

Noções Básicas sobre Processo de Anodização do Alumínio e suas Ligas - Parte 2

A segunda parte deste artigo contempla a etapa de anodização, evidenciando o mecanismo de formação de camada anódica e seu comportamento técnico



Por Adeval Antônio Meneghesso

Colaborador:
João Inácio Graccioli
(Surface Finishing - CBA)

5ª Etapa – Anodização

A **N**ODIZAÇÃO É UM PROCESSO eletrolítico ou eletroquímico (fig. 1), que promove a formação de uma camada controlada e uniforme de óxido na superfície do alumínio.

A anodização pode ser explicada pela reação química:



Estrutura da Camada Anódica

A estrutura da camada anódica é constituída por células hexagonais, (Fig. 2), cada uma delas com um poro central. No fundo dos poros forma-se uma fina camada barreira, que separa o óxido em formação do alumínio. Essencialmente, o tamanho das células é determinado pela volta-

gem, enquanto a espessura da camada é determinada pelo número de Coulomb que passam através dela (relação corrente x tempo). As características da camada anódica dependem do tamanho e do volume dos poros e estão diretamente ligadas à remoção do calor gerado no processo.

Formação das Camadas Barreira e Porosa

Ao oxidar uma peça de alumínio em uma solução que tenha uma ação dissolvente sobre a camada de alumina, a densidade da corrente, para uma determinada tensão, diminui muito rapidamente. Como, por exemplo, em uma solução de ácido sulfúrico a 180 g/l e temperatura de 20°C, a densidade de corrente será de 1,5 A/dm² para uma tensão aplicada de 14 V. Tem-se, então, a formação de uma camada de alumina contínua e compacta, que impede a passagem da corrente elétrica, chamada de “camada barreira”. A espessura dessa película representa a distância que um íon metálico pode alcançar através de seu próprio óxido, sob influência de um dado potencial. Depois dos primeiros segundos de eletrólise forma-se uma verdadeira camada barreira, cuja espessura tende a assumir um valor limite de 14 Angstroms/V.

A camada de óxido formada constitui-se de células hexagonais sobrepostas, onde o centro será de alumina amorfa, pouco resistente a ácidos, e a periferia será

formada de alumina cristalina, muito resistente a ácidos. Aparecem então, na superfície da camada barreira, milhares de pontos de ataque, que são consequência do efeito da dissolução da película pelo eletrólito, que se produz no centro das células de alumina, e que constitui o começo dos poros, formando, assim, a camada porosa.

Cada ponto de ataque (poro) pode ser considerado como uma fonte de corrente, a partir da qual vai se desenvolver um campo de potencial, os íons, que se apresentam na separação óxido – eletrólito e fornecem o oxigênio que transforma em óxido a porção reatacada. Simultaneamente, a ação de dissolução do eletrólito continua se manifestando na base dos poros, tendendo a diminuir a espessura da camada barreira que se desenvolve, os poros se alongam, fazendo com que os íons penetrem facilmente. Ocorre liberação de calor, o que tende a favorecer a dissolução.

Os estágios sucessivos de crescimento da camada, a partir de um poro isolado, estão representados na fig. 2.

Influência dos Parâmetros da Anodização nas Propriedades da Camada

Um fator muito importante é o custo de energia. A tarifa de energia é baseada no quilowatt-hora, comumente combinada com a máxima demanda da carga, através da relação;

$$\text{Volt (v)} \times \text{Amp (A)} \times \text{tempo (h)} = \text{quilowatt-hora (kW/h)}$$

Fig. 1 - Processo de Anodização

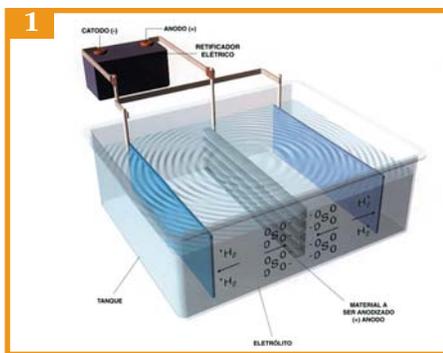
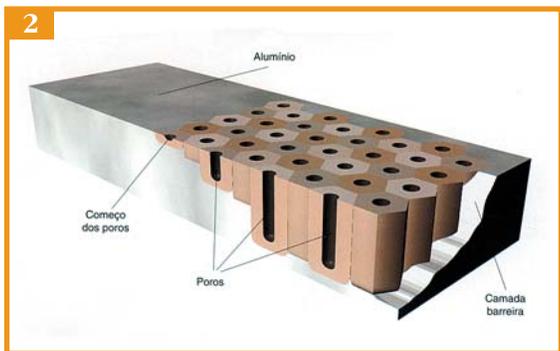


Fig. 2 - Estágios de Crescimento da Camada Anódica



Quanto maior a densidade de corrente de anodização (A/dm^2) e/ou a voltagem (V) maior o custo de energia. Entretanto, baixos custos de energia resultante do uso de baixas voltagens necessitam utilizar concentrações mais altas de ácidos e/ou temperaturas, tanto quanto tempos maiores para se conseguir a mesma espessura de camada. Estas tendem a produzir camadas menos resistentes que são mais difíceis de colorir uniformemente.

Os parâmetros mais importantes que afetam a propriedade da camada são:

Concentração do Ácido Sulfúrico no Eletrólito

Os limites das concentrações de ácido sulfúrico usados industrialmente permanecem dentro de 5 – 22 % em volume.

Temperatura do Eletrólito

Mudanças na temperatura produzem um apreciável efeito na espessura e nas características da camada anódica, por esse motivo a temperatura deve ser mantida dentro de estreitos limites, que pode resultar em:

- Altas temperaturas de anodização propiciam camada mais mole, com melhor brilho após a anodização;
- Altas temperaturas de anodização propiciam maiores dificuldades na selagem e têm tendência a formar uma camada externa mole e pulverulenta com baixa resistência às intempéries;
- As camadas formadas em temperaturas mais altas de anodização são mais fáceis de colorir, todavia a camada tem suas propriedades físico-químicas comprometidas, como, por exemplo, a resistência à abrasão;
- As temperaturas mais baixas do eletrólito proporcionam maior dureza, camadas mais compactas, mas requerem voltagens mais altas para se obter a mesma densidade de corrente;

- Alta temperatura eletrolítica ($25/30^\circ C$) é possível somente se aditivos adequados estiverem presentes, capazes de reduzir o ataque químico do ácido sulfúrico na camada anódica;
- Altas temperaturas do eletrólito reduzem a resistividade da solução, requerendo, assim, menor voltagem para se conseguir a densidade de corrente desejada.
- A relação entre as áreas do catodo e do anodo num tanque de anodização tem pequeno efeito sobre a uniformidade da espessura da camada, mas tem um efeito significativo sobre a voltagem requerida para manter certa densidade de corrente, na prática deve-se utilizar a proporção de 1 : 1.
- As temperaturas pré-fixadas do eletrólito devem ser controladas pela adaptação de um grupo refrigerador, através de um trocador de calor. A Capacidade de Refrigeração (CR) requerida num tanque de anodização pode ser calculada pela equação

$$CR = V \times I \times 0,86$$

Por exemplo, um banho de anodização de 10.000 A operando com 20 V requer:

$$CR = 20 \times 10.000 \times 0,86 = 172.000 \text{ Kcal de Refrigeração}$$

Voltagem de Anodização

- A voltagem determina a porosidade inerente das camadas anódicas; baixas voltagens propiciam grande número de poros de tamanho muito pequeno, enquanto voltagens mais altas resultam em pequeno número de poros de tamanhos maiores. Isso tende a auxiliar na produção de camadas compactas.

Densidade da Corrente de Anodização

- Se a densidade da corrente for mantida constante durante a anodização, a espessura da

camada anódica produzida é diretamente proporcional ao tempo, dentro dos parâmetros normais da temperatura de anodização. Com a voltagem constante, a densidade de corrente diminui progressivamente, assim o tempo de anodização aumenta e a espessura da camada se desenvolve;

- Baixas densidades da corrente de anodização ($1 A/dm^2$) proporcionam melhor brilho para uma menor taxa de crescimento de anodização;
- Altas densidades de corrente proporcionam camadas com maiores taxas de crescimento, mas ocorrem dificuldades para a remoção do calor, formando camadas irregulares e escuras.
- Quanto mais alta a densidade de corrente, maior será a geração de calor entre a interface camada/eletrólito e será necessária agitação constante.

Tempo de Anodização

- O tempo de anodização é o principal fator determinante da espessura da camada anódica. A espessura aumenta com o tempo de anodização, contudo, esta espessura é limitada pelo fato de que, enquanto a camada está sendo formada eletroliticamente, ocorre, simultaneamente, uma dissolução química parcial da mesma. O aumento na espessura da camada resultará num aumento da área exposta à solução e, conseqüentemente, uma maior razão de dissolução dessa camada. Nesse ponto, a razão de formação (eletroquímica) e a razão de dissolução (química) da camada são iguais. Quando isso ocorre nenhum aumento da camada será conseguido, prolongando-se o tratamento nessas condições. O tempo requerido para obtenção da espessura do filme anódico a ser produzido pode ser calculado pela seguinte fórmula:

$$T \text{ (min)} = \frac{\mu}{0,3 \times D}$$

μ = Espessura do filme anódico requerida em micrometros

D = Densidade de Corrente em A/m²

Agitação do Eletrólito

A agitação do eletrólito, cuja finalidade é promover a homogeneização da temperatura do mesmo, é outro fator importante na anodização. Sabe-se que a formação da camada se processa com liberação de calor e este calor deve ser disperso, a fim de evitar o aquecimento localizado (superfície das peças), o qual afeta e deteriora as características da camada.

Impurezas

As impurezas mais importantes presentes no eletrólito que causam efeitos indesejáveis à superfície do alumínio, são as seguintes:

Alumínio Dissolvido - É uma impureza que afeta a densidade de corrente, sendo gerada com qualquer voltagem. Pode ocasionar problemas na coloração e precipitar nos banhos se não for controlado. A razão da sua formação é devido ao fato de que um dos três átomos de alumínio permanece na solução e não forma óxido. Várias empresas controlam o teor máximo de alumínio em 15 g/l.

Ferro - É uma impureza indesejável e pode ser encontrada no ácido sulfúrico comercial. Problemas podem surgir, tais como, perda de brilho na anodização e amolecimento do filme, quando sua concentração no eletrólito exceder 22 – 50 ppm.

Cu / Ni / Mn - Reduzem a resistência intrínseca à corrosão da camada anódica, se exceder a 50 ppm, quando submetidos a testes de “salt spray”. Esses metais, também, reduzem o brilho da anodização.

Cloro / Flúor - Mesmo em baixos níveis podem produzir “pitting” na camada – manter abaixo de 25 ppm.

Nitratos - Não deve exceder a 30 ppm para melhorar o brilho.

Fosfatos – PO₄ - Pode se acumular devido à lavagem deficiente após a anodização. Transferência de fosfato do abrillantamento para a selagem ocasionará deficiência nos testes de selagem.

Efeito da Liga

A voltagem requerida para produzir uma determinada densidade de corrente depende da liga conforme tabela, e também das condições particulares da anodização que são escolhidas. Materiais brilhantes requerem técnicas adequadas de anodização. Há uma perda de brilho na anodização devido aos constituintes intermetálicos do material que estão sendo incorporados ao filme durante a anodização. Entretanto, essa perda é mais acentuada quan-

do a densidade da corrente de anodização aumenta. Nas mesmas densidades de corrente, o uso de eletrólitos mais fracos requer voltagens maiores para se obter a mesma densidade de corrente. Isto resultará numa perda maior de brilho durante a anodização.

A mistura de materiais de ligas diferentes é um problema para o anodizador, que pode não conhecer esta mistura.

Alguns comentários sobre o comportamento de cargas que contem ligas diferentes:

- Ligas contendo magnésio requerem maiores densidades de corrente do que o alumínio puro. Para elevados teores de magnésio o efeito será maior.
- Ligas com alto teor de cobre / alta dureza (série 2000) requerem maiores voltagens que o alumínio puro, mas menores temperaturas do eletrólito, devido à dissolução dos constituintes ricos em cobre na anodização.
- As ligas de fundição contendo 5% de silício ou mais exigem voltagens de 20 a 30 Volts para manter constante a densidade de corrente. Os produtos fundidos nunca devem ser anodizados como chapas, perfis, etc., não sendo recomendado o processamento em meio sulfúrico, e sim em meio crômico.
- Baixas densidades de corrente podem minimizar as diferenças na espessura do filme obtida com cargas mistas, mas o tempo de anodização deve ser estendido convenientemente.
- As gancheras nunca devem ser de ligas mais facilmente anodizáveis do que as peças, visto que roubam corrente do processo. Isto é crítico em anodização dura. •

COMPORTAMENTO DE ALGUMAS LIGAS DE ALUMÍNIO TRABALHÁVEIS NO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO

Ligas (ABNT)	Anodização Brilhante	Protetiva	Colorida	Dura
1050A	4	4	4	5
1080A	4	4	4	5
1200	3	4	4	5
2011	1	2	2	2
2014	1	1	2	2
2014clad	3	4	4	*
2031	1	2	2	3
2618A	1	2	2	3
3103	3	4	3	4
5005	3	4	4	4
5056A	2	3	3	3
5083	2	3	3	3
5154A	2	4	4	4
5251	3	4	4	4
5454	3	4	4	4
6061	2	3	4	4
6063	3	4	4	4
6082	2	2	3	3
6463	5	5	5	5
7020	3	4	4	4

5 - Comportamento ótimo

1 - Comportamento pobre

* Nem sempre aplicável para chapas

Eng. Adeval Antônio Meneghesso

Diretor superintendente da Italtreco

do Brasil – Contato com o autor:

adeval.meneghesso@italtreco.com.br

Fax.: (11) 3825-7022