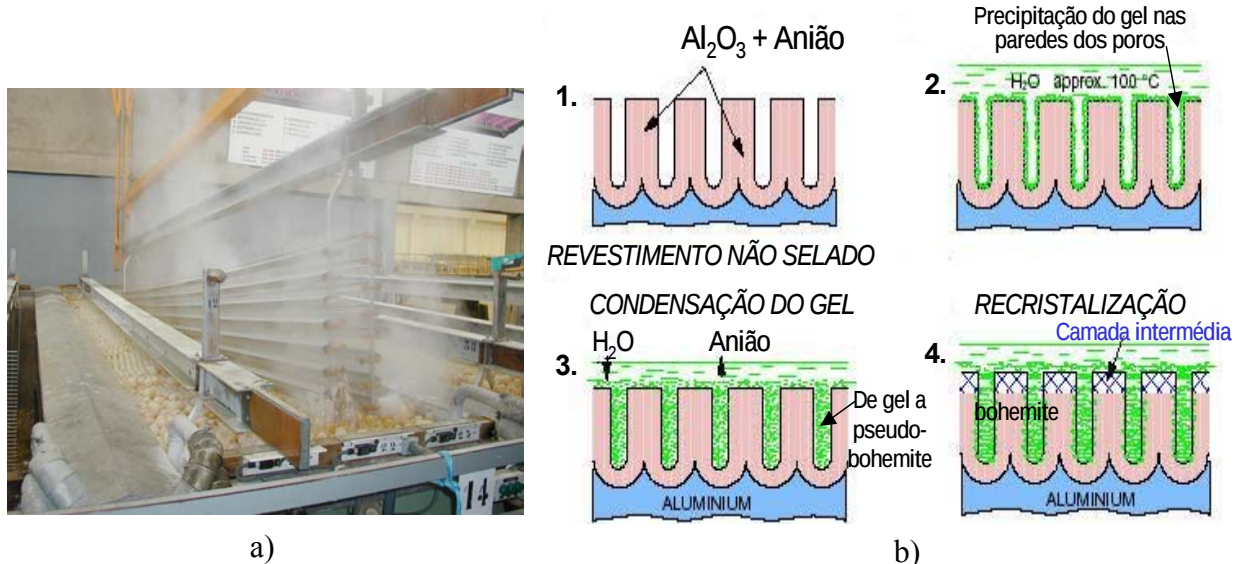


Figura 9 – Colmatagem por hidratação. a) Banho de água desmineralizada numa instalação industrial; b) Mecanismo de colmatagem dos poros (adaptado de Gazapo e Gea (1994))

Após vários estudos estabeleceram-se as condições ideais de funcionamento para se obter uma boa colmatagem (Barba (1996a), APAL (1995)):

- temperatura não inferior a 96°C (entre 96°C e 100°C);
- pH entre 5,5 e 6,5;
- tempo de colmatagem: cerca de 3 minutos/ μm de camada de óxido (geralmente entre 30 a 60 minutos) e nunca inferior ao tempo de anodização.

A temperatura do banho é um factor crítico para a boa qualidade do produto final, uma vez que para temperaturas inferiores a 95°C a velocidade de hidratação diminui drasticamente e a colmatagem é incompleta. Este processo é também muito influenciado pela qualidade da água, sendo prejudicado pela presença de uma série de iões que se podem encontrar em solução: alumínio (Al^{3+}), ferro (Fe^{2+}), cobre (Cu^{2+}), fosfatos (PO_4^{3-}), silicatos (SiO_3^{2-}), fluoretos (F^-), etc. Os efeitos destes iões dependem da sua concentração no banho e podem ir desde a formação de manchas na superfície do alumínio colmatado, até à inibição do processo.

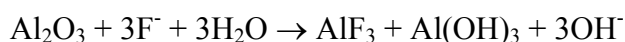
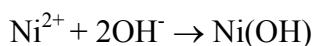
Este processo tem ainda a desvantagem de tornar a camada anódica menos resistente à abrasão e com menor dureza.

Um outro problema que pode surgir na colmatagem com água em ebulição é o aparecimento do "pó de colmatagem". Trata-se de um fenómeno associado à alta temperatura, em que a superfície do alumínio após a colmatagem fica coberta por uma camada pulverulenta fina, só visível quando o alumínio seca. Existem aditivos que permitem limitar a ocorrência deste efeito, mas as suas condições de utilização têm de ser rigorosamente respeitadas caso contrário a qualidade final da colmatagem poderá ser prejudicada. Nos processos de colmatagem a baixa temperatura não ocorre este problema.

- **Colmatagem a baixa temperatura**

Este processo, de desenvolvimento mais recente, baseia-se na utilização de sais de níquel e surfactantes, usa temperaturas mais baixas (20°C a 30°C (APAL (1995), 30°C a 35°C (Barba (1996a)) e menores tempos de reacção que o processo anterior, cerca de 0,5-1 minutos/ μm (APAL (1995), sendo geralmente suficientes 10 a 12 minutos (Barba (1996a)), permitindo uma razoável economia nos consumos energéticos. A colmatagem é conseguida através da impregnação dos poros da camada de óxido com sais de níquel, nomeadamente os fluoretos, os quais reagem com o óxido de alumínio formando um complexo de hidroxifluoreto de alumina cuja fórmula geral é $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_y$. Nesta reacção são libertados iões OH^- , os quais provocam a precipitação do hidróxido de níquel nos poros, formando uma camada compacta, não absorvente e que conserva uma dureza próxima da original da camada anódica.

Um mecanismo proposto para este processo de colmatagem envolve as seguintes reacções químicas (Hao e Cheng (2000)):



O fluoreto e o hidróxido de alumínio que se formam simultaneamente coprecipitam no interior dos poros colmatando-os.

A colmatagem fica completa apenas com um tratamento, não sendo necessário recorrer nenhum tratamento de hidratação posterior, no entanto, o alumínio assim colmatado requer um tempo de "envelhecimento" de 24 horas antes de se poder proceder aos ensaios de controlo. Para abreviar este tempo é possível usar um segundo banho que sirva como "acelerador da reacção", que permite fazer o controlo de qualidade ao fim de poucas horas. Este segundo banho terá uma temperatura de 70°C a 80°C e os tempos de imersão de 10 minutos ou 0,5 minutos/μm se a espessura da camada for superior a 20 μm (APAL (1995)).

As vantagens do processo de colmatagem a frio incluem não só a possibilidade de poupar energia por se operar a temperaturas mais baixas e serem necessários menores tempos de imersão, mas também a obtenção de revestimentos anódicos com uma maior dureza e com resistência à corrosão ambiental e aos ácidos idêntica à dos revestimentos colmatados pelo processo da hidratação, e ainda com uma melhor resistência aos álcalis. Para além disto, por se utilizarem temperaturas baixas evita-se o aparecimento do "pó de colmatagem".

No entanto, tem surgido alguma controvérsia sobre a adequabilidade deste processo para colmatar o alumínio anodizado colorido, devido a terem surgido alguns casos em que ocorreram problemas de adulteração da cor como, esverdeamento, amarelecimento ou esbranquiçamento. Também é referido que os revestimentos anódicos colmatados a frio têm uma maior tendência para fissurar do que os colmatados por processos a temperaturas mais elevadas (Hao e Cheng (2000)). Contudo, a possibilidade de ocorrência destes problemas é significativamente reduzida se for efectuado o tratamento de aceleração do envelhecimento em água quente.

3 – Metodologia experimental

Foram expostos durante nove anos, em três estações experimentais, provetes de alumínio anodizado com diferentes classes de espessura do revestimento anódico, cor e processo de colmatagem, produzidos em três instalações fabris. Ao fim deste tempo, retiraram-se todos os provetes das estações experimentais e fez-se a avaliação do seu comportamento à exposição atmosférica em termos da alteração do aspecto e da resistência à corrosão.

Antes da exposição foram realizados ensaios de verificação da qualidade do revestimento anódico (espessura e grau de colmatagem) e de resistência à corrosão em atmosfera artificial.

3.1 – Materiais ensaiados

Foram ensaiados provetes com as dimensões 11cm×11,5cm×1mm, de uma liga do tipo Al-Mg-Si normalmente usada para o fabrico de caixilharia, que foram anodizados industrialmente em banho de ácido sulfúrico, em três instalações fabris diferentes. Os parâmetros de anodização de cada instalação indicam-se no quadro seguinte.

Quadro 1 – Parâmetros da anodização dos provetes realizada nas três instalações industriais e os recomendados pela QUALANOD¹

<i>Parâmetros de Anodização</i>	Instalação I	Instalação E	Instalação A	QUALANOD ^{a)}
Temperatura / °C	19 - 20	17 – 18,5	19	≤ 20 – 21
Densidade de corrente / A.dm ⁻²	1,5	1,5	1	1,2 – 2,0
Teor de H ₂ SO ₄ / g.l ⁻¹	211	180 – 185	185	< 200
Teor de Al / g.l ⁻¹	12,6	12 – 17	10	< 20

^{a)}APAL (1999)

Em cada uma das instalações os provetes foram anodizados com duas classes de espessura. Metade dos provetes produzidos foi colorida pelo processo electrolítico, usando sais de estanho, com o tom bronze médio, a outra metade não foi sujeita a coloração excepto no caso da instalação E, em que foram coloridos pelo processo de adsorção à cor ouro, usando como corante oxalato de ferro. Parte dos provetes foram colmatados pelo processo de imersão em

¹ Marca de qualidade europeia reconhecida pelo EOTC – European Organization for Conformity Assessment, que é conferida a produtos de alumínio anodizado para a arquitectura.

água em ebulição (hidratação), para os quais foram estipulados dois tempos de imersão: 3 min/ μm e 4 min/ μm , e os restantes pelo processo de colmatagem a frio. Isto teve como objectivo obter provetes com diferentes graus de colmatagem a quente para comparação com o processo de colmatagem a frio.

A colmatagem a frio foi realizada em duas das três instalações industriais: A e I. Na instalação A, segundo as informações recebidas, foi usada uma mistura de sulfato de níquel com bifluoreto de amónio, o tempo de imersão foi de 0,8 min/ μm e a temperatura do banho oscilou entre 28°C e 33°C. Na instalação I também foram usados sais de níquel e compostos de flúor. Em ambas as instalações não foi efectuado nenhum tratamento de colmatagem adicional após a impregnação.

No quadro seguinte resumem-se as diferentes características do revestimento anódico dos diferentes conjuntos de provetes ensaiados e a respectiva codificação.

Quadro 2 – Características do revestimento anódico dos provetes e respectivo código

Classe de espessura		Coloração			Colmatagem		
10 μm	20 μm	natural	bronze	ouro	Frio	Quente: 3 min/ μm	Quente: 4 min/ μm
10	20	-	C	Q	F	3	4

A identificação do revestimento anódico dos provetes é feita com base nos códigos indicados no quadro anterior, aos quais se adiciona a letra correspondente à instalação em que foram produzidos, tal como foi identificada no Quadro 1. A sequência da colocação dos códigos é a seguinte, que definirá um conjunto de características do revestimento anódico (tipo de revestimento):

[Instalação fabril][coloração][classe de espessura][colmatagem]

Exemplos de identificação do revestimento anódico dos provetes:

- ➔ **AC20F** – provete anodizado na instalação A, de cor bronze, cuja espessura do revestimento anódico é da classe 20 μm e que foi colmatado a frio.
- ➔ **I103** – provete anodizado na instalação I, de cor natural, cuja espessura do revestimento anódico é da classe 10 μm e que foi colmatado a quente com um tempo de imersão de 3 min/ μm

No quadro seguinte ilustram-se todos os tipos de revestimento anódico estudados e as respectivas características

Quadro 3 – Características do revestimento anódico dos provetes e respectivo código de identificação

Código de identificação	Instalação industrial			Classe de espessura		Coloração		Processo de colmatagem		
	A	E	I	10 μm	20 μm	bronze	ouro	Frio	Quente 3 min/ μm	Quente 4 min/ μm
A10F	●			●				●		
A103	●			●					●	
A104	●			●						●
AC10F	●			●		●		●		
AC103	●			●		●			●	
AC104	●			●		●				●
A20F	●				●			●		
A203	●				●				●	
A204	●				●					●
AC20F	●				●	●		●		
AC203	●				●	●			●	
AC204	●				●	●				●
EC103		●		●		●			●	
EC104		●		●		●				●
EC203		●			●	●			●	
EC204		●			●	●				●
EQ103		●		●			●		●	
EQ104		●		●			●			●
EQ203		●			●		●		●	
EQ204		●			●		●			●
I10F			●	●				●		
I103			●	●					●	
1C10F			●	●		●		●		
IC103			●	●		●			●	
I20F			●		●			●		
I203			●		●				●	
IC20F			●		●	●		●		
IC203			●		●	●			●	

Foram expostos **nove provetes** de cada tipo (conjunto de características) de revestimento anódico.

3.2 – Condições de exposição atmosférica

3.2.1 - Caracterização das estações experimentais

Foram escolhidos três locais para a montagem dos expositores, um em ambiente industrial e os outros dois em ambiente marítimo, seleccionados de entre as cinco estações experimentais implementadas pelo LNEC para a realização de um outro estudo de corrosão atmosférica que decorreu paralelamente a este (Fontinha e Salta (2001)).

Foram escolhidas as estações experimentais do Barreiro, do cabo da Roca e de Alfanzina por serem os locais que à partida apresentariam maior corrosividade para o alumínio. A sua descrição pormenorizada pode ser consultada em Fontinha e Salta (2001). No Quadro 4 resumem-se as principais características destas estações experimentais, no qual se faz uma breve descrição do local, indicam-se os valores médios anuais obtidos para os parâmetros de corrosividade e a classe de corrosividade correspondente a estes valores, atribuída usando o método baseado nas características ambientais indicado pela norma ISO 9223 (1992)

Quadro 4 - Descrição do ambiente e valores médios anuais de parâmetros climatológicos e de poluição característicos dos locais de ensaio (Fontinha e Salta (2001)) e a respectiva classe de corrosividade atmosférica

Estação experimental	Tipo de ambiente e localização	TDH / h.a⁻¹	SO₂ / mg.m⁻².d⁻¹	Cloretos / mg.m⁻².d⁻¹	Classe de corrosividade (ISO 9223)
<i>Roca</i>	<i>Marítimo</i> . Situada no recinto do Farol do Cabo da Roca. A 140 m de altitude	5028	6	194	C3/C4
<i>Barreiro</i>	<i>Industrial-marítimo</i> . Situada no Parque Industrial do Barreiro	3388	136 ¹⁾	38	C4/C5
<i>Alfanzina</i>	<i>Marítimo</i> . Situada no recinto do Farol de Alfanzina (Algarve). A 37 m de altitude.	1683	8	201	C3/C4

Nota 1: Durante os anos 1985 a 1989 os valores médios chegaram a atingir os 200 mg.m⁻².d⁻¹, mas nos anos seguintes (1990-1993) este valor decresceu até uma média de 50 mg.m⁻².d⁻¹.

São conhecidos dados da velocidade de corrosão do alumínio nestas estações experimentais, calculados com base nos valores das perdas de massa ao fim de 1 ano e de 10 anos de exposição (Fontinha e Salta (2001)), que se apresentam no Quadro 5. Indicam-se também as respectivas classes de corrosividade atribuídas com base nos valores da velocidade de corrosão após 1 ano de exposição, de acordo com a ISO 9223 (1992).

Quadro 5 – Velocidades de corrosão médias ($\mu\text{m.ano}^{-1}$) do alumínio após 1 ano e 10 anos de exposição obtidas em cada uma das estações experimentais (Fontinha e Salta (2001)) e respectiva classe de corrosividade atmosférica baseada na corrosão do alumínio

<i>Local de exposição</i>	Alumínio I		Alumínio II		Classe de corrosividade (baseada na velocidade de corrosão após 1 ano – ISO 9223)
	1 ano	10 anos	1 ano	10 anos	
<i>Barreiro</i>	7,5	2,6	8,9	3,0	>C5 ¹⁾
<i>Roca</i>	1,9	0,7	1,5	0,8	C5
<i>Alfanzina</i>	0,6	0,2	0,5	0,3	C3

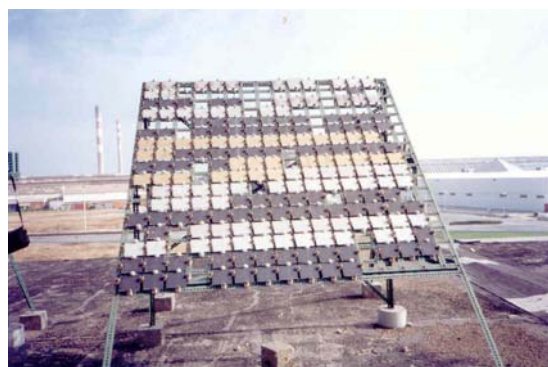
Nota 1): A velocidade de corrosão medida após 1 anos de exposição foi superior ao valor indicado no norma para a classe.

3.2.2 - Condições de exposição dos provetes

Os provetes de alumínio anodizado foram expostos com um ângulo de 45°, orientados para Sul, excepto os da estação da Roca, que estavam orientados para Oeste, por forma a otimizar a exposição aos ventos marítimos. A altura mínima de colocação dos provetes em relação ao chão era de 0,75 m. A exposição atmosférica iniciou-se no Verão de 1987 e decorreu sem interrupções durante 9 anos, após o que os provetes foram recolhidos.



a)



b)



c)

Figura 10 – Fotos das estações experimentais. a) Alfanzina; b) Barreiro; c) Cabo da Roca

3.3 – Métodos usados para a caracterização do revestimento anódico

3.3.1 - Espessura do revestimento anódico

Para a medição da espessura do revestimento anódico foi usado o método das correntes de Foucault (EN ISO 2360 (1995)) – Ensaio não destrutivo

(1) *Princípio*

Baseia-se no princípio de que a amplitude das correntes de Foucault produzidas por um indutor de alta frequência assente no revestimento (não condutor) é função da distância ao metal de base e, portanto, da espessura do revestimento.

(2) *Equipamento*

Aparelho medidor de espessuras da marca ELCOMETER, modelo A300 NP-3.

(3) *Realização do ensaio*

Em todos os provetes, antes e depois de exposição.

(4) *Critério de avaliação do resultado*

A espessura do revestimento anódico é graduada em classes (EN 12373-1 (2001)):

Quadro 6 – Classes de espessura do revestimento anódico

Classe	Gama de espessuras médias incluída	<i>Valores mínimos aceitáveis para espessura</i>	
		Média (mínimo 5 pontos)	local (um ponto)
5 µm	5 µm - 10 µm	5 µm	4 µm
10 µm	10 µm - 15 µm	10 µm	8 µm
15 µm	15 µm - 20 µm	15 µm	12 µm
20 µm	20 µm - 25 µm	20 µm	16 µm
25 µm	25 µm - 30 µm	25 µm	20 µm

3.3.2 – Colmatagem do revestimento anódico

A verificação da colmatagem foi realizada por determinação da perda de massa após imersão em solução fosfocrómica com pré-tratamento ácido (NP EN 12373-7 (1998)). Este ensaio é destrutivo, e é considerado o método de referência

(1) *Princípio*

Baseia-se no princípio de que um revestimento anódico bem colmatado resiste a uma longa imersão em meio ácido sem ataque apreciável, enquanto que um revestimento deficientemente colmatado dissolve-se rapidamente e a perda de massa resultante é proporcional ao grau de colmatagem.

(2) *Soluções de ensaio*

Pré-tratamento: Solução aquosa de ácido nítrico a 50%. Ensaio: Solução aquosa contendo 35 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4) e 25g de óxido de crómio (VI), por litro. Tempo de imersão: 15 minutos. Temperatura: 38 °C.

(3) *Realização do ensaio*

Antes de exposição, em dois provetes extra de cada conjunto de características do revestimento anódico.

(4) *Critério de avaliação do resultado*

Considerou-se o seguinte critério para classificação da colmatagem do revestimento anódico, em função dos resultados do ensaio:

Quadro 7 – Classificação do grau de colmatagem

Perda de massa / mg.dm^{-2}	Classificação
≤ 25	Boa
$>25 \text{ e } \leq 30$	Razoável
> 30	Má

3.3.3 – *Brilho*

Foi medido o brilho especular do revestimento anódico a 20°, utilizando o método A especificado na NP EN 12373-11 (2000).

(1) *Princípio*

O brilho especular de uma superfície, parâmetro que se relaciona com o tipo de acabamento desta, é medido fazendo incidir um fluxo luminoso nessa superfície, sendo determinado pela razão entre o fluxo luminoso reflectido na direcção especular para uma

fonte e um ângulo especificado e o reflectido nas mesmas condições por um padrão de vidro, com índice de refração 1,567 na direcção especular.

(2) Equipamento

Medidor de brilho especular MacBeth Lagloss. Padrão de brilho para o ângulo de 20°.

(3) Realização do ensaio

Após a exposição, em um provete de cada conjunto de características do revestimento anódico e em provetes não expostos com as mesmas características, para comparação e calcula-se a diferença (ΔB).

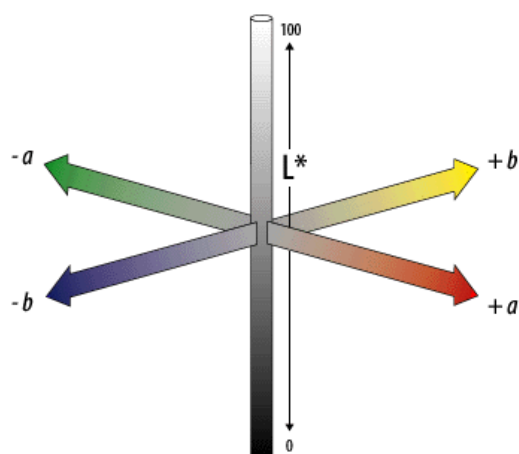
$$\Delta B = \text{Brilho}_{\text{padrão}} - \text{Brilho}_{\text{provette}}$$

3.3.4 - Cor

A medição da cor é feita por colorimetria (ISO 7724 –1 a –3 (1984)), tendo como objectivo a obtenção de diferenças de cor

(1) Princípio

A cor de qualquer superfície pode ser representada espacialmente num sistema de coordenadas tridimensional: o sistema CIE 1976 ($L^*a^*b^*$), abreviado CIELab, Figura 11.



Neste sistema, o eixo L representa a *luminância* ou a claridade, cujos valores vão do L=0 (preto) até a L=100 (branco). Enquanto que os eixos *a* e *b* representam as duas componentes de cromaticidade: de verde a vermelho (*a*) e de azul a amarelo (*b*).

Figura 11 – Representação da cor. Sistema CIELab.

As diferenças de cor a que o olho humano é sensível são relacionáveis com as distâncias entre os pontos correspondentes a cada cor neste sistema de coordenadas. Assim as diferenças de cor podem ser dadas pelo parâmetro ΔE , que representa a variação global da cor :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

(2) Equipamento

Espectrocolorímetro, de geometria D/8 (difusa), observador de referência 10, abertura larga e o iluminante D65. A componente especular foi excluída.

(3) Realização do ensaio

Após a exposição, em três provetes de cada conjunto de características do revestimento anódico e em provetes não expostos com as mesmas características.

(4) Critério de avaliação do resultado

Geralmente o olho humano só detecta diferenças de cor a que corresponde um valor de $\Delta E \geq 1$. Considerou-se o seguinte critério para classificação das diferenças de cor obtidas (Kawai (2002)):

Quadro 8 – Classificação da intensidade das diferenças de cor

Diferença de cor, ΔE	Intensidade
0 - 0,5	Mínima
0,5 - 1,5	Baixa
1,5 - 3,0	Ligeira
3,0 - 6,0	Média
6,0 - 12,0	Elevada
> 12,0	Muito elevada

3.3.5 – Resistência à corrosão em atmosfera artificial

Foi realizado o ensaio de exposição ao nevoeiro salino acético (AASS), utilizando o método especificado na ISO 9227 (1990). Este tipo de ensaio é útil para revelar a existência de defeitos no revestimento anódico e serve para avaliar comparativamente a capacidade

anticorrosiva de diferentes tipos de revestimentos anódicos. Os resultados obtidos não podem ser convertidos directamente em desempenho à exposição atmosférica.

(1) *Princípio*

Os provetes de um metal são colocados numa câmara fechada, onde são expostos a uma solução nebulizada de cloreto de sódio e ácido acético, a temperatura constante, durante um tempo especificado. O estado de corrosão dos provetes é avaliado durante e no fim do ensaio, com base em critérios pré-definidos (ex.: área corroída, tempo até surgir corrosão).

(2) *Equipamento*

Câmara de nevoeiro salino marca HERAEUS.

(3) *Realização do ensaio*

Em dois provetes extra de cada conjunto de características do revestimento anódico. Tempo de ensaio 1000 horas, com intervalos de observação dos provetes às 164 horas, 490 horas e 833 horas.

(4) *Critério de avaliação dos resultados*

O estado de corrosão dos provetes foi observado durante a realização do ensaio e no fim das 1000 horas. A ocorrência de corrosão foi definida pelo aparecimento de picadas.

Para a avaliação dos provetes corroídos foi feita a comparação visual da superfície dos provetes com as imagens de referência do sistema de avaliação da corrosão da norma NP EN 12373-18 (2002). Esta norma inclui imagens tipo da dimensão e distribuição das picadas, a que correspondem percentagens de área coberta por picadas (Quadro 8).

Quadro 9 – Conversão das imagens de referência em percentagem da área coberta por picadas (NP EN 12373-18 (2002))

Cotação	%Superfície com picadas
A	Nenhuma
B1 B2 B3 B4 B5 B6	$\leq 0,02$
C1 C2 C3 C4 C5 C6	$>0,02$ e $\leq 0,05$
D1 D2 D3 D4 D5 D6	$>0,05$ e $\leq 0,07$
E1 E2 E3 E4 E5 E6	$>0,07$ e $\leq 0,10$
F1 F2 F3 F4 F5 F6	$>0,10$ e $\leq 0,25$
G1 G2 G3 G4 G5 G6	$>0,025$ e $\leq 0,5$
H1 H2 H3 H4 H5 H6	$>0,5$

3.3.6 – Estado da superfície

Na caracterização do estado da superfície dos provetes de alumínio anodizado consideram-se vários aspectos que contribuem para a modificação do seu aspecto visual, e cuja ocorrência em maior ou menor grau, reflecte a resistência à exposição atmosférica do material, como:

- a) *manchas*;
- b) *iridiscência*;
- c) *véu*;
- d) *picadas*
- e) *perda de brilho* (percepção visual).

A observação destes aspectos foi considerada antes e depois da limpeza da superfície dos provetes expostos, após o que foi feita uma classificação do *estado de sujidade* e do *estado global de corrosão* das superfícies.

Paralelamente, foi escolhido um provete de cada conjunto de características do revestimento anódico para avaliação da *facilidade de limpeza* da superfície, seguindo uma metodologia semelhante à usada por Sheasby (1990) num estudo realizado para a Qualanod.

Nos quadros seguintes indicam-se os diferentes graus de classificação destes aspectos.

Quadro 10 – Classificação do grau de ocorrência dos aspectos observados na superfície dos provetes, do estado de sujidade e do estado global de corrosão

Grau	<i>Manchas, Iridiscência, Véu</i>	<i>Perda de brilho</i>	<i>Picadas</i>	<i>Sujidade</i>	<i>Corrosão</i>
0	Inexistente	Inexistente	Inexistentes	-	Quase nula
1	Muito ligeira	Ligeira	Poucas profundas/ligeiras	Ligeira	Ligeira
2	Ligeira	Moderada	Várias ligeiras	Moderada	Moderada
3	Moderada	Total	Várias profundas	Significativa	Intensa
4	Forte	-	Muitas ligeiras	Elevada	-
5	-		Muitas profundas	-	-

Quadro 11 – Classificação do grau de facilidade de limpeza da superfície dos provetes expostos

Grau	<i>Facilidade de Limpeza</i>	Recupera o aspecto original
1	<i>Fácil de limpar</i> – Toda a sujidade, manchas, iridiscência e perda de brilho são eliminadas com limpeza com detergente . O provete recupera o seu aspecto original e a limpeza adicional com scotchbrite não é necessária .	SIM
2	<i>Um pouco menos fácil de limpar</i> – Quase recupera o seu aspecto original após limpeza com detergente e com tratamento suplementar de scotchbrite volta ao aspecto original	SIM
3	<i>Mais difícil de limpar</i> – O aspecto original não é restituído só com a limpeza com água e detergente (observam-se ainda manchas e iridiscência, por exemplo) é necessária limpeza com scotchbrite para recuperar o aspecto original	SIM
4	<i>Mais difícil de limpar</i> – mesmo após a limpeza com scotchbrite restam algumas manchas e perda de brilho	NÃO
5	<i>De difícil limpeza</i> – Não recupera o aspecto original (ficam manchas, iridiscência, etc.)	NÃO

4 – Resultados experimentais

4.1 – Caracterização do revestimento anódico

Antes da exposição, foi verificada a qualidade do revestimento anódico dos provetes em termos da sua espessura, grau de colmatagem e resistência à corrosão em atmosfera artificial.

4.1.1 – Gama de espessuras

Foi medida a espessura do revestimento anódico em todos os provetes antes da sua colocação nas respectivas estações experimentais. No gráfico da Figura 12 indicam-se as gamas de espessura do revestimento anódico dos provetes de cada conjunto de características do revestimento.

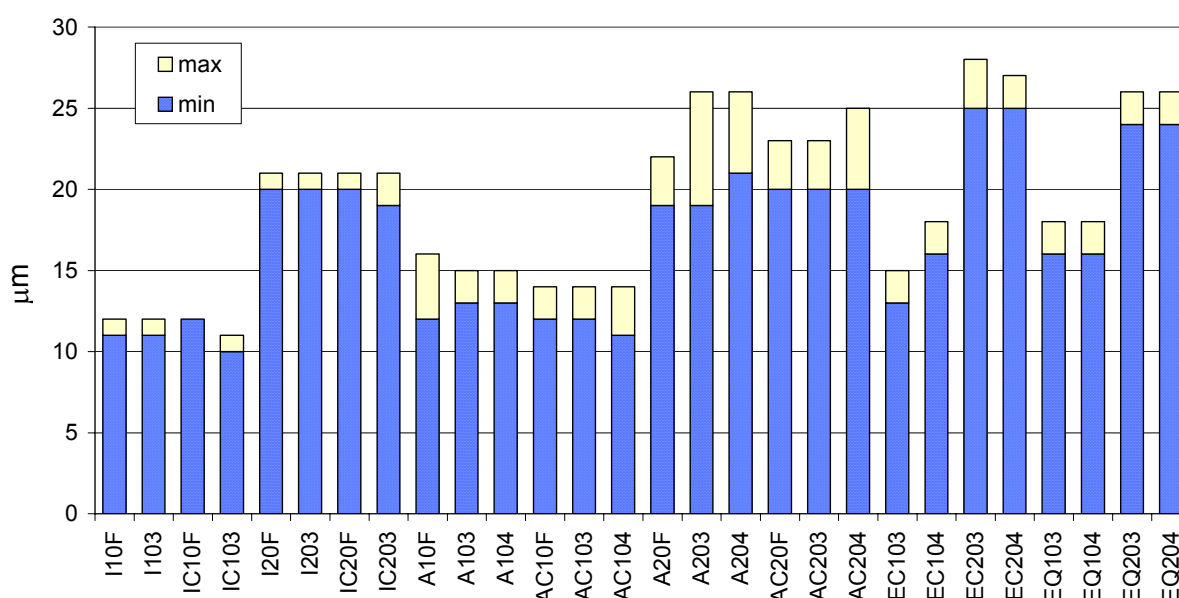


Figura 12 – Gama de espessuras (máximo e mínimo) do revestimento anódico dos provetes, por tipo de revestimento.

Como se pode ver no gráfico anterior, a maior parte dos provetes tem espessuras do revestimento anódico correspondentes à classe de espessura com que foram especificados: 10 μm ou 20 μm. Contudo, no caso dos provetes provenientes da instalação E, a maior parte apresenta espessuras do revestimento nitidamente pertencentes a uma classe superior à especificada, ou seja, classe 15 μm (EC104, EQ103 e EQ104) e classe 25 μm (EC203, EC204) ou muito próxima desta última (EQ203, EQ204).

4.1.2 – Grau de colmatagem

O grau de colmatagem do revestimento anódico dos provetes foi determinado pelo ensaio de perda de massa, cerca de 1 ano depois do seu fabrico, em provetes não expostos de cada tipo de revestimento. No gráfico da Figura 13 indicam-se os valores médios das perdas de massa obtidos nos provetes de cada conjunto de características do revestimento e os valores limite deste parâmetro usados para classificação da colmatagem (Quadro 5).

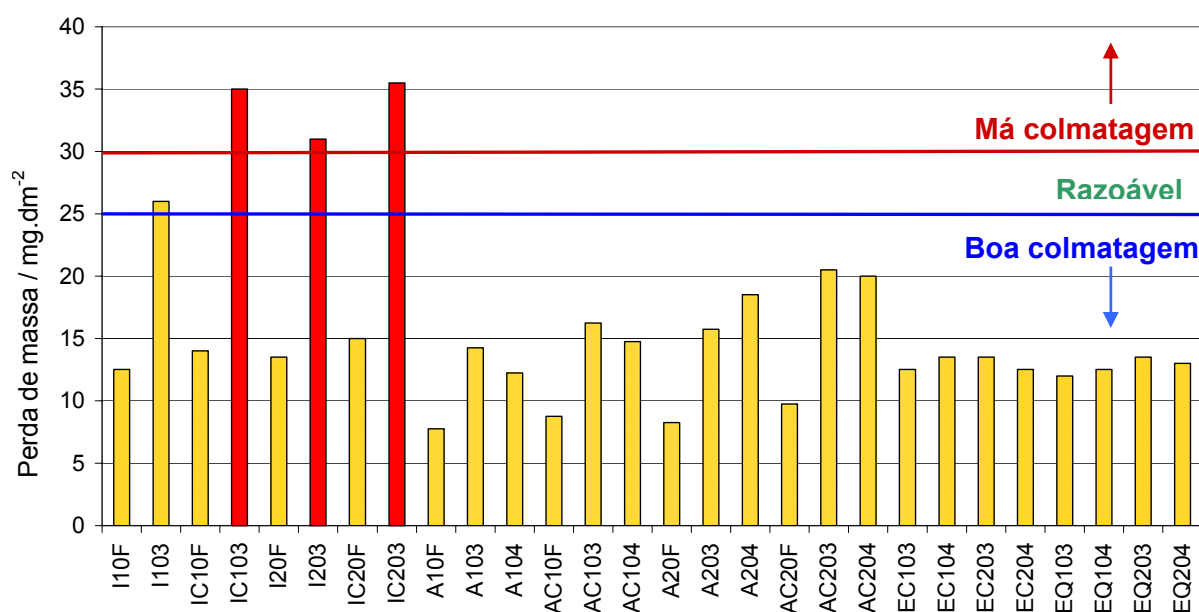


Figura 13 – Valores médios de perda de massa obtidos no ensaio da colmatagem para cada tipo de revestimento.

Verificou-se que os provetes com revestimento do tipo IC103, I203 e IC203 se apresentavam mal colmatados, os do revestimento do tipo I103 tinham um grau de colmatagem razoável, enquanto que os restantes provetes tinham o revestimento anódico bem colmatado.

4.1.3 – Resistência à corrosão em nevoeiro salino acético (ASS)

Paralelamente à exposição atmosférica, foram expostos dois provetes de cada conjunto de características do revestimento anódico para exposição na câmara de nevoeiro salino acético (AAS), a fim de detectar eventuais defeitos na camada anódica que influenciem a resistência à corrosão e comparar a resistência à corrosão dos diferentes tipos de revestimento. O tempo de ensaio estipulado foi 1000 horas, mas alguns provetes foram retirados antes, às 833 horas de ensaio, por já se apresentarem muito corroídos.

Foram feitas observações às 164 horas, às 490 horas, às 833 horas e no fim das 1000 horas de ensaio, tendo em vista a avaliação do estado de corrosão dos provetes: até as 164 horas não foi observada corrosão. No quadro seguinte apresentam-se os resultados deste ensaio quantificados com base na norma NP EN 12373-18 (2002), junto com uma classificação qualitativa do estado global de corrosão, para comparação com a exposição atmosférica.

Quadro 12 – Resultados do ensaio de corrosão em atmosfera de nevoeiro salino acético (ASS)

Tipo de revestimento	Cotação da corrosão segundo a NP EN 12373-18 (2002) (Quadro9)			Estado de corrosão final (Quadro 10)
	490 horas	833 horas	1000 horas	
I10F	F3	H1/H2	-	3
I103	F2	G1	-	3
IC10F	G2	H1	-	3
IC103	E1(+E6) ^{a)}	F1(+F6) ^{a)}	-	3
I20F	F3(+F4/F6) ^{b)}	G1(+G3/G5) ^{b)}	-	3
I203	A	B4	C3	1
IC20F	E3(+F4) ^{b)}	F3(+G3) ^{b)}	-	3
IC203	A	G1/G2(+G6) ^{a)}	-	2,5
EC103	F3	G2+G6 ^{c)}	-	3
EC104	F3	G2+G6 ^{c)}	-	3
EQ103	A	D3	E2	1,5
EQ104	A	D3	E2	1,5
EC203	A	A	D2	1
EC204	A	A	E2	2
EQ203	A	A	B1	1
EQ204	A	B3	C2	1
A10F	A	E2	-	2
A103	A	F2+C6 ^{c)}	-	2
A104	A	F3+G5 ^{c)}	-	2
AC10F	C5	E1+F6 ^{c)}	-	2,5
AC103	A	E1+E6 ^{c)}	-	2
AC104	E3	E2+F6 ^{c)}	-	2,5
A20F	A	E1+D5 ^{c)}	-	2
A203	A	D3	-	2
A204	A	E2	-	2
AC20F	A	E2/C3	F3/F5	2,5
AC203	A	C3	G3	3
AC204	A	A	F3	2,5
Notas: a) Classificação adicional relativa a zonas com picadas dispostas em linha b) Classificação adicional relativa a zonas com picadas agrupadas formando bandas laterais c) Classificação adicional relativa a toda a superfície, necessária pelo facto de se observarem picadas com dimensões muito distintas				

4.2 – Comportamento à exposição atmosférica

Ao fim de nove anos de exposição nos ambientes marítimos das estações experimentais do Cabo da Roca e de Alfanzina, e industrial-marítimo da estação experimental do Barreiro (ou apenas nove meses nesta última para os provetes do tipo IC10F e IC20F), o comportamento dos alumínio anodizados à exposição atmosférica foi avaliado em termos da variação da espessura do revestimento, da variação da cor e do brilho e da alteração do estado da superfície. Neste último parâmetro são considerados: o aspecto visual (estética), a ocorrência de picadas (corrosão) e a sujidade depositada na superfície e respectiva facilidade de limpeza.

4.2.1 – Variação da espessura

No gráfico da Figura 14 apresenta-se a variação média da espessura do revestimento anódico dos provetes expostos nas três estações experimentais, medida após a exposição.

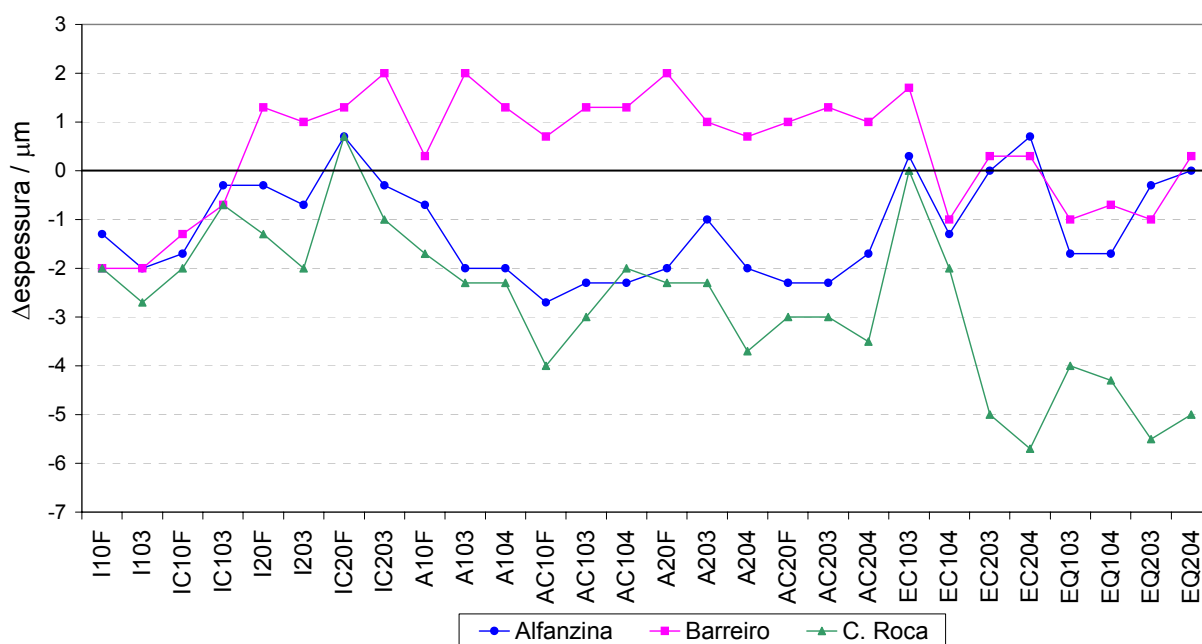


Figura 14 – Variação média da espessura do revestimento anódico dos provetes de alumínio anodizado após nove anos de exposição, para cada tipo de revestimento

4.2.2 - Variação da cor

A variação da cor (ΔE) da superfície dos provetes de alumínio anodizado expostos foi determinada quantitativamente no fim da exposição, por comparação com provetes do mesmo tipo de revestimento não expostos.

Os resultados obtidos em cada uma das estações experimentais apresentam-se no gráfico da Figura 15 e nos Quadros 12 e 13

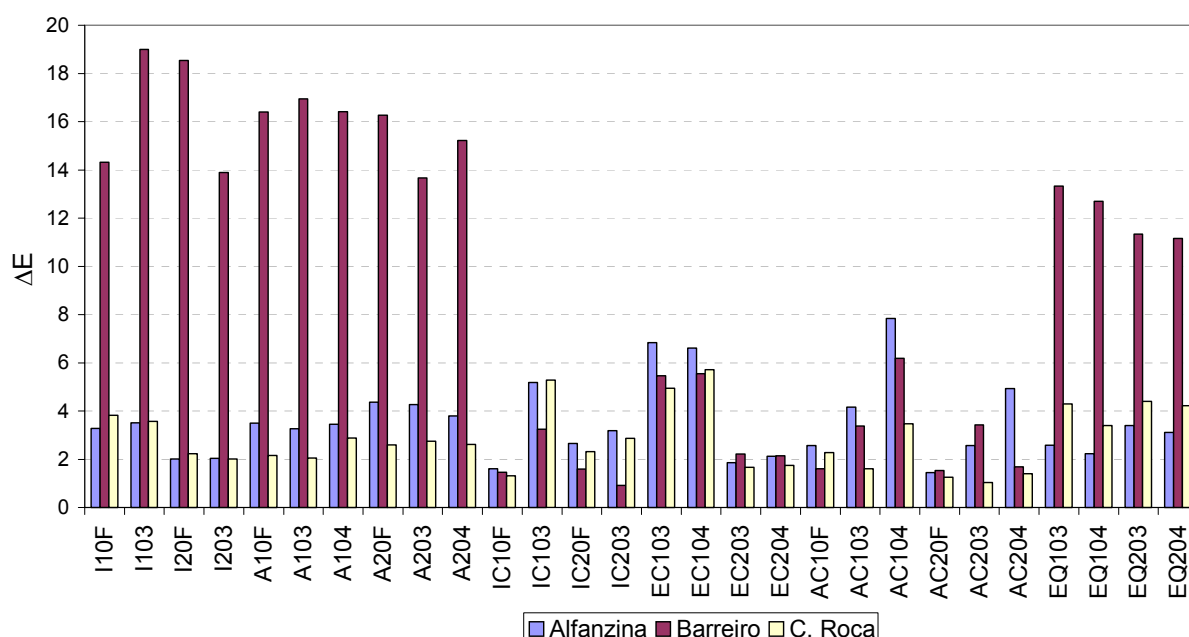


Figura 15 – Variação da cor (ΔE) da superfície dos provetes de alumínio anodizado após nove anos de exposição, para cada tipo de revestimento.

Nos quadros seguintes apresentam-se os resultados da medição da variação da cor em termos da variação dos parâmetros *luminância* (L) e componentes de cromaticidade (a e b), que ilustram em que sentido se deu a variação da cor, para os provetes não coloridos (cor natural) - Quadro 13 - e para os provetes coloridos (cor bronze e ouro) – Quadro 14.

Quadro 13 – Resultados da medição da variação de cor – valores médios da variação dos parâmetros L, a, b e correspondente efeito na cor, para cada tipo de revestimento não colorido

Tipo de revest.	Alfanzina				Barreiro				Cabo da Roca			
	ΔL	Δa	Δb	Efeito	ΔL	Δa	Δb	Efeito	ΔL	Δa	Δb	Efeito
I10F	-1,78	-0,17	2,94	Escureceu	-12,8	2,24	6,05	Avermelhou	-2,94	-0,14	2,42	Escureceu
I103	-1,92	-0,04	2,93	Escureceu	-10,5	1,82	6,39	Avermelhou	-3,36	0,00	1,22	Escureceu
I20F	-0,30	-0,10	1,95	Escureceu	-12,4	2,88	5,63	Avermelhou	-1,51	0,01	1,64	Escureceu
I203	-0,51	-0,04	1,95	Escureceu	-6,62	1,24	4,04	Avermelhou	-1,87	0,03	0,75	Escureceu
A10F	1,65	-0,23	3,04	Aclarou	-13,8	3,24	8,08	Avermelhou	0,20	-0,14	1,52	Escureceu
A103	-1,28	-0,15	2,98	Escureceu	-14,6	2,65	8,44	Avermelhou	-1,35	-0,09	1,54	Escureceu
A104	-1,34	-0,14	3,18	Escureceu	-13,9	2,51	8,33	Avermelhou	-1,92	-0,04	2,15	Escureceu
A20F	2,48	0,00	6,60	Aclarou	-9,43	2,84	6,62	Avermelhou	1,86	0,26	1,79	Escureceu
A203	1,72	0,02	3,81	Aclarou	-6,74	1,97	6,10	Avermelhou	0,91	0,13	1,94	Escureceu
A204	-1,35	-0,09	3,53	Escureceu	-9,54	1,63	5,77	Avermelhou	-1,88	-0,01	1,81	Escureceu

Legenda do efeito: Escureceu Aclarou Esverdeou Azulou Avermelhou Amareleceu

Quadro 14 – Resultados da medição da variação de cor – valores médios da variação dos parâmetros L, a, b e correspondente efeito na cor, para cada tipo de revestimento colorido

Tipo de revest.	Alfanzina				Barreiro				Cabo da Roca			
	ΔL	Δa	Δb	Efeito	ΔL	Δa	Δb	Efeito	ΔL	Δa	Δb	Efeito
IC10F	0,00	-1,18	-0,25		1,37	-0,08	0,49		0,48	-0,87	-0,67	
IC103	5,08	-0,06	-0,99		3,21	0,45	0,23		4,34	-0,13	-2,97	
IC20F	-0,74	1,15	-8,25		1,13	1,07	-0,12		1,03	0,66	-1,96	
IC203	2,20	-0,59	-0,93		0,72	0,34	0,43		1,53	-0,24	-0,35	
EC103	6,23	-1,13	-2,42		4,86	-0,36	-2,47		3,45	-0,94	-3,45	
EC104	3,91	-2,47	-4,70		2,60	-1,36	-4,70		1,50	-2,01	-5,13	
EC203	1,04	0,33	-1,12		1,91	0,90	-0,59		-1,21	0,94	-0,67	
EC204	1,76	0,73	-0,70		2,02	0,30	-0,66		-1,10	0,44	-1,24	
AC10F	0,08	-0,57	-0,65		1,23	0,61	-0,77		-1,31	-0,18	-1,83	
AC103	2,73	-1,43	-2,79		3,15	-0,50	-0,92		0,15	-0,66	-1,40	
AC104	7,75	-0,70	0,13		5,56	0,68	2,64		3,24	-0,63	0,79	
AC20F	-0,52	0,11	-0,34		1,38	0,56	-0,29		0,69	0,07	-0,91	
AC203	-0,54	-0,73	-2,30		3,31	-0,38	-0,24		-0,75	0,35	-0,35	
AC204	3,58	-1,12	-1,02		1,68	0,05	-0,13		-1,00	0,66	0,72	
EQ103	-0,76	0,03	-2,43		-9,15	2,03	-3,73		-1,11	-0,61	-4,10	
EQ104	-0,71	0,15	-2,10		-8,67	2,07	-3,03		-2,04	-0,04	-2,70	
EQ203	0,13	-0,44	-3,36		-7,25	1,51	-4,17		-0,43	-0,88	-4,24	
EQ204	0,41	-0,32	-3,07		-3,26	2,67	-3,79		0,12	-0,88	-1,53	

Legenda do efeito: Escureceu Aclarou Esverdeou Azulou Avermelhou Amareleceu

4.2.3 – Variação do brilho

A variação do brilho (ΔB) da superfície dos provetes de alumínio anodizado expostos foi determinada quantitativamente no fim da exposição, por comparação com provetes do mesmo tipo de revestimento não expostos. Os resultados apresentam-se no gráfico da Figura 16.

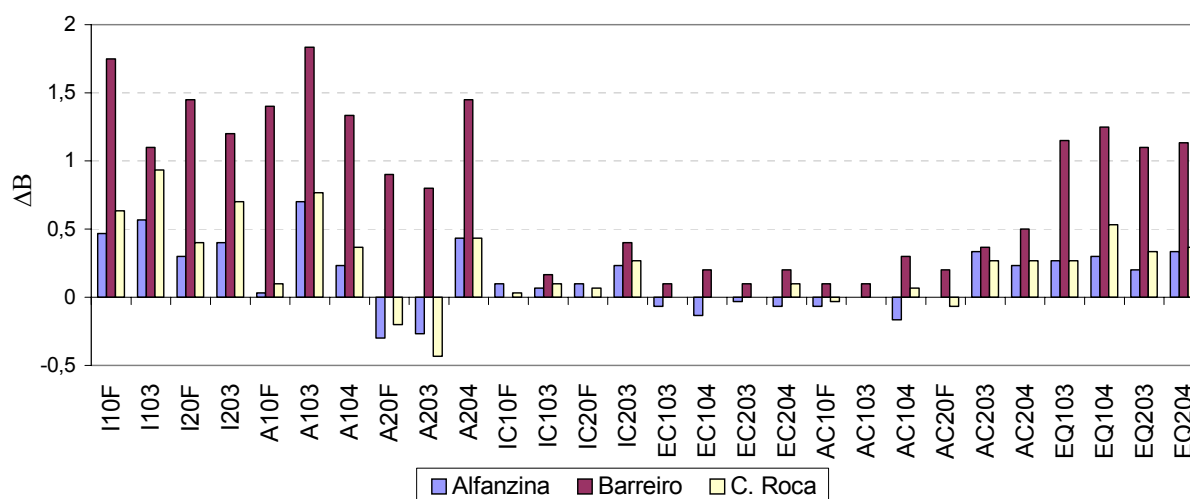


Figura 16 - Variação do brilho (ΔB) da superfície dos provetes de alumínio anodizado após nove anos de exposição, para cada tipo de revestimento.

4.2.4 – Alteração do estado de superfície

Após a exposição, fez-se uma observação visual do estado da superfície dos provetes de alumínio anodizado colocados nas três estações experimentais. Os resultados obtidos resumem-se nos quadros seguintes, onde se indicam as principais características observadas e a classificação do seu grau de ocorrência. Alguns destes aspectos são avaliados antes e após limpeza da superfície dos provetes com água e detergente e usando um abrasivo (*scotchbrite*).

Quadro 15 – Resultados da observação visual dos provetes de alumínio anodizado após exposição na estação do Barreiro, para cada tipo de revestimento

Tipo de revestimento	Aspectos observados e respectivo grau de ocorrência (Quadro 9)									Estado de corrosão
	<i>manchas</i>		<i>iridiscência</i>		<i>vêu</i>		<i>perda de brilho</i>		<i>picadas</i>	
	S/limp.	C/limp.	S/limp.	C/limp.	S/limp.	C/limp.	S/limp.	C/limp.		
I10F/I20F	4	1	0	0	n.a	0	3	1	5	3
I103/I203	4	1	0	0	n.a	0	3	1	3	2
IC10F/IC20F	4	1	3	3 ^{a)}	n.a	0	3	1	5	3
IC103/IC203	4	1	0	0	n.a	0	3	1	3	2
EC103/EC104	4	1	0	0	n.a	0	3	1	3	2
EC203/EC204	4	1	0	0	n.a	0	3	1	1	1
EQ103/EQ104	4	1	0	0	n.a	0	3	1	2	1,5
EQ203/EQ204	4	1	0	0	n.a	0	3	1	1	1
A10F/A20F	4	2	0	0	n.a	0	3	1	3	2
A103/A104	4	2	0	0	n.a	0	3	1	3	2
A203/A204	4	2	0	0	n.a	0	3	1	1	1
AC10F/AC20F	4	2	0	0	n.a	0	3	1	3	2
AC103/AC104	4	2	0	0	n.a	0	3	1	3	2
AC203/AC204	4	2	0	0	n.a	0	3	1	1	1

Notas: n.a – não é possível ver; limpeza com água e detergente e com scotchbrite; a) já tinha antes de exposição

Segundo dados registados na altura, o aparecimento de corrosão por picadas nos provetes expostos no Barreiro, surgiu logo após **3 meses** de exposição e com grande intensidade nos provetes com revestimentos do tipo I10F, I20F, IC10F e IC20F. Após **9 meses**, começaram a surgir também picadas nos provetes com revestimentos do tipo I103, I203, IC103 e IC203 e foram retirados todos os IC10F e IC20F. Passados **mais 7 meses**, também os provetes com revestimentos do tipo A apresentavam algumas picadas. E ao fim de **3 anos** de exposição, constatou-se o seguinte: os provetes com revestimentos do tipo IF estavam já muito corroídos; os do tipo I103 e IC103 apresentavam grandes picadas, enquanto que os do tipo I203 estavam um pouco melhor; os provetes do tipo A apresentavam todos picadas, sendo os menos corroídos os do tipo AC203 e AC204; também os provetes do tipo EC103, EC104 e EQ103 apresentavam picadas, mas os do tipo EQ104, EC203, EC204, EQ203 e EQ204 ainda

não apresentavam corrosão. Após os **nove anos** de exposição, que foi a duração total deste estudo, todos os tipos de revestimento apresentavam picadas, como se indicou no Quadro 15.

Um outro aspecto que importa realçar na corrosão observada nos provetes expostos no Barreiro, é a forma de distribuição das picadas: a maior parte dos provetes exibia as picadas espalhadas por toda a superfície (Figura 17), contudo, nos provetes com os revestimentos do tipo I10F, IC10F, I20F e IC20F, que foram os primeiros a sofrer corrosão, de um modo geral as picadas agrupavam-se em duas zonas distintas da superfície, formando duas “bandas” laterais com limites relativamente bem definidos (Figura 17).

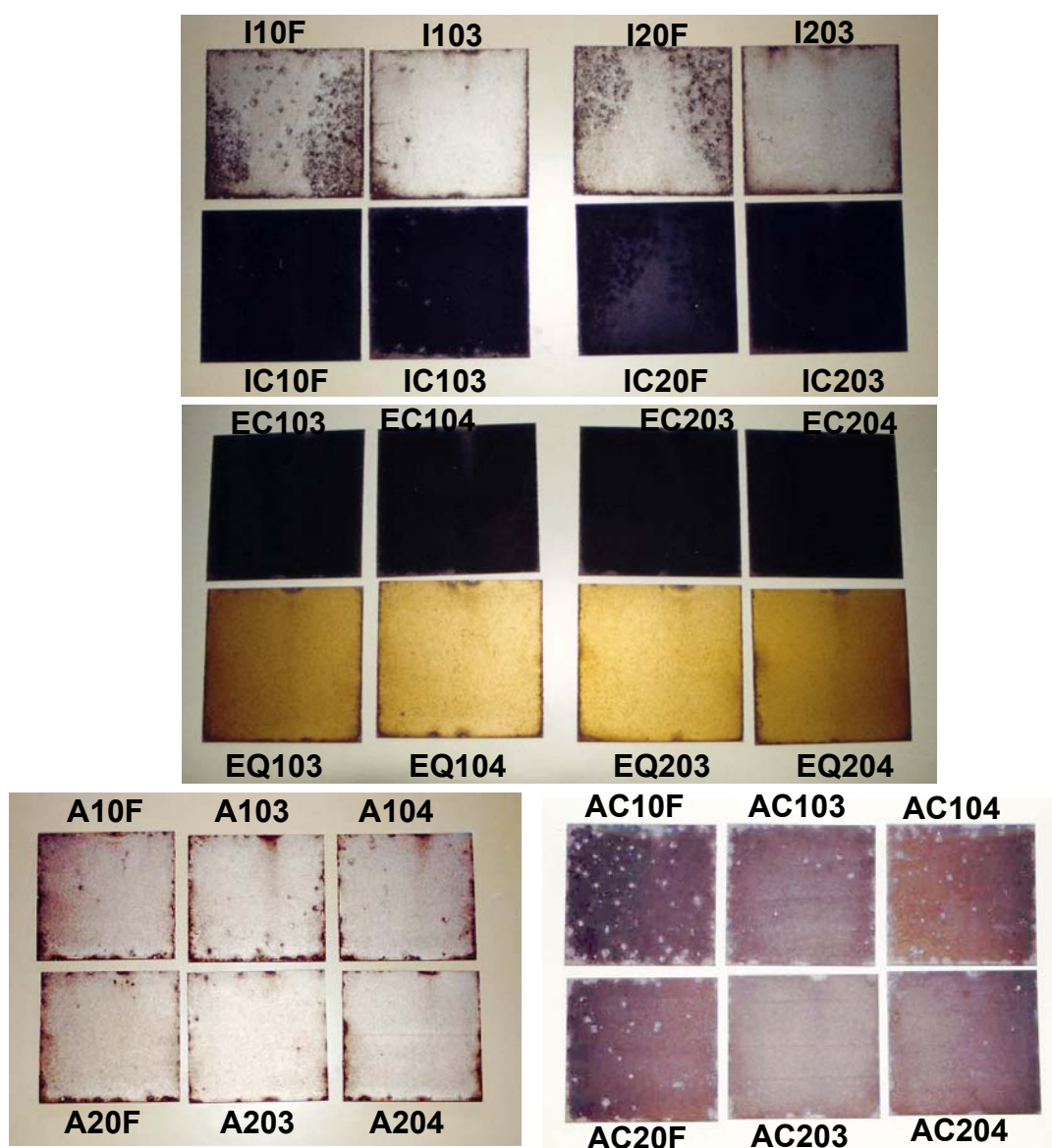


Figura 17 – Aspecto visual da corrosão por picadas na superfície dos provetes de alumínio anodizado expostos na estação experimental do Barreiro.

A corrosão por picadas apenas foi observada nos provetes de alumínio anodizado expostos na estação experimental do Barreiro (industrial-marítima). Nas restantes estações experimentais, com ambiente exclusivamente marítimo (Alfanzina e C. Roca), não foi detectada corrosão em nenhum dos provetes expostos (Quadro 16 e Quadro 17). As fotos dos provetes dos vários tipos de revestimento após exposição apresentam-se na Figura 18 e na Figura 19.

Quadro 16 – Resultados da observação visual dos provetes de alumínio anodizado após exposição na estação do Cabo da Roca, para os diferentes tipos de revestimento

Tipo de revestimento	Aspectos observados e respectivo grau de ocorrência (Quadro 9)									Estado de corrosão
	<i>manchas</i>		<i>Iridiscência</i>		<i>véu</i>		<i>perda de brilho</i>		<i>picadas</i>	
	S/limp.	C/limp.	S/limp.	C/limp.	S/limp.	C/limp.	S/limp.	C/limp.		
Todos I natural	3	1	0	0	3	1	2	1	0	0
Todos IC	3	1	1	1 ^{a)}	3	1	2	1	0	0
Todos EC	2	1	1	0	1	0	2	1	0	0
Todos EQ	2	1	0	0	1	0	1	1	0	0
Todos A natural	2	1	0	0	2	1	1	0/1	0	0
AC10F/AC20F	1	1	1	0	2	1	1	1	0	0
Outros AC	2	1	2	0	2	1	2	1	0	0

Notas: limpeza com água e detergente e com scotchbrite; a) já tinha antes de exposição

Quadro 17 – Resultados da observação visual dos provetes de alumínio anodizado após exposição na estação de Alfanzina, para os diferentes tipos de revestimento

Tipo de revestimento	Aspectos observados e respectivo grau de ocorrência (Quadro 9)									Estado de corrosão
	<i>manchas</i>		<i>iridiscência</i>		<i>Véu</i>		<i>perda de brilho</i>		<i>picadas</i>	
	S/limp.	C/limp.	S/limp.	C/limp.	S/limp.	C/limp.	S/limp.	C/limp.		
Todos I natural	1	0	0	0	2	0	1	0	0	0
Todos IC	1	0	2	1 ^{a)}	2	0	1	0	0	0
Todos EC	1	0	2	0	1	0	1	0	0	0
Todos EQ	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Todos A natural	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0
AC10F/AC20F	1	0	1	0	2	0	1	0	0	0
Outros AC	1	0	2	0	2	0	1	0	0	0

Notas: limpeza com água e detergente e com scotchbrite; a) já tinha antes de exposição

Verificou-se também que a sujidade depositada na superfície dos provetes e a respectiva facilidade de limpeza dependia exclusivamente do local de exposição, não se relacionando com o tipo de revestimento anódico:

Quadro 18 – Grau de sujidade e de facilidade de limpeza dos provetes de alumínio anodizado

	Alfanzina	Barreiro	Cabo da Roca
Sujidade	1	4	2
Facilidade de limpeza	3	4 (A e E) e 5 (I)	4

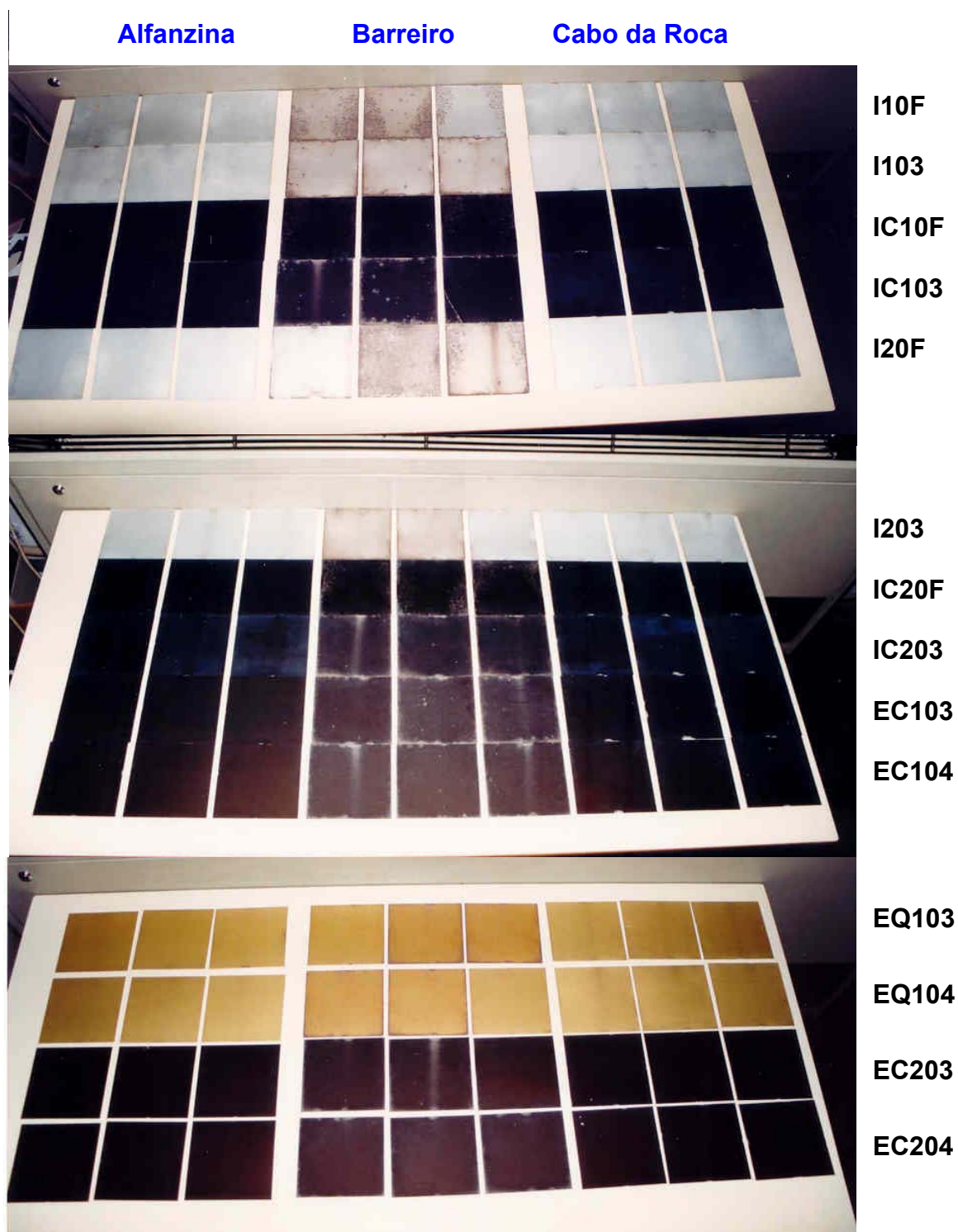


Figura 18 – Aspecto visual dos provetes expostos nas três estações experimentais após exposição (3 por cada tipo de revestimento). Revestimentos da instalação I e da E.

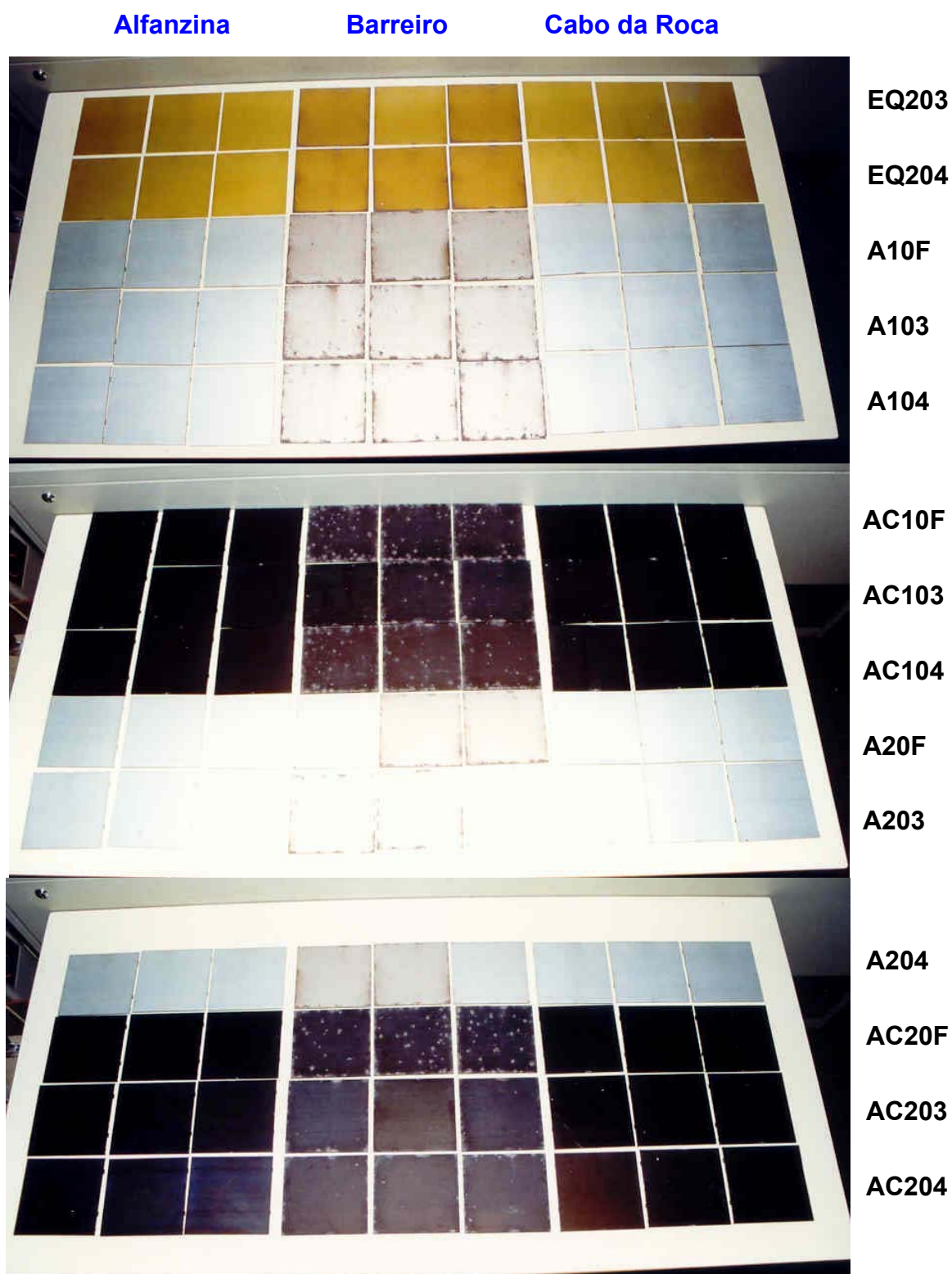


Figura 19 – Aspecto visual dos provetes expostos nas três estações experimentais após exposição (3 por cada tipo de revestimento). Revestimentos da instalação E (cont.) e da A.

5 – Discussão dos resultados experimentais

5.1 – Relativamente às características do revestimento

Dos resultados de medição da espessura e do grau de colmatagem destacam-se alguns tipos revestimentos cujas características de fabrico, à partida, poderão justificar comportamentos diferentes relativamente aos seus similares: é o caso dos colmatados a quente na instalação I, os revestimentos do tipo I103, IC103, I203 e IC203, que apresentam os valores mais elevados de perdas de massa no ensaio de colmatagem, sendo indicativos de uma má colmatagem no caso dos revestimentos do tipo IC103, I203 e IC203. Por sua vez, os revestimentos do tipo EC104 e EQ103 e EQ104 têm espessuras da classe 15, ligeiramente superiores aos seus congéneres em termos de classe de espessura.

Ensaio de resistência à corrosão em atmosfera artificial (AAS)

Os resultados obtidos neste ensaio revelaram que os provetes menos resistentes à corrosão (os primeiros a aparecer com picadas – às 433 horas ensaio) foram os dos revestimentos do tipo: I10F, I103, IC10F, IC103, I20F, IC20F, EC103, EC104, AC10F e AC104. Os provetes mais resistentes à corrosão (os últimos a sofrer corrosão por picadas – só visíveis às 1000 horas de ensaio) foram os dos revestimentos do tipo: EC203, EC204, EQ203, EQ204 e AC204.

Foi igualmente observada a distribuição das picadas agrupadas em “bandas” laterais nos provetes da instalação I com o revestimento colmatado a frio, semelhante à que foi observada na exposição atmosférica (Figura 17), embora só nos provetes da classe 20 (I20F e IC20F). Esta forma anómala de distribuição das picadas só por si indicia a existência de algum defeito de “origem” nestes tipos de revestimento. Isto, associado ao facto de os provetes colmatados a quente nesta instalação terem uma qualidade de colmatagem inferior, justifica os piores resultados exibidos por estes revestimentos anódicos.

A classificação da superfície corroída com picadas feita com base na norma NP EN 12373-18 (2002) revelou-se difícil e, por vezes, inadequada por coexistirem picadas de dimensões muito distintas na superfície ou por se distribuírem nesta de forma localizada. Assim optou-se por complementar estes dados com uma classificação do estado global de corrosão, mais simples e que facilita a comparação do comportamento dos provetes dos diferentes tipos de revestimento, cuja representação é feita no gráfico da Figura 20.

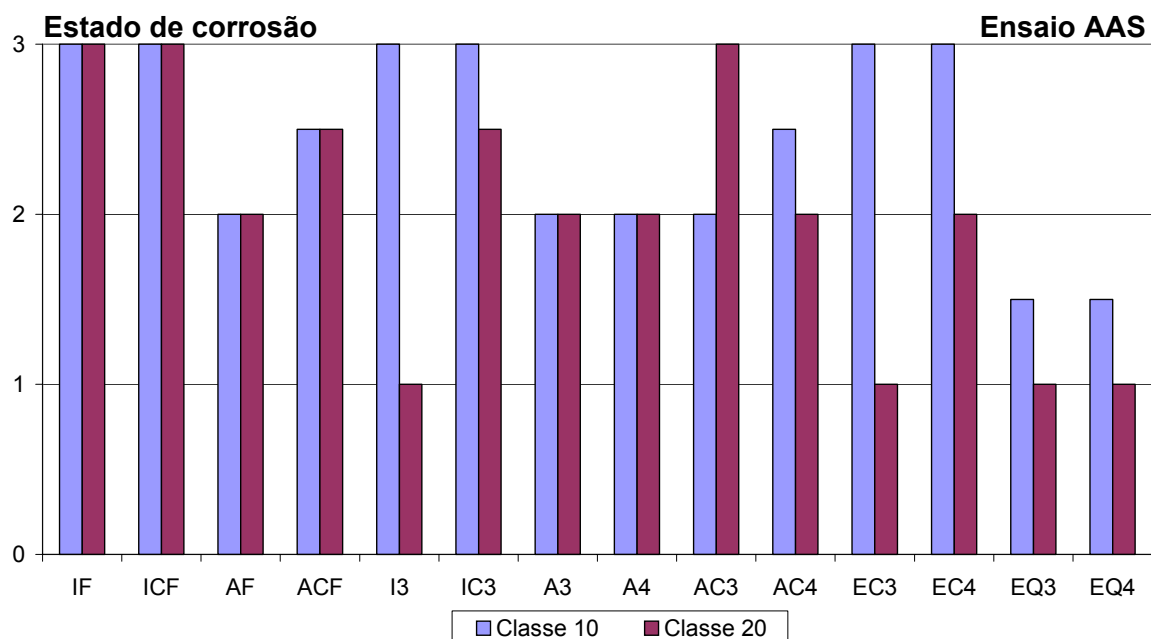


Figura 20 – Estado de corrosão dos provetes sujeitos a ensaio em câmara de nevoeiro salino acético (AAS) durante um tempo máximo de 1000 horas (Quadro 12).

Em termos globais, os resultados deste ensaio indicam que, no caso dos provetes com revestimentos colmatados a quente, existe uma certa relação entre a espessura do revestimento e a resistência à corrosão: geralmente quanto maior a espessura, maior a resistência à corrosão. Esta diferença de comportamento entre as classes de espessura, no entanto, não se verifica para os revestimentos colmatados a frio (IF, ICF, AF, ACF), o que indicia que este tipo de revestimentos possa ter uma resistência à corrosão inferior à dos revestimentos colmatados a quente, nomeadamente para as espessuras mais elevadas.

5.2 – Relativamente à exposição atmosférica

5.2.1 – Variação de espessura do revestimento

Relativamente às variações da espessura do revestimento anódico com a exposição, o comportamento dos provetes de alumínio varia consoante o local de exposição e a proveniência do revestimento, mas nem sempre do mesmo modo e, em alguns casos, existe também uma ligeira influência da espessura do revestimento (Figura 14).

→ Nos revestimentos produzidos na instalação I, as variações de espessura foram no sentido de uma diminuição da espessura mais acentuada nos provetes da classe 10 μm , que foi similar em todas as estações, um pouco menos acentuada, em média, nos provetes da

classe 20 μm expostos nas estações marítimas (Roca e Alfanzina), enquanto que no caso dos provetes da classe 20 μm expostos na estação do Barreiro houve aumento da espessura.

→ Nos revestimentos produzidos na instalação A, as variações de espessura são determinadas pelo local de exposição e foram no sentido de uma diminuição acentuada da espessura nos provetes expostos nas estações marítimas, e de um aumento da espessura nos provetes expostos no Barreiro.

→ Nos revestimentos produzidos na instalação E, as variações de espessura (excepto para os do tipo EC103) foram no sentido de uma diminuição muito acentuada da espessura nos provetes expostos na estação do Cabo da Roca, e de uma ligeira diminuição nos da classe 10 μm ou de pequenas variações positivas e negativas nos da classe 20 μm , nas outras duas estações (Alfanzina e Barreiro), com comportamento muito similar. Os provetes do revestimento do tipo EC103 apresentaram um aumento de espessura na estação do Barreiro, e sem alteração significativa nas estações marítimas.

Analisando estes resultados em termos globais, verifica-se que há uma tendência para a diminuição da espessura do revestimento do alumínio anodizado com a exposição a ambientes marítimos (mesmo sem a ocorrência de corrosão por picadas), mais acentuada na estação de maior corrosividade (C. Roca).

No caso da estação do Barreiro, o aumento da espessura verificado pode ser justificado pela elevada deposição de sujidade na superfície dos provetes, que aí fica agarrada (Quadro 18), uma vez que o método de medição da espessura não distingue os dois tipos de materiais. Contudo, este aumento não ocorreu em todos os tipos de revestimento, em que se verificaram relativamente pequenas diminuições da espessura ou não houve alterações significativas desta. Para estes casos, pode haver dois tipos de justificação, consoante o estado de corrosão dos provetes (Quadro 15): para os mais corroídos (tipo I), a diminuição do revestimento pela corrosão supera o aumento causado para deposição de sujidade; para os menos corroídos (tipo E), o seu tipo de revestimento, relativamente mais resistente à corrosão deve ser também mais resistente à adsorção das partículas de sujidade, que ficaram em menor quantidade na sua superfície.

5.2.2 – *Variação de cor*

Os resultados da medição da variação da cor (Figura 15) ilustram que esta é mais elevada para os provetes com revestimento de cor natural ($\Delta E > 12$) e de cor ouro ($\Delta E > 11$) expostos na estação do Barreiro (o que é natural pois nesta estação há uma elevada deposição de sujidade na superfície dos provetes, com um tom castanho avermelhado (Figura 17 e Anexo B). Esta influência da sujidade na variação da cor dos provetes de cor natural e ouro expostos na estação do Barreiro é também visível na consistência dos resultados de variação dos parâmetros L,a,b da cor e respectivo efeito na cor (Quadro 13), que é sempre no mesmo sentido: escurecimento, avermelhamento e amarelecimento, no caso dos naturais, ou e azulamento, no caso dos provetes dourados.

A alteração da cor dos provetes de cor clara (natural e ouro) nas estações marítimas foi substancialmente inferior, geralmente de intensidade ligeira e média ($2 < \Delta E \leq 4$) e o efeito predominante foi no sentido do escurecimento e do amarelecimento dos provetes de cor natural ou do azulamento nos dourados.

No caso dos provetes com o revestimento de cor bronze, as variações de cor são mais baixas ($\Delta E_{\text{global}} < 8$) e similares entre as três estações experimentais. Os provetes com os revestimentos do tipo AC104, EC103, EC104 e IC103 são aqueles que apresentam os valores relativamente mais elevados de variação de cor nas três estações, correspondentes a uma intensidade de variação média a elevada ($3 < \Delta E < 8$).

Ao contrário do que se passa com as cores claras, as variações de cor nos provetes de cor bronze expostos na estação do Barreiro não se destacaram das verificadas nas outras estações, apesar de se encontrarem mais sujos. Isto deve-se, possivelmente, à particularidade dessa sujidade ter um tom castanho avermelhado próximo da cor bronze dos provetes. Também o facto de se ter observado uma predominância da alteração da componente *a* da cor no sentido do vermelho nos provetes expostos no Barreiro, enquanto que esta componente evoluiu predominantemente para verde nas estações marítimas, atesta a presença de sujidade na superfície dos provetes. Em relação às outras componentes da cor, de um modo global, a sua alteração deu-se no sentido do aclaramento e do azulamento dos provetes nas três estações.

5.2.3 – Variação de brilho

Em relação à alteração do brilho, as maiores alterações, e que foram no sentido da perda de brilho, também se verificaram nos provetes de cor clara (cor natural e ouro) principalmente nos expostos no Barreiro e em segundo lugar, nos expostos no cabo da Roca, igualmente em consequência da deposição de sujidade na sua superfície. Os resultados de ganho de brilho obtidos nos provetes dos revestimentos do tipo A20F e A203 nas estações marítimas, não fazem muito sentido e nem correspondem ao que foi observado visualmente (ver Quadro 16 e Quadro 17). Julga-se que estes resultados derivam de os provetes usados como padrão de brilho (para comparação) terem valores de brilho baixos, inferiores aos que foram medidos nos outros padrões de cor natural desta instalação industrial, o que consequentemente conduz a menores perdas de brilho nos provetes expostos na estação do Barreiro e a variações de brilho negativas nas estações em que o brilho foi menos afectado.

Os provetes de cor bronze, no geral, foram os sujeitos a menores alterações do brilho. Aqueles que apresentaram perdas de brilho ligeiramente mais significativas nas três estações, foram os dos revestimentos do tipo IC203, AC204 e AC204.

5.2.4 – Alteração do estado de superfície

O principal aspecto a destacar na alteração do aspecto visual dos provetes de alumínio anodizado sujeitos à exposição atmosférica, é o aparecimento de corrosão por picadas nos provetes expostos no Barreiro (Quadro 15), algo precoce, pelo menos para os provetes com revestimentos com espessuras da classe 20 μm e com uma forma estranha, no caso dos provetes colmatados a frio da instalação I (Figura 17). Isto para além de toda a superfície se apresentar bastante alterada, com manchas, perda de brilho e com bastante sujidade aderente. Nas estações marítimas, as alterações do aspecto superficial dos provetes foram mínimas e resumem-se ao aparecimento de manchas, véu e ligeira perda de brilho nos provetes expostos no Cabo da Roca (Quadro 16), enquanto que os expostos em Alfanzina nem se quer sofreram alterações permanentes (Quadro 17).

Assim, para verificar a eventual influência dos diferentes parâmetros de fabrico do alumínio anodizado no seu comportamento à corrosão atmosférica, interessa analisar apenas os resultados obtidos na estação experimental do Barreiro. No gráfico da figura seguinte apresentam-se os resultados da classificação do estado de corrosão (Quadro 15) dos provetes

expostos nesta estação, para comparação do comportamento entre os diferentes tipos de revestimento, tal como foi feito para os resultados do ensaio de resistência à corrosão em atmosfera artificial (AAS).

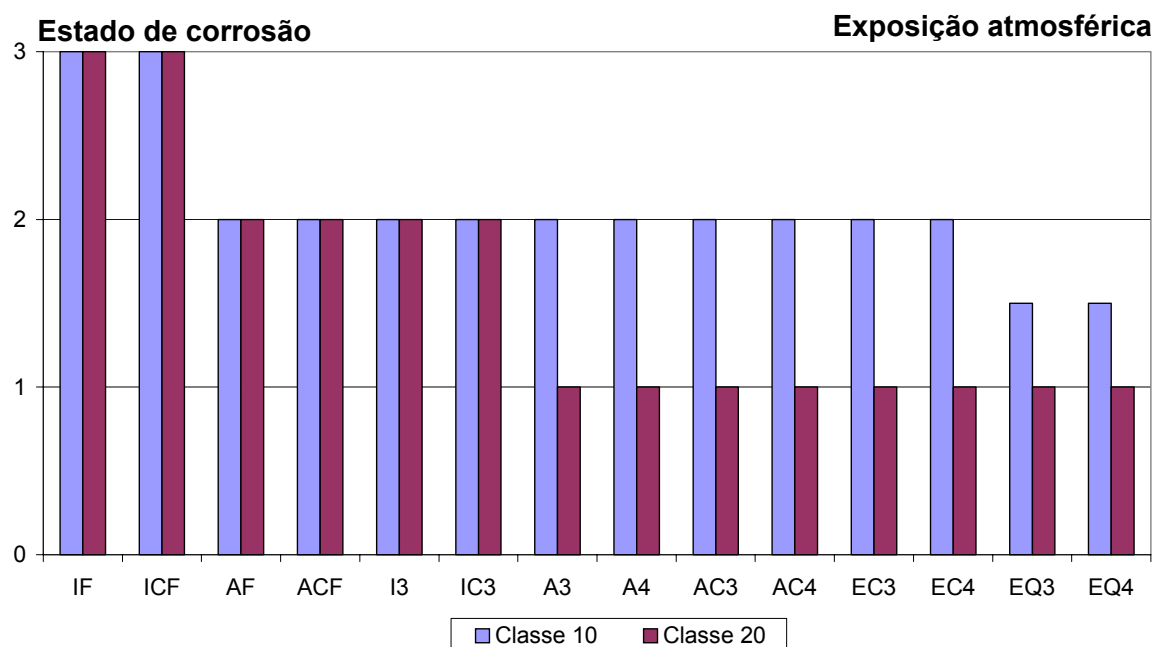


Figura 21 – Estado de corrosão dos provetes expostos na estação experimental do Barreiro durante um tempo máximo de 9 anos (dados do Quadro 15).

Da análise do gráfico da figura anterior ressalta o seguinte:

- o pior comportamento em termos de resistência à corrosão, foi o apresentado pelos provetes dos revestimentos colmatados a frio produzidos na instalação I, com ambas as classes de espessura;
- um comportamento intermédio foi apresentado pelos revestimentos colmatados a frio na instalação A e os colmatados a quente na instalação I, de ambas as classes de espessura, e os restantes da classe de espessura 10 μm ;
- o melhor comportamento à corrosão foi o apresentado pelos revestimentos colmatados a quente, de classe de espessura 20 μm provenientes das instalações A e E.

Verifica-se que existe uma certa influência da espessura do revestimento anódico no comportamento à corrosão atmosférica do alumínio anodizado, que no entanto, não se verifica para os revestimentos colmatados a frio – o que faz com que estes revestimentos tenham,

globalmente, uma resistência à corrosão inferior – e que também não se verifica para os colmatados a quente da instalação I, mas o que neste caso era previsível, uma vez que estes provetes tinham uma colmatagem deficiente (Figura 13). Isto permite a seguinte afirmação:

→ os provetes dos revestimentos colmatados a frio, de classe de espessura 20 µm tiveram uma resistência à corrosão similar ou pior que os provetes colmatados a quente com colmatagem deficiente.

Assim, os resultados obtidos apontam para uma maior fragilidade da resistência à corrosão em ambientes industriais dos revestimentos colmatados a frio, nomeadamente dos de maior espessura, em relação aos colmatados pelo processo a quente.

No entanto, o modo, a intensidade e a rapidez com que a corrosão se desenvolveu nos provetes colmatados a frio na instalação I, leva a considerar a hipótese da presença de um factor adicional nas características destes revestimentos, prejudicial para o seu comportamento à corrosão, como por exemplo a existência de defeitos (descontinuidades, fissuras, etc.), derivados do processo de fabrico ou, eventualmente, causadas pelo corte da chapa para obtenção dos provetes, que se observou ter sido efectuado depois da anodização (ao contrário dos provetes fornecidos pelas outras instalações), uma vez que as faces de corte não se encontravam anodizadas.

Para tal, fez-se a observação da superfície dos revestimentos dos tipos I20F, I203 e A20F no microscópio electrónico de varrimento (MEV), em pequenos troços retirados de provetes não expostos, tendo-se obtido os aspectos ilustrados na Figura 22.

Como se pode observar na figura seguinte, os revestimentos anódicos colmatados a frio apresentam mais porosidade superficial do que o colmatado a quente, adicionalmente o proveniente da instalação I (I20F) apresenta-se intensamente fissurado, com inúmeras microfissuras e várias macrofissuras, muito mais do que o revestimento colmatado a frio na instalação A (A20F), que também apresenta algumas macrofissuras, mas não tão intensas. Enquanto que o revestimento colmatado a quente (I203) não apresenta fissuras.

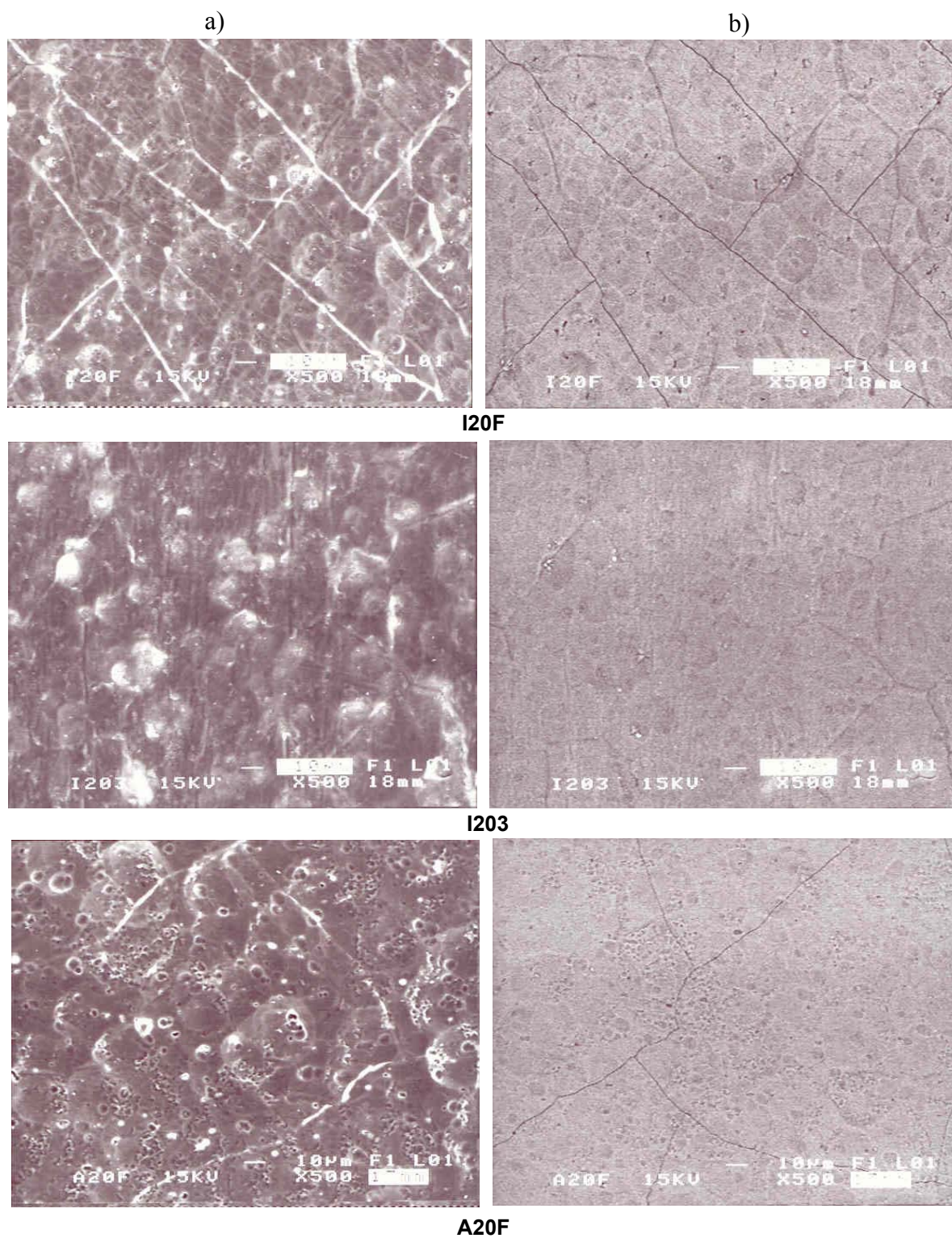


Figura 22 – Aspecto micrográfico obtido no MEV da superfície do revestimento anódico de provetes com os revestimentos do tipo I20F, I203 e A20F: a) Imagens no modo de electrões secundários; b) imagens no modo de electrões retrodifundidos – modo topográfico.

A elevada fissuração existente no revestimento deve ser a principal causa do mau comportamento exibido pelos provetes do tipo IF em relação aos outros tipos de revestimento.

A porosidade observada nos revestimentos colmatados a frio, nomeadamente no colmatado na instalação A, deve ser consequência de nestes processos de colmatagem não ter sido usado o banho de hidratação posteriormente ao da impregnação.

Este tratamento adicional poderia ter contribuído para melhorar a resistência à corrosão e, principalmente, diminuir o risco de fissuração.

6 – Conclusões

Relativamente à resistência à corrosão, os piores revestimentos em cada tipo de processo de colmatagem (a frio ou a quente), foram os produzidos na instalação I, principalmente os da classe de espessura 20 μm . Isto deveu-se ao mau estado dos revestimentos colmatados a frio (fissurados) e à colmatagem insuficiente dos colmatados a quente.

Globalmente, os resultados obtidos neste estudo demonstram que a anodização do alumínio é um meio particularmente eficaz de proteger o alumínio contra a corrosão em ambientes marítimos: mesmo com espessuras do revestimento da ordem dos 10 μm , ao fim de nove anos, os provetes expostos nas estações marítimas (Roca e Alfanizina) apresentavam um aspecto quase novo e sem sinais de picadas (corrosão).

Em ambiente industrial (com poluição por gases de natureza ácida – tipo SO_x) e com elevado teor de partículas sólidas em suspensão, que se depositam e acumulam nas superfícies, a protecção anticorrosiva exercida pela anodização é muito menos eficaz. Mesmo com espessuras do revestimento da classe 20 μm , a corrosão por picadas surge ao fim de 1 a 3 anos, e se o revestimento tiver algum defeito ou não estiver devidamente colmatado, pode surgir mais cedo (3-6 meses).

Estes resultados globais são coerentes com os obtidos num estudo similar realizado nesta estação (Fontinha e Salta (2001)), em que ao fim de 10 anos de exposição, apenas os provetes com revestimento anódico da classe de espessura 30 μm não exibiam corrosão por picadas.

A espessura do revestimento anódico é uma das características do alumínio anodizado mais importantes para o seu bom comportamento à corrosão atmosférica nos ambientes mais

corrosivos: com as espessuras mais altas, apesar da corrosão poder surgir pouco tempo depois relativamente às espessuras mais baixas, ela não se desenvolverá tão rapidamente.

O outro parâmetro importante para a resistência à corrosão do alumínio anodizado é a colmatagem do revestimento anódico, não só esta deve ser boa (ensaio de perda de massa (Quadro 7)), como o processo de colmatagem pode ter influência no comportamento do alumínio anodizado exposto à atmosfera. Os resultados deste estudo revelaram que os revestimentos colmatagem a frio foram menos resistentes à corrosão do que os obtidos por colmatagem a quente, principalmente os da classe de espessura 20 µm.

Para este mau comportamento dos revestimentos colmatados a frio deve ter contribuído o facto de que não ter sido feito um tratamento de colmatagem adicional (ex.: hidratação) posterior à impregnação. Este tratamento adicional é aliás, recomendado pela norma EN 12373-1 (2001) sempre que este tipo de revestimentos se destine a aplicações no exterior.

Outro aspecto do processo de anodização do alumínio anodizado também considerado neste estudo foi o processo de coloração (químico ou electrolítico), tendo-se verificado que não teve qualquer influência no comportamento à corrosão do alumínio anodizado. Relativamente a resistência da coloração propriamente dita, as variações de cor obtidas para as cores estudadas (ouro e bronze) foram de intensidade média a baixa, independentes do processo de colmatagem ou da espessura do revestimento e causadas principalmente pela sujidade depositada na superfície os provetes.

Os resultados do estudo realizado revelam a importância da qualidade do revestimento na sua durabilidade à exposição atmosférica, tendo-se comprovado que a espessura e a colmatagem do revestimento anódico são as principais características do revestimento a controlar.

Relativamente ao controlo da colmatagem, verificou-se que existe uma boa relação dos resultados da exposição com os resultados do ensaio de verificação desta propriedade para o caso dos colmatados quente que, no entanto, já não se verifica para os colmatados a frio.

Apenas o ensaio de corrosão em atmosfera artificial revelou as “deficiências” destes revestimentos, nomeadamente dos produzidos na instalação I. Isto põe em causa a fiabilidade do ensaio de perda de massa como indicador da qualidade da colmatagem e consequentemente, da qualidade do revestimentos anódico e da sua resistência à corrosão, relativamente aos colmatados a frio e revela, que por vezes, é necessário recorrer a ensaios

em corrosão artificial para complementar a verificação da qualidade deste tipo de revestimentos.

Lisboa e Departamento de Materiais, em Junho de 2004,

VISTOS

A Directora do Departamento
de Materiais

AUTORIA

ISABEL RUTE FONTINHA
Assistente de Investigação

ADÉLIA ROCHA

M. MANUELA SALTA
Investigadora Coordenadora
Chefe do Núcleo de Materiais Metálicos

BIBLIOGRAFIA

- APAL, Associação Portuguesa do Alumínio (1995). *Guia da Anodização*. APAL. Aveiro.
- ASM International (1989). *Metals Handbook*, Vol. 13 - *Corrosion*, 9th Edition, ASM International, New York.
- Barba, W. D. (1996a). Influence of sealing on anodized aluminium behaviour against corrosion – Third Part: The methods employed for sealing. *Aluminium Finishing*, N.6 September/October, 14-19.
- Barba, W. D. (1996b). Influence of sealing on anodized aluminium behaviour against corrosion – Fourth Part: Sealing tests. *Aluminium Finishing*, N.6 November/December, 14-21.
- EAA, European Aluminium Association (2004). *Building – Market development 2001* [online]. EAA, Bruxelas. Disponível em <http://www.eaa.net/building/market.asp> (Acedido em 2004-04-15)
- EN 10223-4 (2002) – “*Steel wire and wire products for fences – Part 7: Steel wire welded panels for fencing*”. CEN, Brussels.
- EN ISO 2360 (1995). *Non-conductive coatings on non-magnetic basic metals – Measurement of coating thickness – Eddy current method*. CEN, Brussels.
- ESTAL, European Surface Treatment on Aluminium Association (2003). *Statistics*. Apresentação feita por Martine Kalmar do secretariado da ESTAL. ESTAL Congress 2003. Antuérpia.
- Feliu, S. e Morcillo, M. (1982). *Corrosion y Proteccion de los Metales en la Atmosfera*, Ediciones Bellaterra, Barcelona.
- Fontinha, I. R. (2002). *Compatibilidade de materiais metálicos com o meio de exposição*. Trabalho de Síntese apresentado a concurso para Assistente de Investigação, LNEC.
- Fontinha, I. R. e Salta, M. M. (2001). Comportamento de metais e revestimentos inorgânicos em diferentes ambientes atmosféricos. LNEC, Lisboa. Relatório nº 28/2001-NQ.
- Gazapo, J. L. e Gea, J. (1994). *Anodizing of aluminium – TALAT Lecture 5203*. EAA, Bruxelas.
- Hao, L. e Cheng, B. R. (2000). Sealing processes of anodic coatings – Past, present, and future. *Metal Finishing*, December 2000, 8-18

- ISO 9223 (1992). *Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification*. ISO, Genève.
- ISO 9227 (1990). *Corrosion tests in artificial atmospheres – Salt spray tests*. ISO, Genève.
- Kawai, S. (2002). *Anodizing and Coloring of Aluminium Alloys*. ASM International – Metal Finishing Information Services, Lda., Herts, U.K.
- Mattson, E. (1996). *Basic Corrosion Technology for Scientist and Engineers*. 2nd Edition. Institute of Materials, London.
- Munk, F. (1996), Interference colouring by electrolysis, *Al*, October, 61-64
- NP EN 12373-7 (1998). *Alumínio e ligas de alumínio – Anodização. Parte 7: Verificação da qualidade da colmatagem dos revestimentos de oxidação anódica por determinação da perda de massa após imersão em solução de ácido fosfórico/ácido crômico com prévio tratamento ácido*. IPQ, Monte da Caparica.
- NP EN 12373-18 (2002). *Alumínio e ligas de alumínio – Anodização. Parte 18: Sistema de avaliação da corrosão por picadas – Método das imagens de referência*. IPQ, Monte da Caparica.
- Panossian, Z. (1993). *Corrosão e Protecção Contra a Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. Vol. II. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo.
- Sheasby, P. G. (1990). *Qualanod – Common Atmospheric Exposure Test Program – Assessment of performance after ten years of exposure*. Alcan Laboratories Limited.

