

# Noções Básicas sobre Processo de Anodização do Alumínio e suas Ligas - Parte 9

8ª Etapa – Tecnologia da selagem de camadas anódicas

Esta parte do artigo trata dos processos que conferem a garantia de resistência ao meio ambiente.

## Introdução

As selagens de camadas anódicas foram originalmente obtidas de forma empírica. Qualquer pessoa que tenha manuseado uma camada anódica não selada sabe que ela tem uma superfície altamente absorvente. Antigamente, as peças sofriam simplesmente uma lavagem a quente para secagem fora da linha de produção. Descobriu-se, então, que as peças continham marcas de dedos, manchas de tintas, etc. Assim foi feita uma investigação mais sistemática das variáveis da selagem, tornando-se evidente que os parâmetros de temperatura, tempo e pH eram significativos.

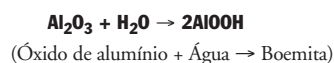
## Mecanismo básico da selagem a quente

A estrutura e composição das camadas anódicas produzidas em meio de ácido sulfúrico não são simples de determinar, mas o consenso estabelece o seguinte:

- a) A camada consiste principalmente de óxido de alumínio.
- b) Os íons sulfato do eletrólito ficam incorporados na camada de com cerca de 15% em peso.
- c) Há um excesso de íons de alumínio, aqueles necessários para formar  $Al_2O_3$  em parte da fronteira da camada barreira, e uma falta nas camadas superiores.

d) A concentração de íons sulfatos diminui na superfície externa do óxido para a camada – barreira.

A reação básica da selagem parece ser de conversão do óxido de alumínio amorfo em uma forma estável e hidratada conhecida como boemita:



Uma camada anódica consiste de uma célula hexagonal com um poro central, que está separado do metal por uma camada – barreira muito fina. A conversão do óxido de alumínio para a boemita envolve um acréscimo de volume, tanto quanto um significativo aumento na resistência elétrica e na resistência da constante dielétrica da camada de anodização.

Os poros de uma camada anódica de ácido sulfúrico são de aproximadamente 150 – 200Å de diâmetro. O processo envolve a difusão de íons hidroxilas através da camada anódica e, sendo um processo de difusão, a taxa de selagem não é linear, relacionando-se diretamente com o tempo de selagem. Isto tem as seguintes implicações práticas:

- 1) A taxa de selagem, isto é, conversão do óxido para a boemita, diminui progressivamente com o tempo de selagem.
- 2) Em função do diâmetro dos poros e do processo de difusão, a camada de óxidos mais próxima a superfície será convertida em

boemita mais rapidamente do que a da base dos poros. O processo de selagem está representado nas figuras de 1 a 4.

## Efeito do tempo, da temperatura e do pH na selagem

O efeito dos parâmetros acima na selagem tem sido investigado usando-se água deionizada, para determinar o aumento de peso em camada de 25 micrometros, em temperaturas de 80°C, 100°C e vapor a 115°C. A maior parte da selagem ocorre nos primeiros 5 – 10 minutos e então, progride muito vagarosamente.

Os testes experimentais demonstraram que:

- a) A melhor selagem é obtida com pH 5,5 – 6,5.
- b) A qualidade de selagem está relacionada com a temperatura, de forma que uma boa selagem requer uma temperatura próxima a do ponto de ebulição.
- c) O tempo de selagem depende da espessura da camada e dos requisitos da especificação do teste de selagem; uma correta dimensão é 2,5 – 3,0 min/micrometros.

## Efeito dos íons contaminantes na solução de selagem a quente

A qualidade da água varia nas diferentes regiões do país, podendo ser “mole” ou “dura”. A dureza da água pode ser subdividida em temporária e permanen-



Por Adeval  
Antônio  
Meneghesso

Colaborador:  
João Inácio  
Graccioli  
(Surface  
Finishing - CBA)



Figura 1 – Estrutura do filme anódico não-selado

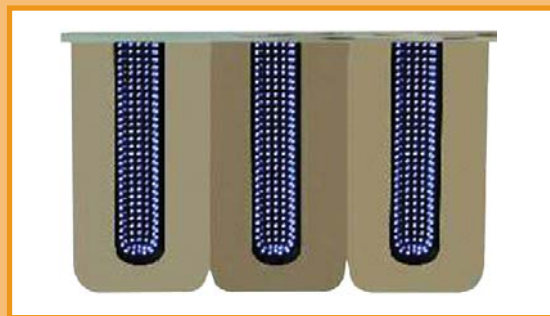


Figura 2 – Precipitação do gel nas paredes dos poros e no lado externo do filme

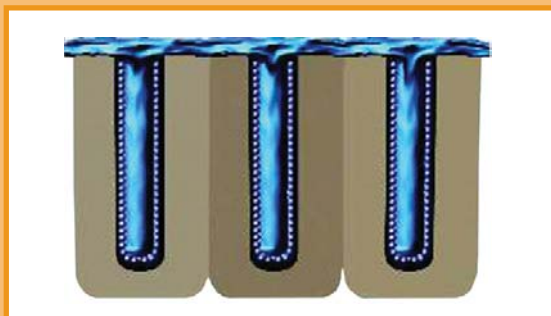


Figura 3 – Condensação do gel fará formar a pseudo-boemita, continuando a reação, cuja taxa é controlada pela difusão da água no filme e dos ânions no líquido

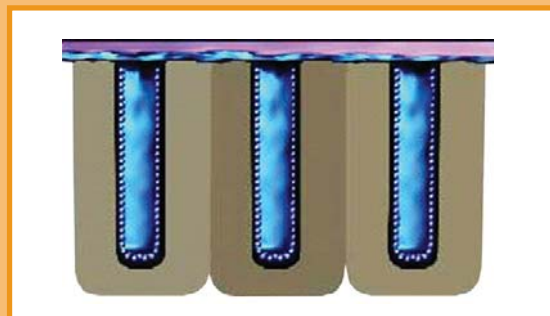


Figura 4 – Recristalização para formar a boemita iniciando na superfície formada, pela difusão da camada intermediária

te, a qual não indica como esta variável afeta a selagem.

O efeito da presença de íons contaminantes na qualidade da selagem, está resumido na tabela ao lado.

A sílica está presente na maioria das águas, mas sua presença em altas concentrações é mais comum nas águas duras do que nas moles. Mesmo removendo-se a sílica da água, através de uma coluna de leito misto de troca iônica, não é totalmente seguro. A sílica ( $\text{SiO}_2$ ), presente na água como ácido silícico ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), torna-se de difícil remoção quando as resinas do leito misto envelhecem. Com o uso contínuo pode ocorrer a liberação da sílica para a solução (fenômeno da ruptura da sílica). É aconselhável controlar regularmente o teor de sílica da água deionizada do tanque de estocagem, observando-se que:

- O teor de sílica não exceda 8 ppm

ÍONS PRESENTES	EFEITO
$\text{Al}_3$	Não há efeito adverso na qualidade da selagem
$\text{Na}^+$	Nada foi constatado
$\text{Mg}^{2+}$	Vários efeitos são constatados. Alguns anodizadores alegam melhoria na qualidade na selagem acima de 100 ppm, enquanto outros alegam deterioração em níveis acima de 5 ppm
$\text{Ca}^{2+}$	Tende a produzir esbranquiçamento na superfície da peça, porém não se observou efeito adverso.
$\text{Cu}^{2+}$	Prejudicial acima de 10 ppm
$\text{Fe}^{2+}$	Prejudicial acima de 10 ppm
$\text{F}^-$	Prejudicial acima de 20 – 30 ppm
$\text{Cl}^-$	Descresce a resistência a corrosão
$\text{SiO}_2$	Inibe a selagem acima de 10 ppm
$\text{PO}_4^{3-}$	Inibe a selagem acima de 5 ppm
$\text{SO}_4^{2-}$	Algumas dúvidas, mas parece ser prejudicial acima de 50 ppm. É arrastado pela água de lavagem e pode resultar em selagem pobre

- O teor de fosfato não exceda a 4 ppm

#### Selagem a frio

A característica essencial do processo é que ele opera a temperatura de 25 – 30°C e que a solução de selagem usada contém 1 – 2 g/l de íons níquel e 0,5

– 0,8 g/l de íons fluoreto.

Se a temperatura aumentar significativamente acima da faixa estabelecida, não mais proporcionará uma selagem efetiva, enquanto temperaturas mais baixas resultarão numa selagem mais vagarosa e de qualidade insatisfatória.

## Mecanismo básico da selagem a frio

Enquanto o processo tradicional de selagem com água envolve hidratação da camada anódica para formar a boemita, a selagem a frio é normalmente descrita como um processo de impregnação a frio. Rigorosamente falando, é um processo de conversão química envolvendo a formação de um fluoreto de alumínio complexo. A função do níquel é promover e acelerar o processo natural de envelhecimento. Baixos teores de níquel e fluoreto resultam numa desaceleração da reação.

De acordo com Short e Morita, os resultados do teste ESCA sugerem a seguinte relação dos principais produtos da reação formada:



Eles consideram que há a possibilidade de uma quantidade significativa de alumínio, dissolvido na reação da selagem a frio, produzir o fechamento inicial do poro  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ , seguido por reações com o fluoreto, com o níquel e com o vapor d'água, para promover hidratação posterior do filme e preenchimento dos poros com os produtos de reação, resultando

numa melhor qualidade de selagem.

## Procedimentos operacionais

Além do controle especificado de níquel, fluoreto, da temperatura e do pH, outra variável é a taxa de selagem. A taxa ótima de selagem deve ser 1,0 min/micrometro. Taxas menores não são efetivas e podem ocasionar o desenvolvimento de um pó branco ("smut") sobre a superfície das peças.

Uma lavagem em água desmineralizada antes da selagem a frio é um importante requisito, visto que arrasta o hidróxido de alumínio floculante para dentro da selagem a frio, podendo resultar em problemas insatisfatórios de selagem. A solução deve sempre ser limpa através de filtragem, se necessário.

Após a selagem, a peça deve ser lavada em água corrente limpa, e secada. Recomenda-se que a selagem a frio seja seguida por uma imersão em água desmineralizada com temperatura média de 50 a 60°C, contendo 5 – 10 g/l de sulfato de níquel com pH 5,5 – 6,5, pelo tempo de 1 min/micrometro de espessura da camada.

## Efeito dos íons contaminantes na solução de selagem a frio

Contaminações acidentais com sais de ferro podem resultar numa iridescência de aparência amarelada. O ferro em combinação com o cobre e o zinco (50 – 100 ppm) afeta adversamente tanto a selagem quanto a resistência à corrosão. O alumínio acumula-se no banho de selagem a frio como resultado das reações químicas que ocorrem na selagem a frio. Há uma forte tendência para ele formar um complexo com os fluoretos, reduzindo efetivamente a concentração destes. O teor de alumínio não deve exceder 200 ppm.

Os sulfatos de potássio e sódio produzem uma iridescência pulverulenta branca ("smut") no nível de 7 – 9 g/l, enquanto o sulfato de amônia parece não ter efeito adverso, melhorando ligeiramente a resistência à corrosão quando avaliada pelos testes acelerados.

---

**Eng. Adeval Antônio Meneghesso**

*Diretor superintendente da Italtecno do Brasil – Contato com o autor:  
adeval.meneghesso@italtecno.com.br  
Fax.: (11) 3825-7022*