

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais - PPGEM**

**Caracterização microestrutural e eletroquímica de ligas
de alumínio anodizadas em meio sulfúrico**

Rodrigo Lupinacci Villanova

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

**Porto Alegre
2007**

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica
e de Materiais - PPGEM**

**Caracterização microestrutural e eletroquímica de ligas de
alumínio anodizadas em meio sulfúrico**

**Rodrigo Lupinacci Villanova
Engenheiro Metalúrgico**

**Proposta de tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em de
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia.**

Área de concentração: Ciências dos Materiais.

Esta Tese foi aprovada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Profa. Dra. Denise Azambuja

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE

AGRADECIMENTOS

Ao professor Luís Frederico Pinheiro Dick pela oportunidade oferecida e orientação.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

Aos bolsistas de iniciação científica Rafael Ramos e Daniel Dallacorte, pelo apoio prestado na execução da parte experimental deste trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão - ELETROCORR, pelo apoio e amizade durante o período de realização deste trabalho.

Ao Doutor Luciano Taveira, pelas contribuições técnicas, amizade e ajuda prestada durante o período em que estive na Alemanha.

Ao pessoal do WW7, em especial ao Gerhard Frank e à Petra Rosner, pelo apoio prestado, não só no Instituto, mas também fora dele.

Ao pessoal do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, pelo auxílio nas análises de microscopia de varredura.

A todos os meus amigos que vêm me acompanhando há muito tempo.

À minha companheira Gerusa, pelo incentivo, carinho, compreensão, paciência e amor.

Aos meus pais, que sempre me incentivaram, apoiaram e acreditaram em mim.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	
2.1. Aspectos gerais sobre anodização de alumínio	3
2.2. Selagem	8
2.3. Efeitos dos elementos de liga na anodização do alumínio	10
2.4. Resistência à corrosão	15
2.5. Fadiga	18
2.6. Tensões no óxido decorrentes do processo de anodização	19
2.7. Técnicas experimentais	
2.7.1. Microscopia eletrônica de transmissão e varredura	21
2.7.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS	21
2.7.3. Análise de Imagens	24
3. Experimental	
3.1. Materiais	26
3.2. Anodização	27
3.3. Selagem	27
3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	28
3.5. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	29
3.6. Análise de imagens	30
3.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	30
4. Resultados e discussão	
4.1. Transientes de potencial	31
4.2. Microscopia eletrônica de transmissão	38
4.2.1. Caracterização da liga	38
4.2.2. Morfologia do óxido	43
4.2.3. Morfologia da interface metal/óxido	52
4.2.4. Análises de EDS	55
4.2.5. Amostras seladas	57
4.3. Microscopia eletrônica de varredura	62

4.3.1. Vistas da superfície do óxido	62
4.3.1.1. Liga 2024, condição T3	62
4.3.1.2. Liga 2024, condição recozida	65
4.3.1.3. Liga 7075	68
4.3.1.4. Liga 1200	70
4.3.2. Vistas em seção transversal do óxido	74
4.3.2.1. Liga 2024 T3	74
4.3.2.2. Liga 2024, condição recozida	78
4.3.2.3. Liga 7075	80
4.3.2.4. Liga 1200	82
4.3.2.5. Análises de EDS do óxido	85
4.3.3. Amostras seladas – vistas de topo	88
4.3.4. Amostras seladas com resfriamento lento	96
4.3.5. Análise da superfície do óxido – microscopia ótica	98
4.3.6. Amostras seladas – vistas em seção transversal	99
4.4. Análise de imagens	103
4.4.1. Medidas de espessura	103
4.4.1.1. Espessura da camada selada	110
4.4.2. Índice de rugosidade	110
4.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS	118
4.5.1. Amostras não seladas	118
4.5.2. Amostras seladas	131
5. Considerações finais	135
6. Conclusões	139
7. Sugestões para trabalhos futuros	140
Referências bibliográficas	141
ANEXO 1 - Publicações	152

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – estrutura esquemática da camada anódica formada por anodização em alumínio.....	4
Figura 2.2 – Micrografias de amostras de alumínio anodizadas em tetraborato di-sódico a 60°C. Tensão aplicada: 60V. Tempos de anodização (b) 15s; (c) 240s; (d) 360s; (e) 1200s.....	5
Figura 2.3 – Micrografia de amostras de liga 2024 anodizada em eletrólito de ácido sulfúrico/bórico a 40°C.....	5
Figura 2.4 – Amostra de liga de Al-0,2%Mg anodizada após eletropolimento em solução de pentaborato de amônia a 100V.....	6
Figura 2.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de uma estrutura ordenada obtida através da anodização de alumínio pelo processo em duas etapas. (a) e (b) vistas de topo; (c) vista em seção transversal da superfície de fratura.....	7
Figura 2.6 – Representação esquemática de seções transversais de filmes de óxido obtidos por anodização de alumínio. (a) anodização galvanostática em processo de etapa única, e (b) processo em duas etapas.....	8
Figura 2.7. Mecanismo de selagem. (a) preenchimento parcial dos poros; (b) dissolução das paredes e alargamento dos poros; (c) precipitação-recristalização e formação da camada intermediária; (d) aglomeração e formação de cristais grandes às custas dos cristais menores como consequência de envelhecimento prolongado.....	9
Figura 2.8 – Micrografias em vista de topo de amostras de alumínio anodizadas em eletrólito contendo ácido sulfúrico e seladas em numa solução de acetato contendo níquel e cobalto. (a) liga 7075; (b) liga 2214.....	10
Figura 2.9 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma liga Al-0,4%Cu anodizada em eletrólito de pentaborato de amônia 0,1M com densidade de corrente de 5mA/cm ² a 25°C.....	12
Figura 2.10 - Micrografias em vista de topo do filme de óxido obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Amostras de diferentes ligas anodizadas em eletrólito de ácido sulfúrico empregado industrialmente, com corrente constante de 2 A/dm ² , durante 40 minutos, a 25°C. Pré-tratamento empregado: lixamento e polimento metalográfico (1¼□). (a) liga 2024; (b) liga 6061; (c) liga 7004; (d) liga 7075.....	13
Figura 2.11 - Micrografias em vista de topo do filme de óxido obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Amostras de diferentes ligas anodizadas em eletrólito de ácido sulfúrico empregado industrialmente, com corrente constante de 2 A/dm ² , durante 40 minutos, a 25°C. Pré-tratamento empregado: lixamento e polimento metalográfico (1µm) seguido de decapagem ácida em solução de ácido nítrico 15%. (a) liga 2024; (b) liga 6061; (c) liga 7004; (d) liga 7075.....	14
Figura 2.12 – morfologia da alumina anódica e aspectos locais associados com a presença dos precipitados θ' orientados aproximadamente paralelos à interface metal/óxido (a) e (b).....	15

Figura 2.13 – micrografias em vista de topo obtidas por SEM de amostras de alumínio (liga 2024) anodizadas nas mesmas condições de processo. (a) eletrólito contendo ácido sulfúrico; (b) eletrólito contendo ácido crômico.....	17
Figura 2.14 – morfologia de pites formados em amostras de alumínio anodizado (liga 2024). (a) eletrólito contendo ácido sulfúrico; (b) eletrólito contendo ácido sulfúrico e molibdatos; (c) eletrólito contendo ácido crômico.....	18
Figura 2.15 - exemplos de circuitos propostos para o modelamento de filmes anódicos formados em alumínio.....	23
Figura 2.16 – passos para a análise de imagens.....	25
Figura 2.17 – determinação do I_p	25
Figura 4.1 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Liga 1200.....	32
Figura 4.2 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Liga 7075.....	32
Figura 4.3 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Liga 2024, condição recozida.....	33
Figura 4.4 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Liga 2024 T3	33
Figura 4.5 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Concentração 4%.....	34
Figura 4.6 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Concentração 8%.....	34
Figura 4.7 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Concentração 8%.....	35
Figura 4.8 – potenciais estacionários em função da concentração de H_2SO_4	35
Figura 4.9 - Espectro de EDS de precipitados grosseiros contendo Al, Cu e Mg.....	40
Figura 4.10 - Espectro de EDS de precipitados grosseiros contendo apenas Al e Cu.....	40
Figura 4.11 - Espectro de EDS dos precipitados finos, contendo Al, Cu e Mn.....	40
Figura 4.12 - identificação dos precipitados finos através do respectivo padrão de difração.....	41
Figura 4.13 – microestrutura da liga 2024, condição T3 – como recebida.....	42
Figura 4.14 - liga 2024 na condição recozida.....	43
Figura 4.15 – liga2024 na condição ressolubilizada.....	43
Figura 4.16 - detalhes da morfologia do óxido – liga 2024 T3	45
Figura 4.17 - detalhes da morfologia do óxido – liga 2024 recozida.....	46
Figura 4.18 - detalhes da morfologia do óxido – ressolubilizada.....	47
Figura 4.19 - precipitados na interface metal/óxido.....	48
Figura 4.20 – contraste de difração em amostra inclinada e padrão de difração do óxido.....	49

Figura 4.21 - detalhes da morfologia do óxido. (a) buracos formados pela dissolução dos precipitados, e (b) precipitado sendo oxidado na interface metal/óxido e conseqüente formação de bolhas na estrutura do óxido.....	49
Figura 4.22 - detalhes da morfologia do óxido. (a) aspecto geral da estrutura colunar de poros do óxido; (b) estrutura irregular de poros; (c) estrutura colunar com relativo grau de ordenação e camada barreira na interface metal/óxido.....	50
Figura 4.23 - Enrugamento da interface metal/óxido, sem (a) e com (b) a presença de precipitados na matriz metálica.....	53
Figura 4.24 - morfologia da interface metal/óxido em função do tempo de anodização.....	54
Figura 4.25 - EDS do óxido.....	56
Figura 4.26 – EDS por varredura dos elementos O, Al, S, Mn, Cu.....	56
Figura 4.27 - amostra anodizada em H ₂ SO ₄ 15% durante 65 minutos, selada em água fervente durante 60 minutos.....	58
Figura 4.28 - amostra anodizada em H ₂ SO ₄ 15% durante 65 minutos, selada em água fervente durante 30 minutos.....	58
Figura 4.29 - trincas presentes em amostras seladas.....	59
Figura 4.30 - camada anodizada acompanhando a topografia da superfície do óxido e da interface metal/óxido.....	60
Figura 4.31 - aspectos da microestrutura da camada selada (a e b) e seu respectivo padrão de difração (c).....	61
Figura 4.32 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 4% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos.....	63
Figura 4.33 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 8% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos.....	63
Figura 4.34 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 15% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos.....	64
Figura 4.35 - superfície do óxido, amostras anodizadas durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.....	64
Figura 4.36 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 4% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos.....	65
Figura 4.37 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 8% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos.....	67
Figura 4.38 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 15% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos.....	67
Figura 4.39 - superfície do óxido, amostras anodizadas durante 85 minutos em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.....	68
Figura 4.40 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 4% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos.....	69

Figura 4.41 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 8% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos	69
Figura 4.42 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 15% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos.....	70
Figura 4.43 - superfície do óxido, amostras anodizadas durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.....	70
Figura 4.44 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 4% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos.....	71
Figura 4.45 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 8% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos.....	72
Figura 4.46 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 15% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos.....	72
Figura 4.47 - superfície do óxido, amostras anodizadas durante 85 minutos em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.....	73
Figura 4.48 - Seção transversal, liga 2024 T3 anodizada em concentração de 4% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	75
Figura 4.49 - Seção transversal, liga 2024 T3 anodizada em concentração de 8% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	75
Figura 4.50 - Seção transversal, liga 2024 T3 anodizada em concentração de 15% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	76
Figura 4.51 - Seção transversal, liga 2024 T3 anodizada durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.....	76
Figura 4.52 – possível mecanismo para enrugamento da interface metal/óxido (esquemático).....	77
Figura 4.53 - Seção transversal, liga 2024 recozida anodizada em concentração de 4% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	78
Figura 4.54 - Seção transversal, liga 2024 recozida anodizada em concentração de 8% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	79
Figura 4.55 - Seção transversal, liga 2024 recozida anodizada em concentração de 15% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	79
Figura 4.56 - Seção transversal, liga 2024 recozida anodizada durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.....	80
Figura 4.57 - Seção transversal, liga 7075 T6 anodizada em concentração de 4% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	80
Figura 4.58 - Seção transversal, liga 7075 T6 anodizada em concentração de 8% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	81

Figura 4.59 - Seção transversal, liga 7075 T6 anodizada em concentração de 15% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	81
Figura 4.60 - Seção transversal, liga 7075 T6 anodizada durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.....	82
Figura 4.61 - Seção transversal, liga 1200 anodizada em concentração de 4% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	82
Figura 4.62 - Seção transversal, liga 1200 anodizada em concentração de 8% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	83
Figura 4.63 - Seção transversal, liga 1200 anodizada em concentração de 15% de H ₂ SO ₄ , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.....	83
Figura 4.64 - Seção transversal, liga 1200 anodizada durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.....	84
Figura 4.65 – EDS da liga 2024 anodizada em solução aquosa de ácido sulfúrico 4%.....	85
Figura 4.66 – EDS da liga 2024 anodizada em solução aquosa de ácido sulfúrico 8%.....	86
Figura 4.67 – EDS da liga 7075 anodizada em solução aquosa de ácido sulfúrico 4%.....	86
Figura 4.68 – EDS da liga 2024 anodizada em solução aquosa de ácido sulfúrico 8%.....	87
Figura 4.69 – EDS da liga 2024 anodizada em solução aquosa de ácido sulfúrico 15%.....	87
Figura 4.70 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 4% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.....	89
Figura 4.71 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 4% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.....	89
Figura 4.72 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 8% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.....	90
Figura 4.73 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 8% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.....	90
Figura 4.74 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.....	91
Figura 4.75 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.....	91

Figura 4.76 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos. Liga 2024, recozida.....	93
Figura 4.77 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos. Liga 2024, recozida.....	94
Figura 4.78 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos. Liga 7075.....	94
Figura 4.80 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos. Liga 1200.....	95
Figura 4.79 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos. Liga 7075	95
Figura 4.81 - superfície do óxido após a selagem. Amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos. Liga 1200.....	96
Figura 4.82 - Curva de resfriamento após o processo de selagem.....	97
Figura 4.83 - vistas da superfície do óxido após selagem com resfriamento lento (SEM).....	98
Figura 4.84 - vista da superfície do óxido após o processo de selagem, obtida por microscopia ótica.....	99
Figura 4.85 - liga 2024 T3. Vistas em seção transversal após a selagem em água fervente. Amostras anodizadas durante 85 minutos.....	100
Figura 4.86 - liga 2024, condição recozida. Vistas em seção transversal após a selagem em água fervente, durante (a) 30 minutos e (b) 60 minutos. Amostras anodizadas em concentração de 4% durante 85 minutos.....	101
Figura 4.87 - liga 7075. Idem figura 4.85.....	101
Figura 4.88 - liga 1200. Idem figura 4.85.....	101
Figura 4.89 - Espessura do óxido. Liga 2024 T3.....	104
Figura 4.90 - Espessura do óxido. Liga 2024, condição recozida.....	104
Figura 4.91 - Espessura do óxido. Liga 7075.....	105
Figura 4.92 - Espessura do óxido. Liga 1200.....	105
Figura 4.93 - Espessura do óxido. Gráfico comparativo entre as ligas, concentração de ácido sulfúrico no eletrólito de 4%.	108
Figura 4.94 - Espessura do óxido. Gráfico comparativo entre as ligas, concentração de ácido sulfúrico no eletrólito de 8%.	108
Figura 4.95 - Espessura do óxido. Gráfico comparativo entre as ligas, concentração de ácido sulfúrico no eletrólito de 15%.	109
Figura 4.96 - Espessura do óxido formado em diferentes densidades de corrente.....	110

Figura 4.97 - Índice de rugosidade da interface metal/óxido, liga 2024 T3.....	111
Figura 4.98 - Índice de rugosidade da interface óxido/eletrólito, liga 2024 T3.....	111
Figura 4.99 - Índice de rugosidade da interface metal/óxido, liga 2024 recozida.....	112
Figura 4.100 - Índice de rugosidade da interface óxido/eletrólito, liga 2024 recozida.....	113
Figura 4.101 - Índice de rugosidade da interface metal/óxido, liga 7075.....	114
Figura 4.102 - Índice de rugosidade da interface óxido/eletrólito, liga 7075.....	114
Figura 4.103 - Índice de rugosidade da interface metal/óxido, liga 1200.....	116
Figura 4.104 - Índice de rugosidade da interface óxido/eletrólito, liga 1200.....	116
Figura 4.105 - Espectros de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C, E_{corr}), liga 2024T3 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com densidade de corrente de 15 mA/cm ²	118
Figura 4.106 - Espectros de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C, E_{corr}), liga 2024T3 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 durante 85 minutos à temperatura ambiente com densidade de corrente de 15 mA/cm ²	119
Figura 4.107 - Espectros de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C, E_{corr}), liga 2024T3 anodizada em concentração de 8% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm ²	120
Figura 4.108 - Espectros de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C, E_{corr}) liga 2024T3 anodizada em concentração de 15% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm ²	121
Figura 4.109 - Espectros de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C, E_{corr}), liga 1200 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm ² . Representação de Nyquist.....	122
Figura 4.110 - Espectros de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C, E_{corr}). liga 1200 anodizada em concentração de 15% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm ²	123
Figura 4.111 - Espectros de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C, E_{corr}). liga 7075T6 anodizada em concentração de 15% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm ²	124
Figura 4.112 – Comparação entre os gráficos de Bode para a liga 2024T3 anodizada a 4% durante a) 25 minutos e b) 85 minutos.....	129
Figura 4.113 – Espectros de impedância. Liga 1200 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 durante 25 minutos e selada durante 30 minutos.....	131
Figura 4.114 – Espectros de impedância. Liga 2024T3 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 durante 25 minutos e selada durante 30 minutos.	132

Figura 4.115 – Espectros de impedância. Liga 2024T3 anodizada em concentração de 15% de H ₂ SO ₄ durante 25 minutos e selada durante 30 minutos.....	132
Figura 4.116 – Circuitos equivalentes propostos para análise de sistemas multicamadas contendo defeitos. (A) defeitos na camada externa; (B) defeitos na camada interna.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – composições químicas nominais das ligas utilizadas	26
Tabela 3.2 – composições químicas reais das ligas utilizadas	26
Tabela 4.1 – condições de processo nas quais houve formação de trincas superficiais na superfície do óxido (células hachuradas)	74
Tabela 4.2 – desvios padrões na medida de espessura, obtidos a partir de 4 medidas em diferentes regiões do mesmo corpo de prova	106
Tabela 4.3 – Circuitos equivalentes para cada condição de anodização submetida a ensaio de impedância eletroquímica	125
Tabela 4.4 – Valores obtidos para os elementos dos circuitos equivalentes propostos, ligas 2024 T3 e 1200, anodizadas à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm ² durante 25 minutos. Concentração de H ₂ SO ₄ indicada na tabela.....	125
Tabela 4.5 – Valores obtidos para os elementos dos circuitos equivalentes propostos, liga 2024 T3 anodizada à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm ² durante 25 e 85 minutos. Concentração de H ₂ SO ₄ 4%.....	126
Tabela 4.6 – Valores obtidos para os elementos dos circuitos equivalentes propostos, ligas 2024 T3, 1200 e 7075 T6, anodizadas à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm ² durante 25 minutos. Concentração de H ₂ SO ₄ indicada na tabela.....	126
Tabela 4.7 - Espessura da camada barreira e constante dielétrica da alumina para as condições de anodização avaliadas por impedância eletroquímica.....	130

RESUMO

O uso do alumínio e de suas ligas nas indústrias aeroespacial e automobilística vem aumentando continuamente, principalmente em aplicações que demandam redução de peso com conseqüente economia de combustível. O processo de anodização do alumínio é utilizado com diversas finalidades, entre as quais o aumento da resistência à corrosão, e a anodização em eletrólitos a base de ácido sulfúrico é amplamente utilizada na prática industrial. Entretanto, este processo causa um decréscimo da vida em fadiga dos componentes quando comparada a componentes não anodizados. O objetivo fundamental deste trabalho é o de caracterizar morfológica e eletroquimicamente a camada de óxido formada durante o processo de anodização em meio sulfúrico, elucidando mecanismos que possam levar a esta diminuição da vida em fadiga de componentes anodizados. Para tanto, foi avaliada a influência de parâmetros de processo na morfologia da camada de óxido através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, análise de imagens e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados obtidos mostram que a morfologia do óxido é bastante heterogênea, com formação de vazios devido à dissolução de precipitados, e que a porosidade superficial da camada de óxido e as características da interface metal/óxido dependem de determinadas condições de processo. Além disso, há formação de trincas no óxido causadas pelo processo de selagem, as quais contribuem para a redução do desempenho em fadiga dos componentes.

ABSTRACT

The use of aluminum and its alloys in both aerospace and automotive industry is continuously growing, especially when weight reduction and subsequent reduction in fuel consumption are demanded. Aluminum anodizing process is used for diverse purposes, including corrosion resistance improvements, and anodizing with electrolytes containing sulfuric acid is widely used in industrial practice. However, such process causes a reduction in fatigue life of anodized components when compared to non-anodized ones. The main objective of this work is the morphological and electrochemical characterization of the oxide layer formed during the sulfuric anodizing, elucidating the mechanisms that can lead to this decrease in fatigue life. The influence of process parameters upon oxide morphology was evaluated by means of transmission and scanning microscopy, image analysis, and electrochemical impedance spectroscopy. Obtained results show that oxide morphology is quite heterogeneous, with void formation resulting from precipitates dissolution, and that surface porosity and the metal/oxide interface characteristics depends on certain process conditions. Besides that, the sealing process causes the formation of cracks in the oxide, which contributes to the decrease in fatigue life of components.

1. Introdução

A utilização do alumínio e de suas ligas nas indústrias aeroespacial e automobilística tem aumentado continuamente, graças à sua excelente razão resistência mecânica:peso em relação ao aço, sendo possível assim a obtenção de melhorias em desempenho e economia de combustível [1].

Na indústria aeronáutica a anodização de ligas de alumínio é constantemente utilizada na proteção contra a corrosão, como pré-tratamento para aplicação de revestimentos orgânicos e, também, na proteção de peças sujeitas ao desgaste ou a esforços estruturais. Para estas aplicações, os requisitos de resistência à corrosão e ancoramento de tintas das camadas anodizadas vêm acompanhados da exigência de resistência à fadiga, pois é comum que as peças de alumínio anodizadas estejam submetidas a esforços cíclicos. É sabido que a vida em fadiga de ligas de alumínio anodizadas diminui quando comparada à vida em fadiga de componentes não anodizados [2, 3], podendo diminuir em até 60% [3]. A nucleação de trincas na camada anodizada deve ser evitada ou minimizada, pois estas podem estender-se até o substrato metálico e propagar-se, eventualmente ocasionando a fratura em serviço do componente [2, 4,5].

O processo de anodização em ácido sulfúrico é o de utilização mais ampla na indústria atualmente, por ser o que apresenta relativamente maior eficiência, menor custo e menor impacto ambiental; porém, quando comparado com outros eletrólitos, é o que apresenta os maiores problemas em relação à resistência à fadiga [5-8]. Por esta razão, banhos de anodização a base de cromatos (anodização crômica) têm sido usados.

O processo de anodização crômica tem sido reportado como sendo o mais eficiente em termos de resistência à corrosão e resistência à fadiga [4, 5, 6, 8]. Porém, os banhos de cromo contêm o íon Cr^{6+} , produto altamente tóxico e cancerígeno, o qual se pretende eliminar definitivamente de processos industriais [4, 9].

Assim, o objetivo geral deste trabalho é a caracterização microestrutural e eletroquímica de ligas de alumínio anodizadas em soluções aquosas de ácido sulfúrico, em diferentes condições de processo, quanto à morfologia da camada de óxido formada e propriedades eletroquímicas da mesma, tentando-se correlacionar

as propriedades destas camadas com possíveis mecanismos de nucleação de trincas, as quais afetam diretamente a vida em fadiga de componentes em serviço.

Os itens descritos a seguir constituem os objetivos específicos do trabalho:

- Caracterização, através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura de transmissão, da morfologia da camada anodizada quanto à porosidade, cristalinidade, espessura, presença ou não de trincas superficiais e internas, e aspecto das interfaces metal/óxido e óxido/eletrólito após a anodização em diferentes condições de processo (tempo e concentração de eletrólito);
- Verificação da ocorrência de incorporação de elementos de liga a partir do metal base ou do banho de anodização na camada de óxido formada no processo, com o uso de microanálise por EDS (espectroscopia de energia dispersiva);
- Estudo dos possíveis mecanismos de nucleação de trincas na camada anodizada em função do processo de anodização;
- Determinação das propriedades eletroquímicas da camada de óxido e influência dos parâmetros de anodização e selagem sobre estas, através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Aspectos gerais sobre anodização de alumínio

A anodização do alumínio é um método eletroquímico para transformação da superfície de alumínio em óxido de alumínio (Al_2O_3), pela aplicação de potenciais positivos em relação a um eletrodo de referência. A anodização acelera a formação do óxido de alumínio sobre o metal, por meio da aplicação de um potencial positivo na peça a ser anodizada quando a mesma está imersa em um eletrólito adequado. Este óxido, devidamente tratado, protege o metal-base contra posteriores ataques de corrosão e pode ser utilizado como pré-tratamento para aplicação de revestimentos orgânicos (tintas ou adesivos), além de, em alguns casos, aumentar a resistência ao desgaste de componentes anodizados.

Basicamente, dois tipos de filmes de óxidos anódicos podem ser formados sobre o alumínio, dependendo do tipo de eletrólito utilizado. Em eletrólitos nos quais o óxido é parcialmente solúvel, como, por exemplo, os ácidos sulfúrico, oxálico, crômico, fosfórico, etc, forma-se uma camada mais grossa, porosa, enquanto que em eletrólitos não solventes (ácido bórico) forma-se uma camada impermeável fina, chamada de camada barreira. Durante a formação da camada barreira, o crescimento do óxido ocorre tanto na interface metal/óxido como na interface óxido/eletrólito (migração de cátions Al^{3+} através da camada), enquanto que no caso da camada porosa o óxido é formado apenas na interface óxido/eletrólito [10].

Assim, a estrutura dos filmes anódicos porosos consiste de uma fina camada barreira adjacente à interface metal/óxido e uma camada externa porosa, muito mais grossa [10-14]. A estrutura porosa consiste de poros cilíndricos normais à superfície do substrato metálico, empacotados hexagonalmente, como pode ser observado esquematicamente na figura 2.1. A espessura da camada barreira, o espaçamento entre poros e o diâmetro dos poros depende dos parâmetros de processo utilizados [12, 15-19].

Para o alumínio e suas ligas, admite-se que a camada anodizada consista, na maioria dos casos, de alumina (Al_2O_3) porosa amorfa, contendo ou não $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ com certo grau de cristalinidade, o qual depende também das condições de processo [10, 12, 20]. $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ é semelhante a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtida termicamente, porém apresenta um ordenamento menor do que esta [10].

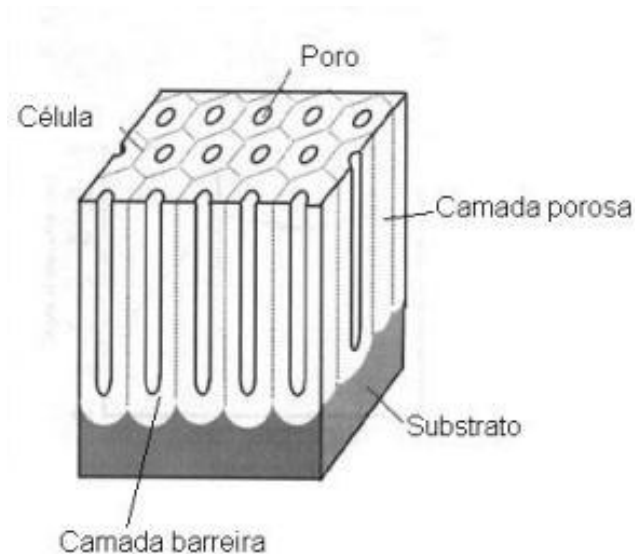


Figura 2.1 – estrutura esquemática da camada anódica formada por anodização em alumínio (adaptado de [21]).

Estudos realizados com a utilização de técnicas de difração de elétrons, fluorescência de raios X e ELXELFS (*extended electron energy loss fine structure*) revelaram que a alumina anódica consiste de uma mistura de alumínio tetra (AlO_4) e hexa (AlO_6) coordenado com oxigênio, o que concorda com a estrutura cúbica de face centrada da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; além disso, o comprimento da ligação Al-O (0,189nm) da alumina amorfa é bastante próximo do valor para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristalina [13]. A alumina anódica formada em eletrólitos de ácido sulfúrico é ligeiramente não-estequiométrica (excesso de alumínio em relação ao oxigênio) e contém quantidades consideráveis de enxofre, na forma de SO_3 , proveniente do eletrólito, além de água [12].

Entretanto, a estrutura real das camadas anódicas pode se afastar muito do modelo ideal, e sua morfologia é muito influenciada tanto pela liga sendo anodizada como pelos parâmetros de processo, principalmente o eletrólito empregado, a tensão aplicada, o tempo e a temperatura, assim como os pré-tratamentos empregados antes da anodização.

As figuras 2.2, 2.3 e 2.4 a seguir mostram micrografias de amostras de alumínio anodizadas em diferentes condições.

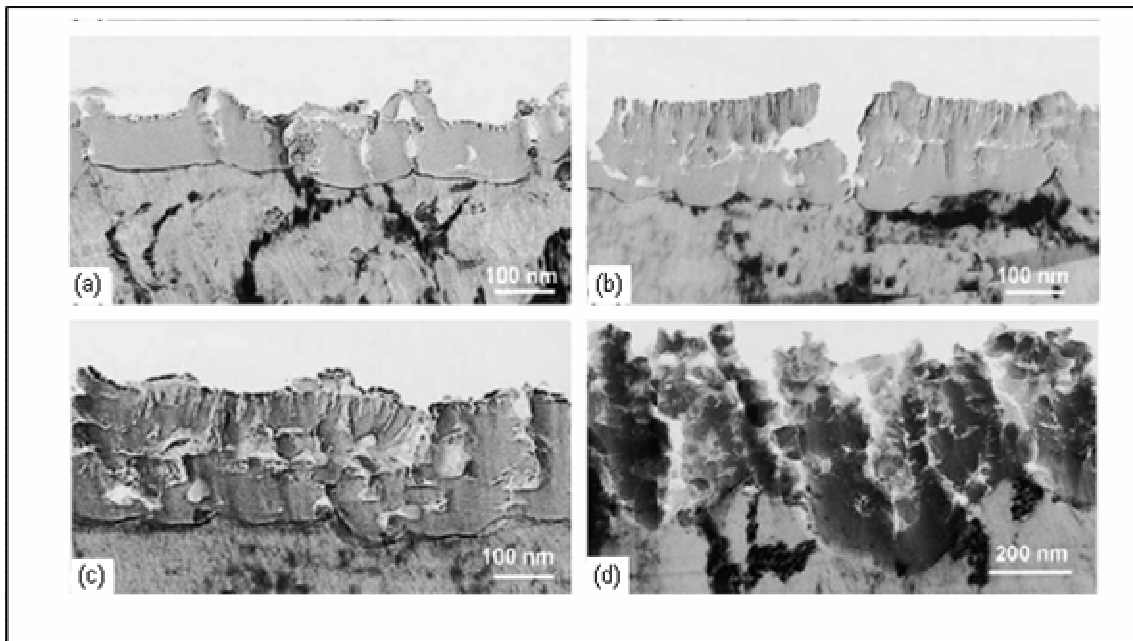


Figura 2.2 – Micrografias de amostras de alumínio anodizadas em tetraborato di-sódico a 60°C. Tensão aplicada: 60V. Tempos de anodização (a) 15s; (b) 240s; (c) 360s; (e) 1200s. [22]

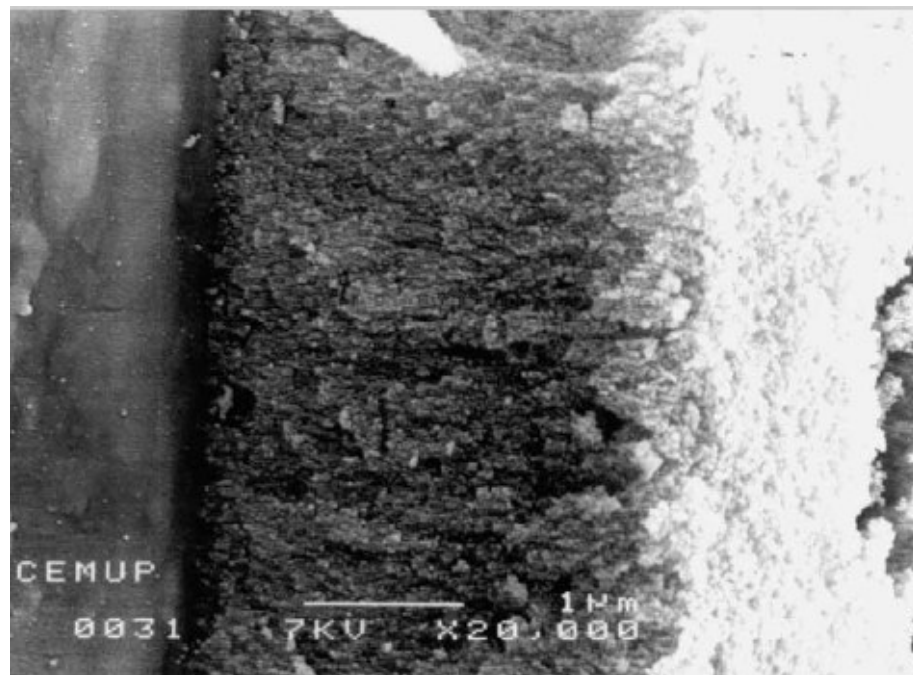


Figura 2.3 – Micrografia de amostras de liga 2024 anodizada em eletrólito de ácido sulfúrico/bórico a 40°C. [6]

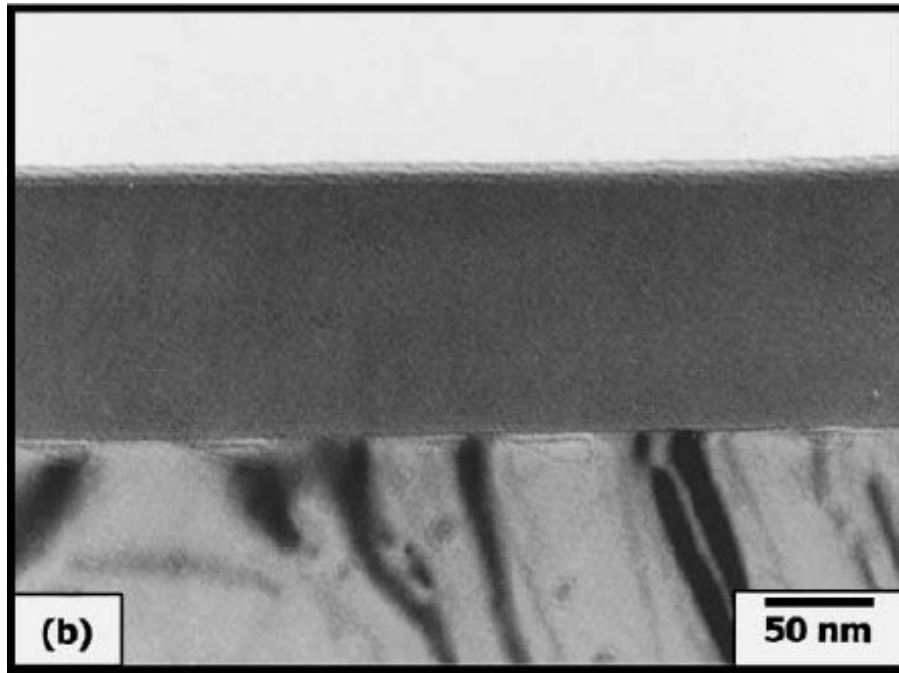


Figura 2.4 – Amostra de liga de Al-0,2%Mg anodizada após eletropolimento em solução de pentaborato de amônia a 100V. [23]

Recentemente, diversos trabalhos sobre a obtenção de estruturas ordenadas de alumina porosa, a partir de processos de anodização, têm sido publicados. Tais estruturas, com morfologia semelhante ao do modelo mostrado na figura 2.1, podem ser obtidas mediante combinação de condições muito específicas de processo, que influenciam o diâmetro do poro e a distância entre os poros. A profundidade dos poros é, em geral, diretamente relacionada ao tempo e à tensão de anodização, e tempos longos de processo aumentam o grau de ordenamento da estrutura [24,25].

De acordo com a literatura, estruturas ordenadas podem ser obtidas por processos de anodização realizados em uma, duas ou três etapas. Processos feitos em uma etapa têm sido utilizados [26, 27, 28], embora um processo de anodização feito em duas etapas tenha sido descrito por Masuda *et al* [24]. Neste processo, a camada de óxido formada na primeira etapa é mecanicamente separada do substrato, e numa re-anodização subsequente, durante longo tempo, a estrutura ordenada é obtida. Além deste processo, que vem sendo largamente empregado nesses estudos, um novo método envolvendo a anodização em três etapas foi proposto recentemente [29].

A síntese de estruturas ordenadas a partir da anodização de alumínio tem sido descrita principalmente com a utilização de eletrólitos contendo ácido oxálico e

ácido fosfórico [24-28], enquanto que alguns artigos descrevem a obtenção destas estruturas com a utilização de ácido sulfúrico. Sulka *et al* [17] fizeram uma breve compilação das condições necessárias para a obtenção de estruturas ordenadas durante a anodização do alumínio em ácido sulfúrico.

A figura 2.5 mostra uma micrografia de um arranjo ordenado de poros obtido experimentalmente [30]

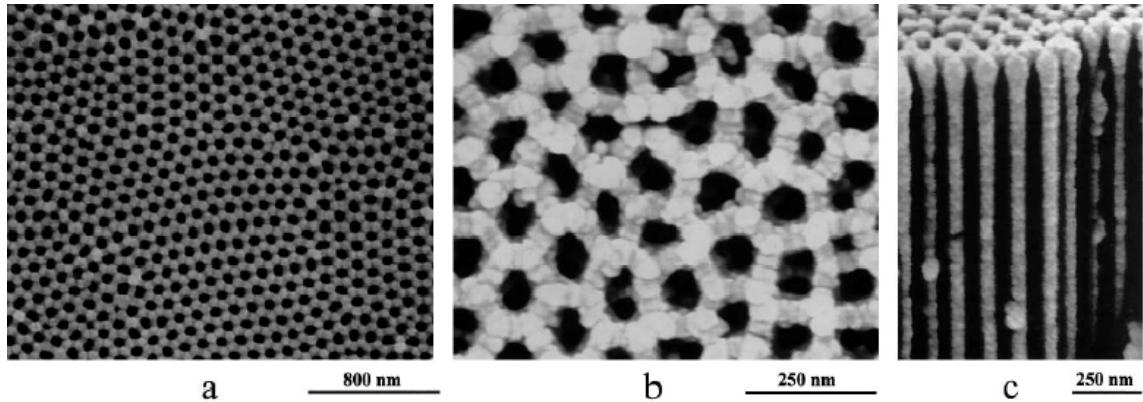


Figura 2.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de uma estrutura ordenada obtida através da anodização de alumínio pelo processo em duas etapas. (a) e (b) vistas de topo; (c) vista em seção transversal da superfície de fratura. [30].

Mesmo nas condições de processo bastante específicas utilizadas para a obtenção de estruturas ordenadas, alguns defeitos podem ser observados, especialmente o “fechamento” dos poros na superfície do óxido, como mostrado esquematicamente na figura 2.6 [29].

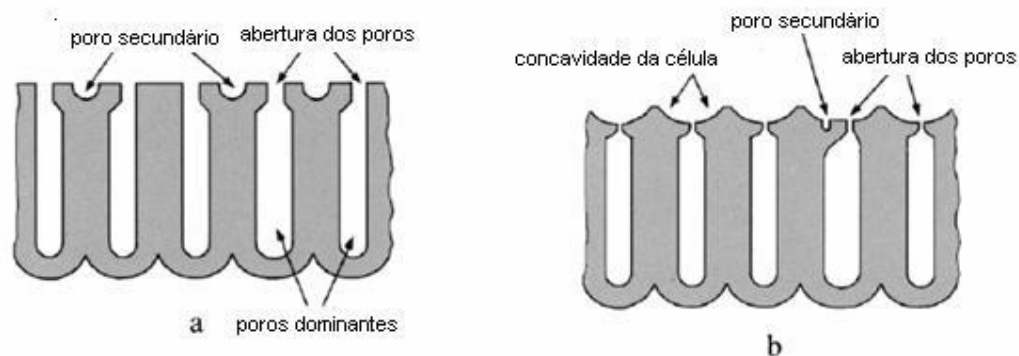


Figura 2.6 – Representação esquemática de seções transversais de filmes de óxido obtidos por anodização de alumínio. (a) anodização galvanostática em processo de etapa única, e (b) processo em duas etapas [30].

2.2. Selagem

Devido à sua natureza porosa, os filmes anódicos sobre o alumínio são suscetíveis à corrosão em ambientes agressivos [31] e, por esta razão, um processo denominado selagem é feito após a anodização para melhorar as propriedades de resistência à corrosão destes filmes. Este fenômeno é geralmente descrito como o fechamento dos poros do filme, ocasionado por reações químicas entre o meio onde é feita a selagem e o óxido, diminuindo sua porosidade e aumentando muito sua resistência à corrosão [14, 32, 33]. A selagem é feita em diversos meios [31-34], sendo o mais comum a água destilada e deionizada. Neste caso, os corpos de prova anodizados são imersos em água fervente (entre 95 e 100°C) e ocorre a hidratação da alumina porosa, com o fechamento dos poros e um aumento no grau de cristalinidade da estrutura do filme [32]. A figura 2.7 mostra esquematicamente o mecanismo de selagem [35].

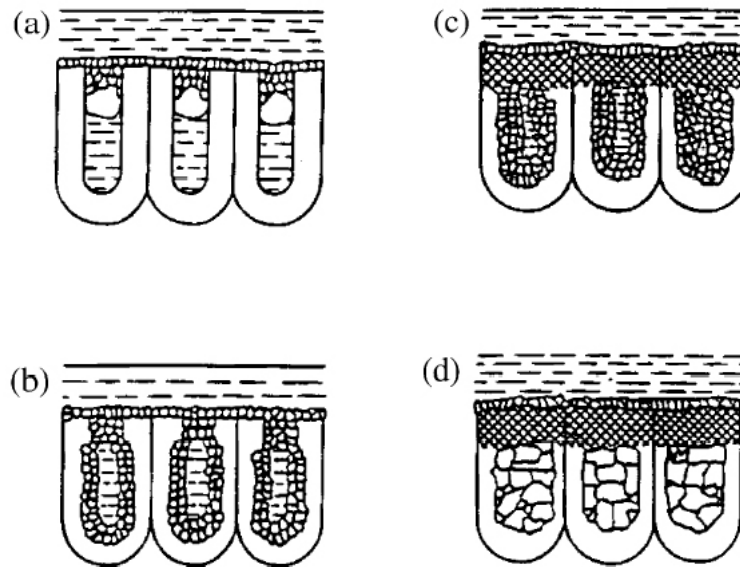


Figura 2.7. Mecanismo de selagem. (a) preenchimento parcial dos poros; (b) dissolução das paredes e alargamento dos poros; (c) precipitação-recristalização e formação da camada intermediária; (d) aglomeração e formação de cristais grandes às custas dos cristais menores como consequência de envelhecimento prolongado [35].

O processo de selagem leva à formação de quatro camadas distintas no filme anódico: uma camada mais externa consistindo de boehemita ou pseudoboehemita relativamente bem cristalizadas; uma camada intermediária composta de um óxido hidratado que tem uma aparência densa e bem definida quando observado ao microscópio eletrônico; uma camada mais interna na qual a estrutura celular é preservada, mas onde os poros estão completa ou parcialmente preenchidos com hidróxido de alumina na forma gel e, finalmente, a camada barreira fina na interface metal/óxido [34]. A camada de alumina porosa não selada, por ser absorvente, é sujeita a dois efeitos opostos quando exposta a ambientes naturais, que são a auto-selagem e a deterioração, ou envelhecimento. A ocorrência de um fenômeno ou outro depende das condições de um dado ambiente [34]. Tais transformações ocasionadas pela exposição atmosférica são chamadas de envelhecimento, e têm sido objeto de alguns estudos [32, 34, 36], pois elas, assim como a própria selagem, também provocam alterações estruturais no filme anódico, mudando assim suas propriedades.

A figura 2.8 mostra micrografias em vista de topo, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, da morfologia da camada selada.

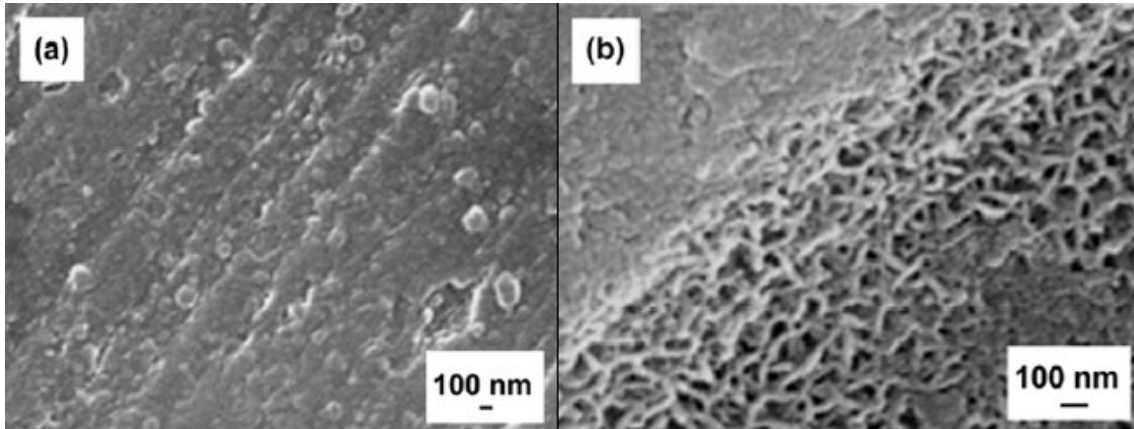


Figura 2.8 – Micrografias em vista de topo de amostras de alumínio anodizadas em eletrólito contendo ácido sulfúrico e seladas em numa solução de acetato contendo cátions de níquel e de cobalto. (a) liga 7075; (b) liga 2214. [31]

2.3. Efeitos dos elementos de liga na anodização do alumínio

A influência de elementos de liga nas propriedades dos filmes anódicos formados sobre o alumínio têm sido objeto de diversos estudos [10, 37-44]. Entretanto, a maioria deles trata apenas de ligas binárias, contendo alumínio e apenas outro elemento na formação da liga, como por exemplo cobre, magnésio, manganês, prata, níquel e silício, geralmente em solução sólida na matriz, não formando regiões bifásicas na liga [41]. Investigações mais detalhadas tratando de ligas comerciais mais complexas, ou do efeito das impurezas em alumínio comercialmente puro, têm sido divulgadas mais recentemente [44-47].

Os elementos de liga não estão distribuídos uniformemente na matriz metálica, mas sim presentes na forma de precipitados ou compostos intermetálicos de vários tamanhos, morfologias e composições químicas [43]. Assim, a formação do filme anódico, sua composição química e sua morfologia podem ser influenciadas tanto local como globalmente pela presença destas zonas de segunda fase no substrato [37, 43].

No caso de ligas binárias com o elemento de liga presente em solução sólida, observa-se um enriquecimento na concentração do elemento em questão numa camada logo abaixo da interface metal/óxido, na medida em que o processo de anodização avança [37-41]. Estas camadas enriquecidas têm uma espessura típica de 1 a 5 nm, e sua formação é devida à oxidação inicial dos átomos de alumínio, com conseqüente acumulação dos elementos de liga na interface metal/óxido. O desenvolvimento desta camada enriquecida tem influência significativa na composição e na morfologia no filme anódico [37-40]. Além deste enriquecimento, a presença de elementos de liga também está relacionada à formação de filmes de composição não-uniforme na interface metal/óxido, destacamento do filme e geração de bolhas de oxigênio através do filme de óxido [40, 42, 48-52]. O destacamento do filme de óxido do substrato metálico ocorre principalmente em ligas contendo zinco ou magnésio, em determinadas condições de processo e parece estar relacionada principalmente à formação de vazios na interface metal/óxido [37, 42, 53, 54].

O cobre é um dos principais elementos de liga em vários sistemas, especialmente nas ligas aeronáuticas da série 2000, na qual seu teor é tipicamente em torno de 4%. Ele pode ser distribuído na matriz tanto na forma de precipitados como em solução sólida, e esta distribuição depende basicamente do histórico termomecânico da liga durante o seu processamento. Os precipitados freqüentemente podem criar regiões catódicas e anódicas localizadas, o que pode aumentar a suscetibilidade a ataques localizados, com a formação de pites [55, 56].

Por esta razão, vários estudos sobre o comportamento eletroquímico das fases dispersas na matriz têm sido feitos [57-62]. Pré-tratamentos da liga, tais como polimento químico, ataque alcalino, decapagem ácida e eletropolimento, podem aumentar muito a concentração de cobre na liga em regiões próximas à superfície [63-65]. Durante o processo de anodização, os átomos de cobre dos precipitados são oxidados na interface substrato/liga e então migram através do filme de óxido. Átomos de cobre em solução sólida na matriz não podem ser oxidados inicialmente, devido à maior energia livre de Gibbs para a formação de óxido de cobre em relação à da formação da alumina, o que leva a uma maior concentração de cobre na liga durante os estágios iniciais do processo de anodização [66]

Na figura 2.9 pode-se observar a camada enriquecida em cobre numa liga binária Al-Cu anodizada em pentaborato de amônia [67].

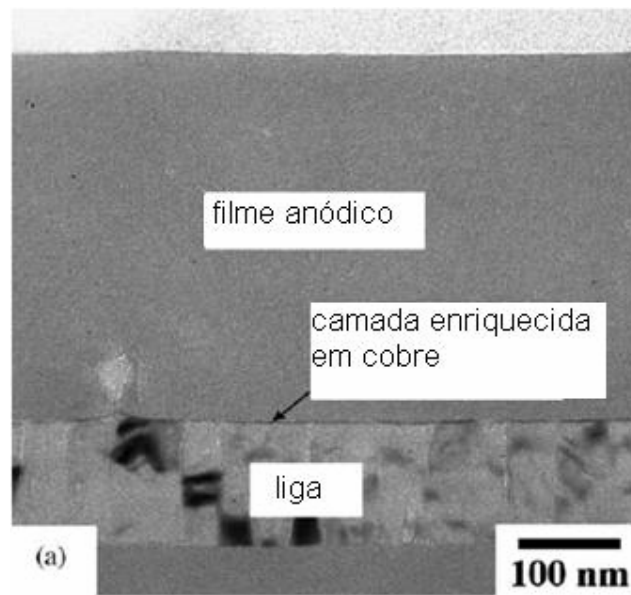


Figura 2.9 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma liga Al-0,4%Cu anodizada em eletrólito de pentaborato de amônia 0,1M com densidade de corrente de $5\text{mA}/\text{cm}^2$ a 25°C [67].

No caso de ligas ternárias ou com mais elementos, o co-enriquecimento de elementos de liga através da camada anódica é possível, levando à formação de filmes de composição química relativamente complexa associada com os diferentes estágios de oxidação de cada um dos elementos de liga e com as diferentes taxas de migração das espécies oxidadas através do filme. Para ligas multifásicas, a composição do filme anódico e da camada enriquecida em elementos de liga pode variar amplamente em diferentes regiões. Embora alguns estudos sejam restritos à formação de camadas barreira, estas considerações podem ser feitas no caso da camada porosa, embora neste caso a ejeção de cátions do filme para o eletrólito e a dissolução do filme, ambas assistidas pelo campo elétrico aplicado, devam ser consideradas [37].

As figuras 2.10 e 2.11 mostram claramente a influência tanto do tipo de liga como dos pré-tratamentos empregados antes da anodização na morfologia do filme de óxido [68]

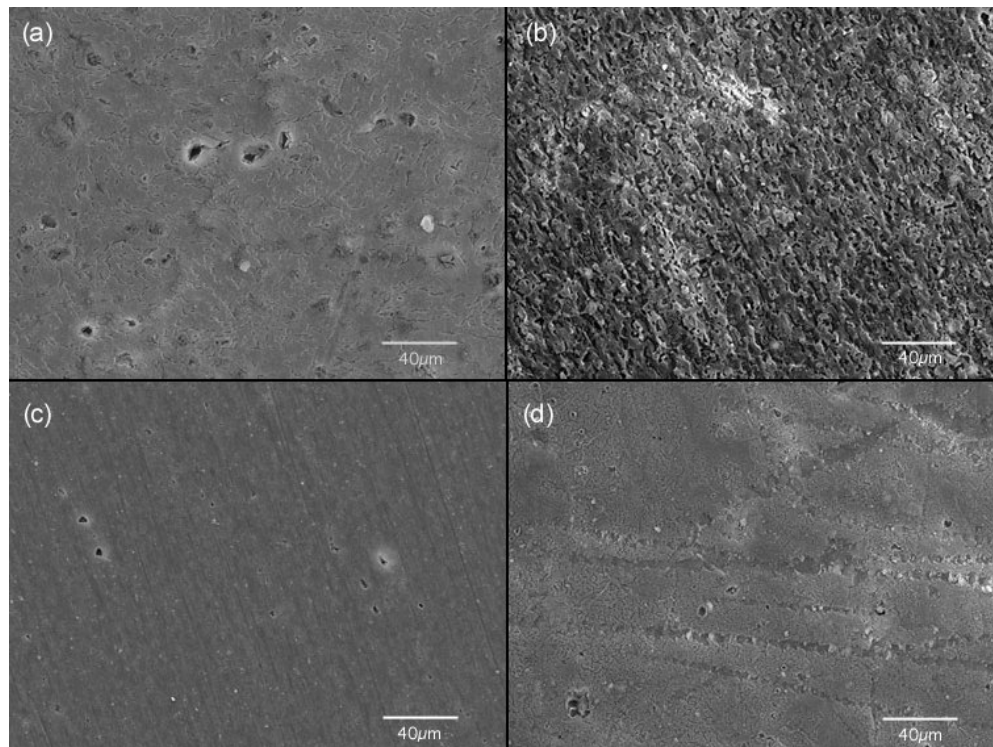


Figura 2.10 - Micrografias em vista de topo do filme de óxido obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Amostras de diferentes ligas anodizadas em eletrólito de ácido sulfúrico empregado industrialmente, com corrente constante de 20 mA/cm^2 , durante 40 minutos, a 25°C . Pré-tratamento empregado: lixamento e polimento metalográfico ($1\mu\text{m}$). (a) liga 2024; (b) liga 6061; (c) liga 7004; (d) liga 7075 [68].

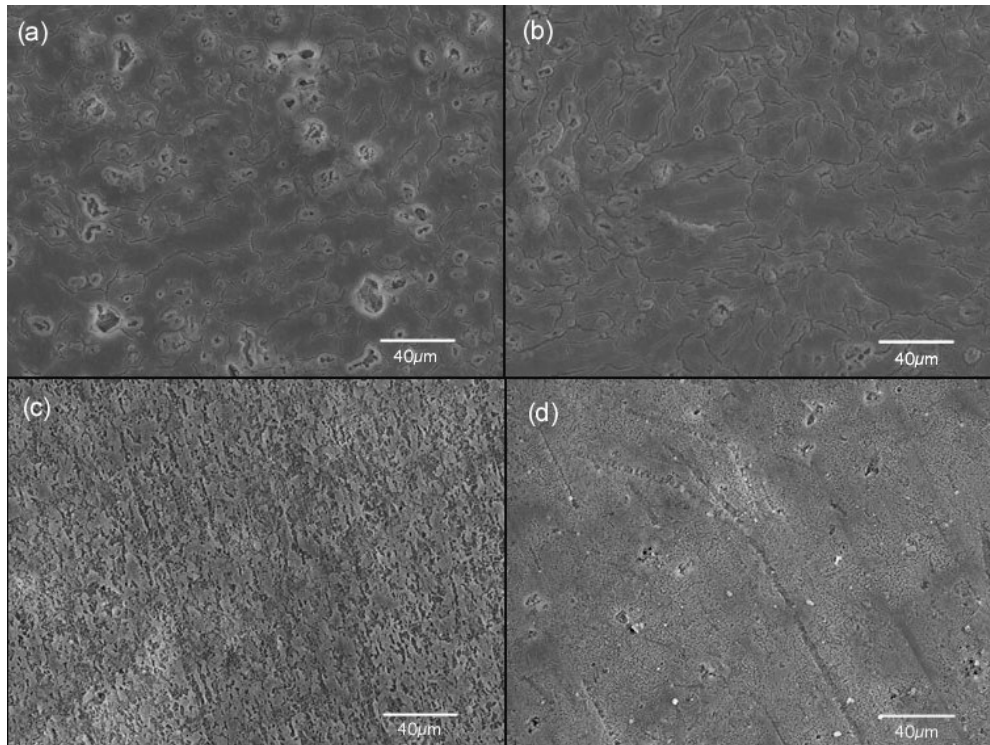


Figura 2.11 - Micrografias em vista de topo do filme de óxido obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Amostras de diferentes ligas anodizadas em eletrólito de ácido sulfúrico empregado industrialmente, com corrente constante de 20 mA/cm^2 , durante 40 minutos, a 25°C . Pré-tratamento empregado: lixamento e polimento metalográfico ($1 \mu\text{m}$) seguido de decapagem ácida em solução de ácido nítrico 15%. (a) liga 2024; (b) liga 6061; (c) liga 7004; (d) liga 7075. [68].

O crescimento da alumina anódica em ligas binárias se dá através da migração de cátions (Al^{3+} cátions de elementos de liga) e ânions (principalmente O^{2-}) [69]. Uma vez que os cátions das principais espécies químicas migram através do filme a taxas diferentes, o óxido formado consiste de uma camada externa composta de óxidos contendo os cátions que migram mais rapidamente, e de uma camada mais interna, contendo tanto cátions mais rápidos como aqueles mais lentos. A parte mais interna do óxido consiste de uma mistura de óxidos dos elementos de liga organizados numa estrutura amorfa [70].

Em determinadas condições de anodização, a incorporação de elementos de liga tem sido relacionada à formação de bolhas de oxigênio através do filme de óxido, particularmente de espécies de metais de transição não-válvula. Por exemplo, a incorporação de cobre na alumina anódica em ligas Al-Cu está estritamente relacionada à formação de bolhas de oxigênio no filme de óxido. [71-74]. Para estas ligas, primeiramente ocorre a formação de regiões enriquecidas destes elementos de

liga, e somente quando se atinge uma determinada concentração eles oxidam e são incorporados no filme anódico [49].

Um estudo [75] sobre a influência dos precipitados θ' em ligas binárias de Al-Cu sobre a morfologia da camada porosa revelou que esta contém trincas e apresenta alargamento dos poros, efeitos estes que foram atribuídos à formação de oxigênio sobre os precipitados orientados paralelamente à interface metal/óxido, como é mostrado na figura 2.12.

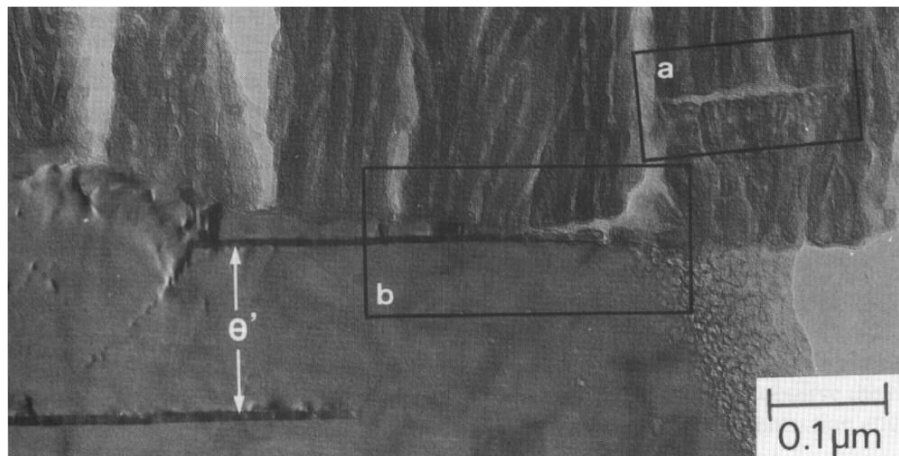


Figura 2.12 – morfologia da alumina anódica e aspectos locais associados com a presença dos precipitados θ' orientados aproximadamente paralelos à interface metal/óxido (a) e (b). [75].

2.4. Resistência à corrosão

Quando superfícies de alumínio são expostas ao ar, à temperatura ambiente, uma camada de óxido protetora extremamente fina (aproximadamente 25 nm de espessura) forma-se imediatamente, devido à alta afinidade do alumínio com o oxigênio. Estas camadas possuem excelentes propriedades em termos de aderência, continuidade e resistência à corrosão. Aceita-se que esta camada é formada de alumina hidratada em diferentes graus ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), dependendo das condições de exposição (especialmente umidade e temperatura) [35].

Apesar da magnitude da corrosão atmosférica do alumínio poder ser geralmente considerada insignificante, com taxas médias menores que $1 \mu\text{m} \cdot \text{ano}^{-1}$ [77], mesmo assim a aparência do metal se deteriora. Em ambientes marinhos e

outros ambientes com alta umidade relativa, a proteção por revestimentos orgânicos contra a corrosão filiforme não é muito eficiente. Então, de um modo geral, e particularmente nestes ambientes, a anodização é considerada o melhor método de prevenção da corrosão filiforme [76].

A corrosão do alumínio acontece na presença de certos agentes poluentes, é localizada e apresenta-se na forma de pites, corrosão intergranular e corrosão sob tensão, sendo que a formação de pites ocorre com muito mais frequência que as demais formas [35]. Peças de alumínio submetidas aos processos de anodização e selagem somente podem sofrer corrosão em pontos de descontinuidade do filme, uma vez que o alumínio presente no mesmo já está oxidado (Al^{3+}), na forma de alumina anidra ou hidratada, como ocorre na natureza. Por esta razão é que a espessura do óxido é de grande importância na proteção à corrosão, pois quanto maior é esta espessura menor é a probabilidade de ocorrência de defeitos que permitem que o substrato metálico entre em contato direto com a atmosfera [76].

Portanto, a presença de descontinuidades e defeitos no óxido implica necessariamente na degradação da resistência à corrosão dos componentes anodizados, bem como os fenômenos que levam à nucleação e à propagação de pites no filme, expondo o metal ao ambiente corrosivo. Diversos estudos tratando da resistência à corrosão do alumínio anodizado e selado em diferentes condições têm sido divulgados na literatura [6, 33, 35, 76-78].

Um estudo comparativo sobre a resistência à corrosão por pites de amostras de alumínio anodizadas em eletrólitos de ácido crômico, ácido sulfúrico e de ácido sulfúrico contendo molibdatos mostrou que aquelas anodizadas em ácido crômico têm o melhor desempenho, enquanto que a utilização do ácido sulfúrico não modificado com molibdatos apresentou os piores resultados [77]. Estas diferenças foram atribuídas principalmente à incorporação de cromo e molibdênio na camada de óxido e à menor porosidade da mesma resultante do processo de anodização crômica.

Em ambientes propícios à ocorrência de corrosão localizada em componentes de alumínio anodizados e selados, o processo formação de pites pode ser descrito em três etapas. O primeiro passo corresponde à adsorção de íons cloreto no filme anódico [79, 80]. Esta adsorção ocorre preferencialmente em sítios específicos do óxido – micro-defeitos, porosidades, inclusões e outros [77]. A incorporação de elementos de liga no óxido, principalmente de Cu e Mg, tem efeito marcante, porque

eles deformam a rede e criam locais onde a adsorção de Cl^- é favorecida [81]. Assim, todos os filmes anódicos formados em ligas 2024 (ricas em cobre) têm estes tipos de defeitos na superfície e corroem mais facilmente que o alumínio puro [77]. A morfologia da camada de óxido resultante da anodização também tem influência neste processo de adsorção, pois contribui para a criação de locais preferenciais para isto. A figura 2.13 mostra as diferenças na morfologia da camada anódica em amostras de alumínio da liga 2024 anodizadas nas mesmas condições, porém em diferentes eletrólitos.

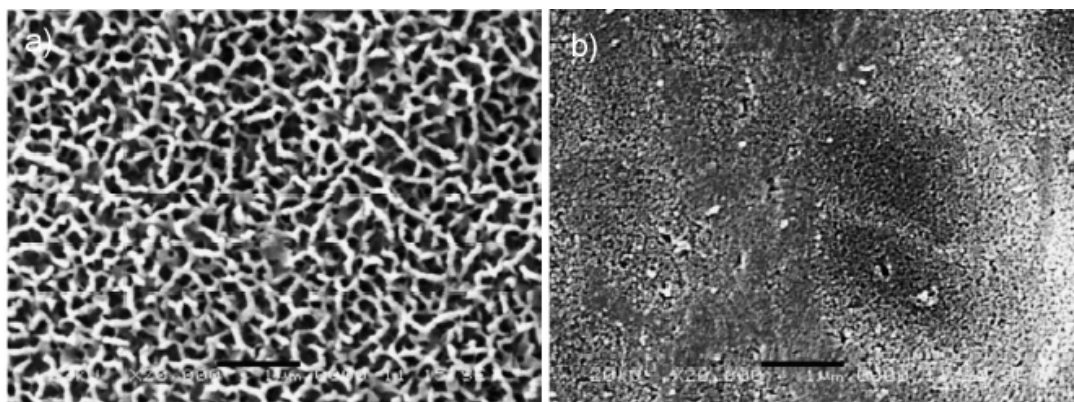


Figura 2.13 – micrografias em vista de topo obtidas por SEM de amostras de alumínio (liga 2024) anodizadas nas mesmas condições de processo. (a) eletrólito contendo ácido sulfúrico; (b) eletrólito contendo ácido crômico [77].

O segundo passo no processo de corrosão é a penetração de íons agressivos na camada anódica [79, 80, 82]. Considera-se que os íons Cl^- são transportados através do filme de óxido por vacâncias de oxigênio. A morfologia do óxido, além de influenciar a adsorção de cloreto, também tem influência na velocidade com que estes íons penetram no filme; assim, camadas mais porosas favorecem a penetração mais rápida destes íons, diminuindo a resistência à corrosão [77].

A última etapa corresponde ao processo corrosivo que ocorre após a penetração do eletrólito no óxido [77]. Uma penetração vertical dentro do filme e do substrato de alumínio ocorre rapidamente, resultando na formação estável do pite. O substrato começa a corroer com a formação de filmes de sais que são compostos basicamente de cloretos e oxicloretos de alumínio. Apesar de não haver uma clara compreensão do tipo de sal que é formado, dois tipos essenciais são citados na literatura: cloreto de alumínio - AlCl_3 - e oxiclreto de alumínio - $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ e $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ [77, 79].

A figura 2.14 mostra a morfologia dos pites formados em amostras de alumínio da liga 2024 anodizada em diferentes eletrólitos [77].

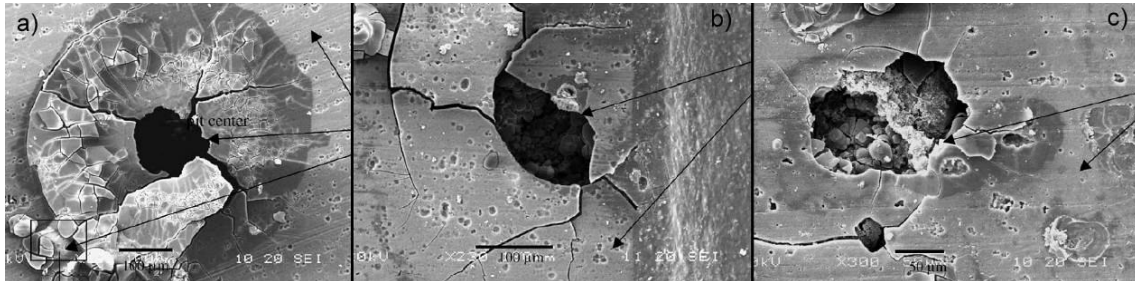


Figura 2.14 – morfologia de pites formados em amostras de alumínio anodizado (liga 2024). (a) eletrólito contendo ácido sulfúrico; (b) eletrólito contendo ácido sulfúrico e molibdatos; (c) eletrólito contendo ácido crômico [77].

2.5. Fadiga

Sabe-se que a presença de filmes anódicos em componentes de alumínio anodizados pode afetar negativamente sua vida em fadiga [2, 4-6, 8], bem como o comportamento em corrosão-fadiga de tais componentes [83]. Dentre os eletrólitos mais utilizados industrialmente para anodização do alumínio, aqueles que utilizam ácido sulfúrico são os que causam maior diminuição da vida em fadiga [4-6].

Uma vez que os filmes anódicos sobre alumínio são duros e frágeis, eles podem trincar-se prontamente quando deformados; além disso, como eles são extremamente aderentes ao substrato, as trincas que se iniciam no óxido agem como concentradores de tensão e podem, portanto, causar falhas em fadiga no metal [2, 4, 5, 8].

Processos de fadiga se dão em dois estágios básicos, que são a nucleação da trinca e o crescimento da mesma. A anodização contribui essencialmente para a nucleação da trinca, e a extensão desta contribuição depende do tipo de anodização empregada, da espessura da camada de óxido, do material do substrato e do seu pré-tratamento, e da presença de tensões residuais no óxido após a selagem [2,8].

Estudos recentes sobre a anodização em eletrólitos a base de ácido sulfúrico modificados com ácido bórico e borato de sódio [6] mostraram que a vida em fadiga dos componentes anodizados neste eletrólito é apenas ligeiramente menor (em

torno de 2%) que a vida dos componentes anodizados em eletrólitos contendo ácido crômico.

Weidmann e Cree [2, 4] afirmam que, além de contribuir no estágio de nucleação da trinca, a presença de filmes anódicos pode aumentar a taxa de propagação de trincas previamente existentes em até 35%. Estes autores admitem também que este aumento na taxa de propagação da trinca é causado pela grande distribuição de trincas no filme de óxido, que contribuem para o rápido crescimento das trincas de fadiga [2].

2.6. Tensões no óxido decorrentes do processo de anodização

Em geral, o crescimento de filmes anódicos é acompanhado pelo desenvolvimento de tensões mecânicas no filme de óxido [84]. Portanto, a espessura máxima até a qual o óxido pode crescer sem formação de trincas ou destacamento do substrato metálico depende da sua habilidade em relaxar estas tensões decorrentes do seu crescimento [85, 86].

Estudos versando sobre a geração de tensões durante o crescimento de filmes anódicos têm demonstrado que em geral estas tensões têm duas origens distintas, que são as tensões geradas por variações volumétricas durante o processo (*volume-generated stress*) e as tensões de origem eletrostrictiva. As tensões eletrostrictivas, para o caso do tungstênio anodizado em solução ácida, correspondem a menos de 10% das tensões totais [86], indicando que as tensões geradas por variações volumétricas são preponderantes. A origem destas tensões eletrostrictivas decorre do efeito piezoelétrico. O campo elétrico aplicado durante o processo de anodização exerce uma força perpendicular ao plano do óxido em crescimento, que tem características dielétricas. A tensão normal é dada por [87]:

$$\sigma = \frac{\epsilon}{8\pi} \frac{V^2}{d_{MO}^2} \quad (1)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do material, V é a queda de potencial através do dielétrico (óxido) e d_{MO} é a sua espessura.

A medida em que o óxido cresce e é comprimido, ele tende a expandir-se no plano do substrato, sendo constrangido por este e desenvolvendo uma tensão lateral. Estas tensões volumétricas podem ser expressas por [86]:

$$\sigma = \frac{\nu_{MO}}{1 - \nu_{MO}} \left(\frac{\varepsilon V^2}{8\pi d_{MO}^2} \right) \quad (2)$$

onde ν é o coeficiente de Poisson para o óxido.

Outra fonte geradora de tensões freqüentemente citada é o coeficiente Pilling-Bedworth, definido como sendo a razão entre o volume de óxido formado pelo volume de metal oxidado. Para coeficientes Pilling-Bedworth menores que 1 as tensões presentes no óxido são trativas, enquanto que para valores maiores que 1 estas tensões são compressivas. Os números de transporte dos íons no óxido controlam quanto do volume de óxido é formado na interface metal/óxido, sendo este volume responsável pelo surgimento das tensões. Devido ao fato da interface óxido/eletrólito não sofrer nenhum tipo de constrição, as tensões perpendiculares geradas nesta interface são nulas [87].

As tensões geradas no óxido podem ser trativas ou compressivas, dependendo das condições de processo nas quais o filme é formado. Estudos [88-90] têm demonstrado que a composição do eletrólito, o pH e a densidade de corrente, entre outros fatores, têm influência sobre as tensões geradas no processo de anodização.

2.7. Técnicas experimentais

2.7.1. Microscopia eletrônica de transmissão e varredura

A microscopia eletrônica de transmissão é uma poderosa ferramenta para caracterização e microanálise, devido às grandes magnificações que podem ser obtidas e à alta resolução, atualmente em torno de 0,2 nm [91]. Outras vantagens inerentes a esta técnica são as possibilidades de observar o que está “dentro” da amostra, e não apenas sua superfície (uma vez que os elétrons que formam a imagem atravessam a amostra e interagem com seu volume) e de identificar detalhes da microestrutura pela técnica de difração de elétrons. A grande desvantagem deste método consiste na preparação de amostras, que sempre é complexa, demorada e dispendiosa.

Diversos trabalhos [43, 46, 47, 51, 92-97] sobre a caracterização da alumina anódica têm sido publicados, inclusive sobre a observação dos filmes de óxido com o uso da técnica de microscopia de alta resolução [13] e sobre o uso de técnicas de ultramicrotomia para obtenção de vistas em seção transversal [98], ao invés da rota convencional de preparação destas amostras (colagem, afinamento mecânico e bombardeamento por íons de argônio).

O uso da microscopia eletrônica de varredura é amplamente difundido, principalmente pela facilidade de preparação de amostras, alta resolução (em torno de 3,0 nm) e grande profundidade de foco, aproximadamente 300 vezes maior que a do microscópio ótico [91]. Isto permite o estudo detalhado da topografia das amostras, pois, aliado a esta grande profundidade de foco, está o fato de os elétrons secundários que formam a imagem serem provenientes das camadas superficiais da amostra, ao contrário do microscópio eletrônico de transmissão.

2.7.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido usada extensivamente para a caracterização de amostras de alumínio anodizadas e seladas, bem como para estudos de mecanismos de formação da alumina porosa e da camada selada em diferentes condições [12, 14, 31, 46, 99-116]. Pelo uso desta

técnica e do modelamento adequado de circuitos elétricos equivalentes é possível a obtenção dos valores da capacitância e da resistividade da alumina anódica, relacionando-as com a resistência à corrosão e estrutura morfológica da mesma.

O uso desta técnica tem sido proposto também como teste de resistência à corrosão e controle de qualidade para ligas de alumínio anodizadas, em substituição ou complementação aos testes de névoa salina correntemente utilizados na indústria para este fim [66]. Além disso, freqüentemente os resultados obtidos em ensaios de névoa salina não são acurados o suficiente para diferenciar níveis de qualidade na selagem ou para caracterizar as propriedades das camadas barreira e porosa que constituem a estrutura da alumina porosa [22]. A impedância eletroquímica apresenta duas características que a tornam interessante no estudo de filmes diversos (revestimentos orgânicos, camadas de conversão, camadas anódicas) [114]:

- o uso de sinais de entrada de baixa intensidade, que não alteram as propriedades que estão sendo medidas;

- a possibilidade de obter simultaneamente numa mesma medida informações tanto da resistência elétrica da camada porosa como da capacitância da camada barreira, considerando-se um filme de dupla camada.

A interpretação dos dados obtidos em ensaios de impedância eletroquímica é geralmente feita em termos de macro circuitos elétricos equivalentes [102]. Diferentes circuitos têm sido propostos para o modelamento dos filmes anódicos (tanto selados como não selados) formados sobre o alumínio e suas ligas, alguns dos quais são mostrados na figura 2.15 [99]. Estes circuitos são propostos a partir dos dados obtidos nas medidas experimentais (diagramas de impedância) e do modelo esperado.

Na figura 2.15, R_{sol} é a resistência da solução, R_{pw} a resistência das paredes dos poros do filme, C_{pw} a capacitância em paralelo com R_{pw} , R_e é a resistência do eletrólito que preenche os poros (em paralelo com as paredes dos poros) e R_b e C_b são a resistência e a capacitância da camada barreira. O modelo mostrado na figura 2.15(b) refere-se a um filme parcialmente selado. Assim, R_{1-1} , C_{1-1} , representam a resistência e a capacitância da camada selada, enquanto que R_{1-2} e C_{1-2} referem-se aos parâmetros dos poros não selados.

Na figura 2.15(c), ao contrário das demais (a, b e d), θ representa a fração de área total que é ocupada pelos poros. Assim, R_b/θ é a resistência específica da camada barreira em contato com a fração de área θ dos poros. O termo $(1-\theta)$ é a área da seção transversal das paredes dos poros. Nos demais modelos, não se faz tal distinção, e as resistências e capacitâncias são consideradas para a camada porosa como um todo.

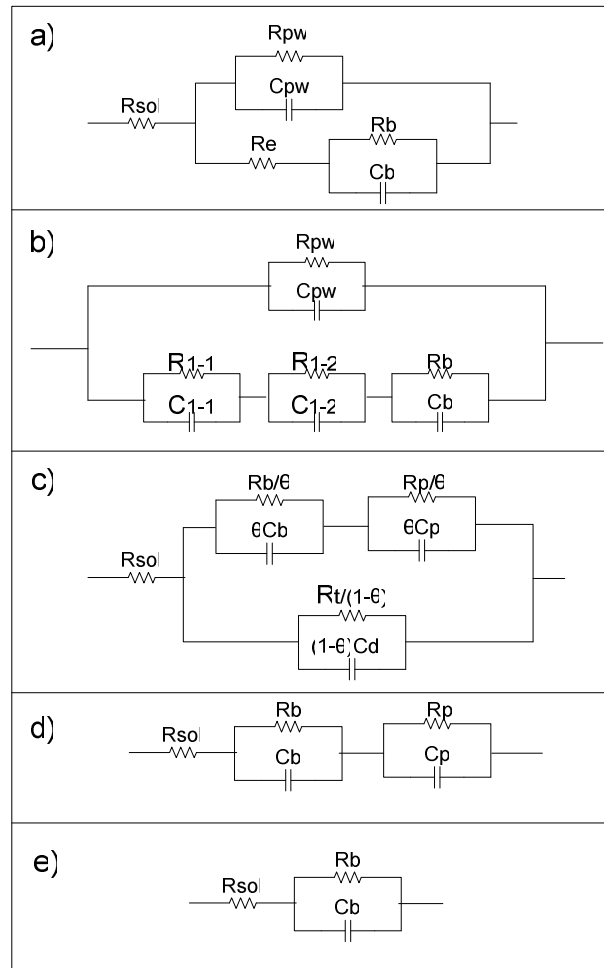


Figura 2.15 - exemplos de circuitos propostos para o modelamento de filmes anódicos formados em alumínio (adaptado de [99]).

No modelo mostrado na figura 2.15(a), R_{sol} é a resistência do eletrólito e, para soluções de NaCl, tem um valor aproximado de $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Como a capacitância (C_w) e a resistência (R_w) das paredes dos poros são extremamente baixas e altas, respectivamente, não permitindo o fluxo de corrente, elas podem ser omitidas, e o circuito da figura pode ser simplificado para aquele mostrado na figura 2.15(d).

Desse modo, os parâmetros associados à camada barreira são descritos por C_b e R_b , enquanto que os parâmetros associados à camada porosa são descritos por C_p e R_p . Entretanto, devido à variação da composição e da estrutura ao longo do filme e da presença de heterogeneidades na sua estrutura, a impedância equivalente da camada pode ser expressa por um elemento capacitivo com atraso de fase em paralelo a uma resistência, que é o CPE (constant phase element), sendo que $CPE=1/C(j\omega)^\alpha$. Assim, os parâmetros $\alpha_{(C_b)}$ e $\alpha_{(C_p)}$ afetam as capacitâncias C_b e C_p , respectivamente, para considerar seu comportamento capacitivo não-ideal. O parâmetro α é o fator de dispersão de frequência e varia de 0 a 1. Somente quando este fator é igual a unidade, C_p e C_b podem ser considerados como capacitâncias reais.

Através do modelamento adequado do sistema sob investigação, pode-se determinar estes valores de resistência e capacitância e assim obter-se informações eletroquímicas e morfológicas dos filmes em estudo. A resistência global do filme (resistência das camadas porosa mais barreira) pode ser relacionada diretamente à resistência à corrosão do filme num determinado meio [101].

2.7.4. Análise de Imagens

A análise de imagens é um recurso computacional que possibilita, a partir de uma imagem digital (ou digitalizada), a medição de diversos parâmetros morfológicos, tais como áreas, perímetros, comprimentos, ângulos, números de partículas, etc. As medidas se baseiam no número de *pixels* que formam a imagem. Assim, conhecendo-se a resolução da imagem – dada em pixels/centímetro, por exemplo – e o tamanho real de uma micrografia, é possível estabelecer uma escala de medida e deste modo se obter valores reais para os parâmetros de interesse. Antes da análise propriamente dita, as imagens devem ser processadas a fim de se otimizar o contraste entre as regiões de interesse e o fundo, pois os *softwares* que realizam este tipo de medida trabalham apenas com imagens binarizadas, isto é, com atributos de cor zero ou um (preto ou branco, ou branco e preto, dependendo do programa). Pela elevação do contraste da imagem até um determinado valor, podem-se separar adequadamente, através de uma operação de *threshold*, as regiões nas quais serão feitas as medidas.

A figura 2.16 exemplifica os principais passos para a análise de imagens, mostrando a imagem original obtida no microscópio eletrônico de varredura, após o processamento e após a operação de *threshold* (neste caso, para medição da espessura da camada de óxido).

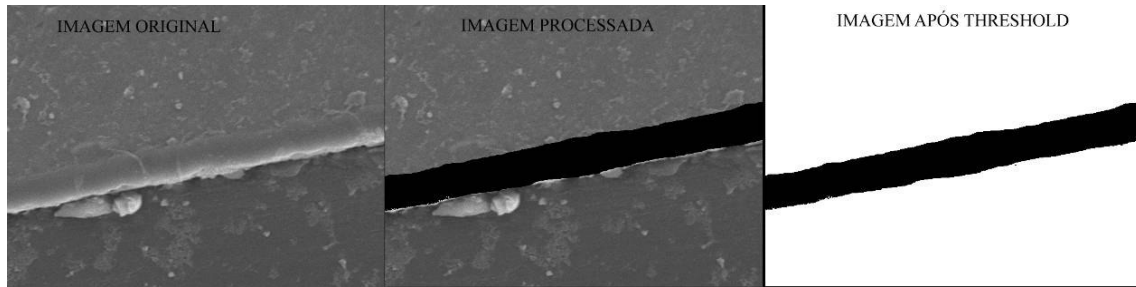


Figura 2.16 – passos para a análise de imagens.

Neste trabalho, a técnica de análise de imagens é utilizada para a medição das espessuras das camadas de óxido e, também, para determinação do “índice de rugosidade (I_r)” da interface metal/óxido. Como será discutido mais adiante na análise dos resultados, esta interface não é totalmente plana, e sua rugosidade varia de acordo com determinados parâmetros do processo de anodização. Este índice foi definido neste trabalho como sendo a razão entre o perímetro da interface totalmente plana e o perímetro da interface rugosa, sendo, portanto, menor ou igual a 1. A partir da imagem em seção transversal da interface metal/óxido, e pela aplicação de filtro “*find edges*”, determina-se o perímetro desta interface e seu respectivo I_r . A espessura média da camada de óxido é determinada pela área da superfície do óxido dividida pelo comprimento da imagem. A figura 2.17 mostra esquematicamente o procedimento computacional para a obtenção do I_r .

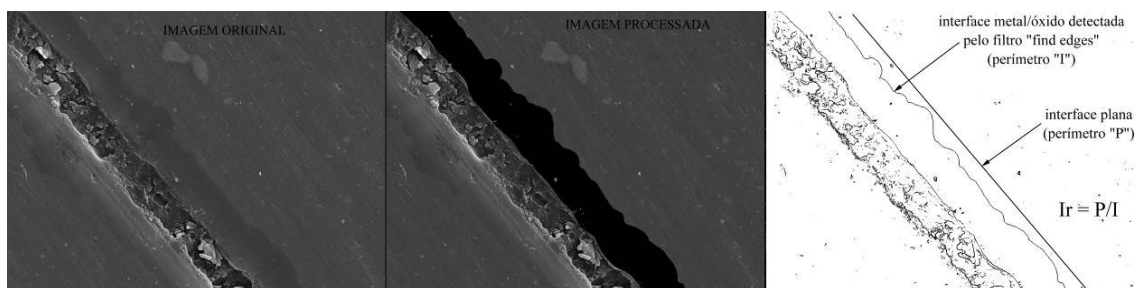


Figura 2.17 – determinação do I_r .

3. Experimental

3.1. Materiais

As amostras para anodização foram todas preparadas a partir de chapas de alumínio das ligas AA2024 T3, AA7075 T6 e AA1200 H14, com espessuras de 1,2, 1,5 e 1,0 mm respectivamente. As composições químicas nominais de cada uma das ligas são dadas na tabela 3.1 (as principais impurezas presentes em ligas de alumínio são o ferro e o silício). A condição T3 refere-se a um tratamento de solubilização/precipitação seguido de trabalho a frio, a condição T6 é um tratamento de solubilização/precipitação seguido de envelhecimento artificial, e a condição H14 significa que o material foi apenas encruado, sem tratamento térmico.

Tabela 3.1 – composições químicas nominais das ligas utilizadas

Liga	Composições químicas nominais (% em peso)
AA 2024 T3	3,8 – 4,9% Cu; 0,3 – 0,9% Mn; 1,2 – 1,8% Mg; restante Al.
AA 7075 T6	5,1 – 6,1% Zn; 2,1 – 2,9% Mg; 1,1 – 2,0% Cu; 0,18 – 0,28% Cr; restante Al.
AA 1200 H14	99,5% Al mínimo

A tabela 3.2 mostra as composições químicas reais das ligas utilizadas neste trabalho, medidas por espectrometria de emissão ótica em uma empresa local, em equipamento devidamente calibrado para medições em ligas de alumínio.

Tabela 3.2 – composições químicas reais das ligas utilizadas

Liga	Composições químicas reais (% em peso)
AA 2024 T3	5,36% Cu; 0,68% Mn; 1,85% Mg; 0,17% Zn; 0,17% Fe; Outras impurezas (Ni, Cr, Si, Ti): 0,06%. 91,71% Al
AA 7075 T6	5,77 % Zn; 2,52% Mg; 1,68% Cu; 0,14% Cr; 0,24% Fe; Outras impurezas (Si, Ti): 0,10%; 89,55% Al
AA 1200 H14	0,42% Si; 0,70% Fe; 0,14% Cu; Outras impurezas (Mn, Mg, Zn, Ni, Cr, Pb, Ti): 0,05%; 98,69% Al

Algumas amostras da liga 2024 T3 foram submetidas a dois tratamentos térmicos distintos, realizados em laboratório, a saber: (1) tratamento de ressolubilização e resfriamento rápido em água, e (2) tratamento de recozimento. No tratamento (1), as amostras foram solubilizadas a 493° durante uma hora e resfriadas rapidamente em água à temperatura ambiente, seguido por um processo de envelhecimento natural por pelo menos 24 horas antes de sua preparação para a anodização. No tratamento (2), as amostras foram recozidas a 350°C durante uma hora, com subsequente resfriamento lento ao forno.

3.2. Anodização

Para a anodização, corpos de prova com dimensões de 50 x 10 mm² foram cortados das respectivas chapas, e então lixados até granulometria 4000 e polidos com pasta de diamante 1µm. Nenhum tipo de tratamento químico de limpeza ou desengraxe foi feito nesta etapa de preparação.

As anodizações foram realizadas em eletrólitos compostos de ácido sulfúrico a diferentes concentrações volumétricas (4%, 8% e 15%), durante diferentes tempos (25, 45, 65 e 85 minutos) à temperatura ambiente. Durante todos os ensaios, foi aplicada uma densidade de corrente constante de 15 mA/cm². A fonte utilizada foi projetada e construída no Instituto de Física da UFRGS, com tensão de saída de até 20V.

Todos os eletrólitos foram preparados a partir de soluções de ácido sulfúrico concentrado e água destilada e deionizada. Os contra eletrodos utilizados foram grades de uma liga chumbo-antimônio (1,7% Sb).

3.3. Selagem

Após a anodização, algumas amostras foram submetidas ao processo de selagem, o qual foi feito em água destilada e deionizada fervente, durante 30 e 60 minutos. Após a selagem, as amostras foram retiradas rapidamente do meio contendo a água fervente e lavadas com água destilada e deionizada, sendo submetidas, portanto, a uma taxa de resfriamento elevada. Por isso, algumas amostras foram submetidas a um resfriamento mais lento, sendo mantidas imersas

no meio de selagem até que todo o sistema se resfriasse. As amostras que foram seladas são identificadas na apresentação dos resultados.

3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas em amostras da liga 2024, tanto na condição T3 (como recebida) como naquelas tratadas termicamente (ressolubilizadas e recozidas). Foram analisadas amostras das três condições, anodizadas em eletrólito com concentração volumétrica de 15% em diferentes tempos de processo. Amostras seladas também foram analisadas ao TEM.

Como se estava interessado na caracterização da morfologia do óxido e da interface metal/óxido, todas as micrografias obtidas no TEM foram em vistas de seção transversal (*cross-sections*). Para a preparação destas *cross-sections*, primeiramente as amostras foram cortadas em corpos de prova menores, de aproximadamente 4 x 2 mm². Após o corte, eles foram rebarbados utilizando-se uma lixa granulometria 800, com o auxílio de uma pinça adequada. Depois de rebarbados e limpos em acetona e isopropanol, dois destes pequenos corpos de prova foram colados face a face, utilizando-se uma mistura resina+catalisador, de cura a quente, específica para este fim (cola Gatan). Este “sanduíche” foi então colocado numa pequena morsa de teflon e levado ao forno para cura da cola, a 100°C durante duas horas.

A fim de se conseguir a transparência necessária para observação ao TEM, os “sanduíches” sofreram um processo de afinamento, dividido em duas etapas: afinamento mecânico e afinamento por bombardeamento de íons de argônio (*ion-milling*). O afinamento mecânico foi feito com a utilização de um *grinder* (dispositivo que permite o desbaste gradual e controlado do corpo de prova) e de lixas de várias granulometrias, sendo polidos no final com pasta de diamante dos dois lados do corpo de prova. O afinamento mecânico foi feito até uma espessura de aproximadamente 30 µm. Após este passo, foi colado um anel de níquel de 3 mm de diâmetro numa das superfícies da amostras, o qual atua como suporte mecânico da mesma.

A etapa seguinte foi a de desbaste iônico, na qual as amostras foram deixadas até que se obtivesse a transparência necessária. O processo de *ion-milling*

foi monitorado de tempos em tempos com o auxílio de um microscópio ótico; assim, pôde-se determinar quando a amostra estava pronta para ser levada ao TEM.

Neste caso, os parâmetros utilizados foram: tensão de aceleração do feixe de íons, 5 KeV; rotação do porta-amostra, 4 rpm; e ângulo de incidência do feixe, 4°. O tempo de processo variou em função da espessura prévia das amostras, decorrente do afinamento mecânico.

O microscópio utilizado foi um Phillips, com tensão de aceleração de 300 kV. Todos os resultados de TEM foram obtidos no Laboratório de Microcaracterização da Universidade Erlangen-Nürnberg, em Erlange, Alemanha (Lehrstuhl für Mikrocharakterisierung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg).

3.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As análises ao microscópio eletrônico de varredura foram feitas tanto em vistas de topo (caracterização da superfície do óxido após o processo de anodização) como em vistas de seção transversal, para quatro ligas (2024 T3, 2024 recozida, 7075, 1200) anodizadas em três concentrações de eletrólito e quatro tempos distintos. Diversas amostras seladas também foram analisadas ao SEM, também em vistas de seção transversal e de topo.

Para a obtenção das micrografias em vista de topo, os corpos de prova foram simplesmente cortados a partir das amostras anodizadas e então metalizados com ouro antes de serem levados ao microscópio. Nenhum lixamento ou polimento foi feito neste caso. Para as micrografias em seção transversal, as amostras foram preparadas segundo um procedimento semelhante àquele utilizado para o TEM, com a diferença que as amostras não foram afinadas. Dois pedaços da mesma amostra a ser analisada foram colados face a face, de modo a garantir a perpendicularidade do plano do óxido em relação à direção de observação. Deste modo, foi possível realizar-se medições de espessura da camada de óxido a partir das imagens obtidas ao SEM. Após a colagem, os corpos de prova foram embutidos a frio em resina acrílica, lixados, polidos e metalizados, sendo então levados ao SEM. O microscópio utilizado foi um JEOL JEM 5800, com tensão de aceleração máxima de 30 kV.

3.6. Análise de imagens

A técnica de análise de imagens foi utilizada para medição da espessura dos óxidos e para determinação do índice de rugosidade da interface metal/óxido e da interface óxido/eletrólito. As imagens processadas e analisadas foram todas obtidas em vistas de seção transversal, e foram feitas medidas para um conjunto de amostras similar ao descrito no item anterior (SEM).

3.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os ensaios de impedância foram realizados em soluções aquosas de K_2SO_4 3,5% em peso (0,2M), numa faixa de frequências de 100kHz até 1mHz, com amplitude de 15mV e aquisição de três pontos por década. Todos os ensaios foram realizados no potencial de circuito aberto, os quais foram medidos imediatamente antes dos testes de impedância. O tempo necessário até a estabilização do potencial de circuito aberto variou de 50 a 90 minutos. O sistema foi desaerado com borbulhamento de N_2 durante uma hora antes das medidas. Um sistema de impedância fornecido pela empresa Autolab (modelo PGSTAT30) foi utilizado para controle, medição e aquisição dos dados durante a realização dos ensaios. Os resultados foram analisados e simulados através de um módulo do software "*Frequency Response Analyser*", o qual é fornecido juntamente com o sistema citado anteriormente, e que utiliza o algoritmo de Boukamp para o ajuste dos circuitos elétricos equivalentes. Durante os ensaios, a temperatura foi controlada através do uso de um termostato, que promovia a circulação de água numa cuba dentro da qual a célula eletroquímica estava. A temperatura dos ensaios foi mantida em 25 ± 1 °C.

4. Resultados e discussão

4.1. Transientes de potencial

As figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 mostram os transientes de potencial obtidos durante anodizações galvanostáticas (15 mA/cm^2) durante 60 minutos, em diferentes concentrações de eletrólito, para cada uma das ligas em estudo. Os potenciais foram medidos na saída da fonte de corrente, isto é, entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo (grade de chumbo). Em todos os casos, observa-se que para concentrações de 4% o potencial mantém-se estável e constante, em valores próximos a 14V. Para as concentrações de 8%, há também uma queda de potencial nos momentos iniciais do processo, mas o mesmo tende a se estabilizar após aproximadamente 20 minutos em valores entre 12 e 13V. Já para a concentração de 15%, o valor de potencial observado parece cair indefinidamente até o final do processo, com valores abaixo de 10 V (ver figuras 4.5, 4.6 e 4.7). A diferença de valores de potencial para diferentes concentrações de H_2SO_4 para uma mesma liga se deve às diferentes agressividades de cada solução. Logo, para maiores concentrações a velocidade de dissolução química é maior e a espessura do óxido é menor. Sendo o processo controlado pela queda ôhmica no óxido, maiores concentrações de ácido sulfúrico levarão a um menor potencial medido durante o processo. Observa-se ainda que os valores de potencial estacionários (ou após 60 minutos de processo, no caso da concentração de 15%) apresentam diferentes relações lineares com a concentração de H_2SO_4 (figura 4.8), cuja inclinação depende basicamente da composição química do material, e não de seu tratamento térmico, visto que a liga 2024 nas condições T3 e recozida apresentaram valores semelhantes. Quanto maior a concentração de elementos de liga, mais rapidamente cai o potencial estacionário da célula com o aumento da concentração de ácido no eletrólito. Conclui-se que quanto maior a quantidade de elementos de liga, menos resistente eletricamente é a camada de óxido, indicando que elementos de liga como o cobre e o zinco aumentam a velocidade de dissolução do óxido durante a sua formação.

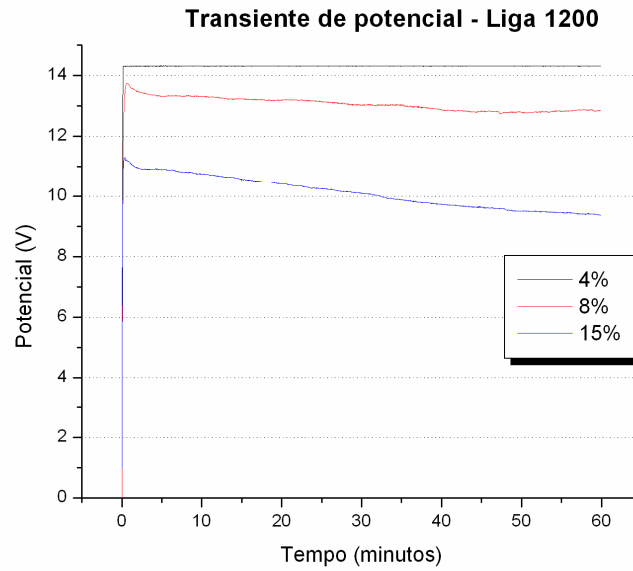


Figura 4.1 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Liga 1200.

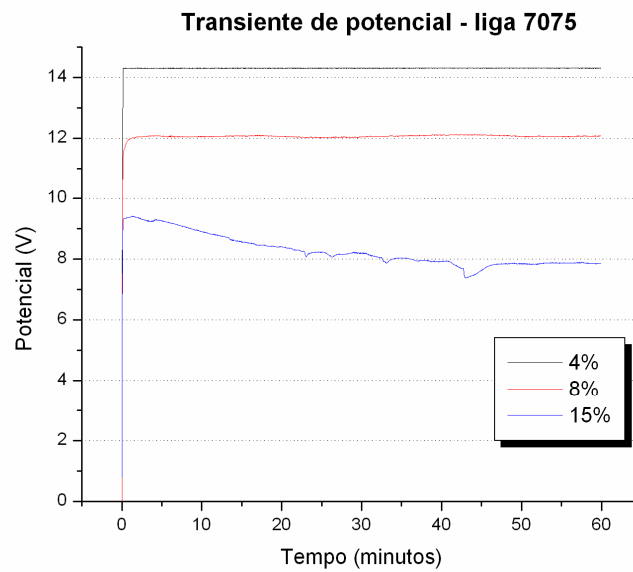


Figura 4.2 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Liga 7075.

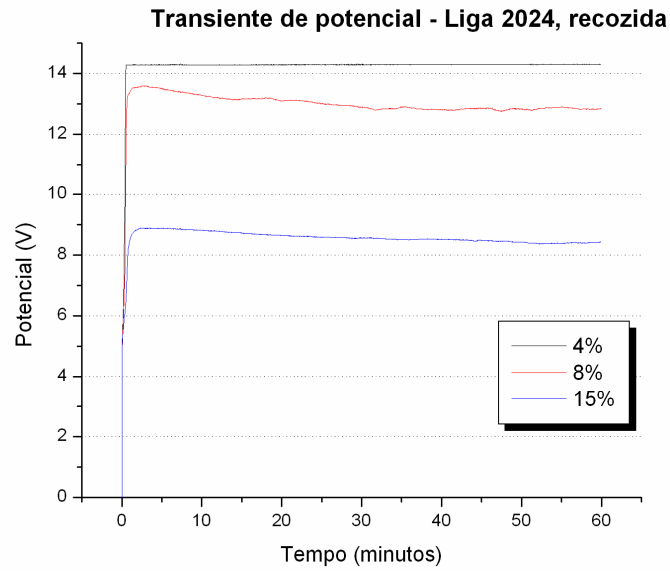


Figura 4.3 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Liga 2024, condição recozida.

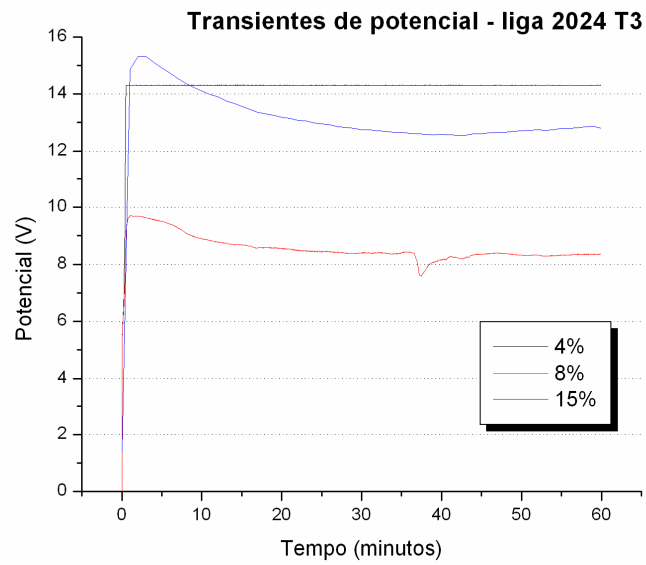


Figura 4.4 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Liga 2024 T3.

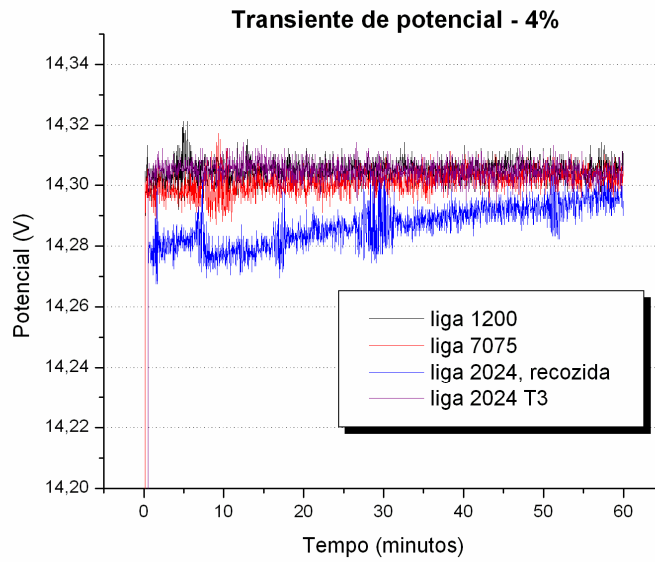


Figura 4.5 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Concentração 4%.

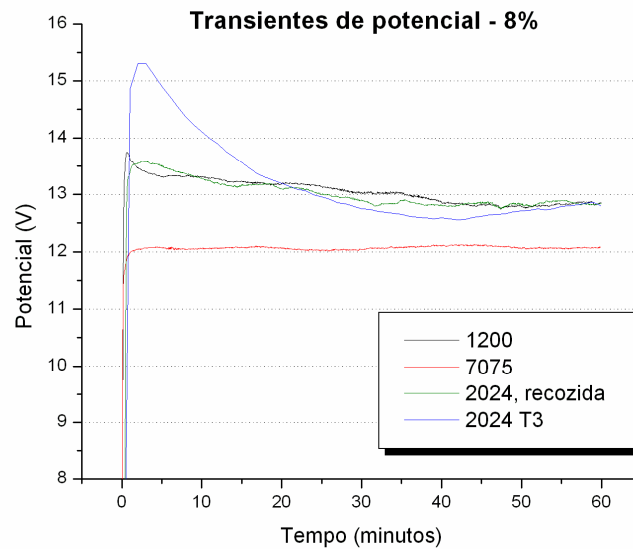


Figura 4.6 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Concentração 8%.

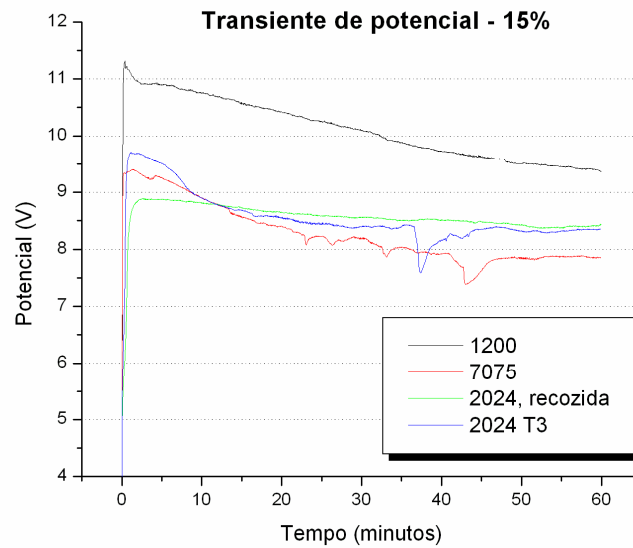


Figura 4.7 – transiente de potencial para anodização galvanostática a $15\text{mA}/\text{cm}^2$ durante 60 minutos. Concentração 15%.

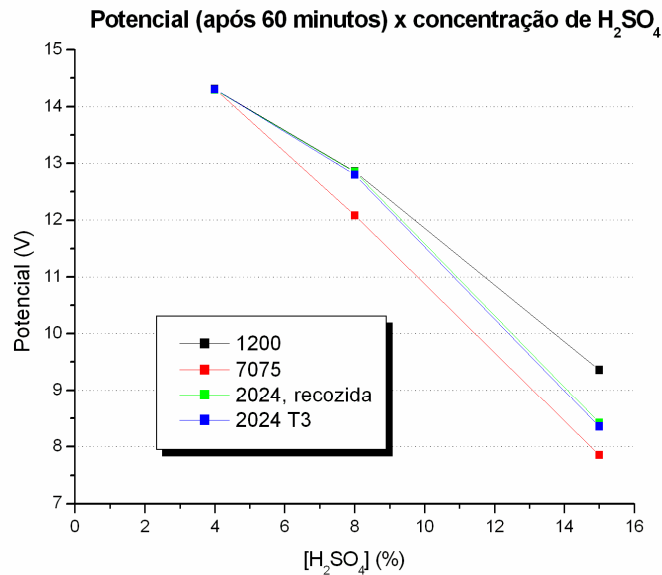


Figura 4.8 – potenciais estacionários em função da concentração de H_2SO_4 .

Como pode ser observado nos gráficos de transiente de potencial, para algumas condições de processo existe um pico de tensão nos momentos iniciais do processo de anodização. Dell'oca e Fleming [116], já em 1976, observaram a

ocorrência deste pico inicial na anodização de alumínio e suas ligas, o qual é mais pronunciado para maiores densidades de corrente aplicada. Conforme estes autores, o processo de formação inicial da camada porosa se dá em valores aproximadamente 70% do valor da tensão de processo em estado estacionário.

Analisando-se os resultados obtidos para a concentração de 4%, observa-se que todo o processo de anodização se dá em estado estacionário, uma vez que o potencial manteve-se constante ao longo do tempo. Como a densidade de corrente aplicada foi também constante, espera-se que a espessura total do filme aumente com o aumento do tempo de processo, fato que é confirmado mais adiante (ver resultados de análises de imagem). Para a concentração de 8%, a tensão cai até atingir um valor aproximadamente constante e para a concentração de 15% ela diminui indefinidamente, de acordo com as medidas realizadas. Quando a concentração de ácido sulfúrico no eletrólito aumenta, o tempo para atingir o estado estacionário é maior (8%) ou ele nem mesmo chega a acontecer, como é o caso da concentração de 15%.

Conclui-se que para maiores concentrações de ácido sulfúrico ocorre uma crescente degradação da camada de óxido com o tempo de anodização e que esta degradação é mais pronunciada para as ligas com maior teor de elementos de liga. Pode-se admitir que o processo de anodização galvanostática é controlado pela queda ôhmica através da camada barreira, que apresenta maior resistência elétrica do que a camada porosa. Logo, pode-se concluir que a liga 7075 (contendo Zn) é atacada para a concentração de 8%, e que tanto as ligas 7075 e 2024 (rica em Cu) têm a camada atacada para a concentração de 15%. Isto provavelmente se dá pelo enriquecimento do óxido nestes elementos de liga, facilitando sua dissolução química. Além disso, como é mostrado mais adiante (análises de imagem), a espessura da camada porosa sofre grande influência da concentração de eletrólito, chegando a diminuir com o aumento do tempo de processo para concentrações de 15%. Isto indica que a taxa de dissolução do filme realmente sofre influência da concentração de ácido sulfúrico.

Antes do pico de tensão ser atingido, a espessura da camada barreira varia linearmente com o valor de tensão, que por sua vez varia linearmente com o tempo de processo. No caso da anodização de alumínio puro (99,99%) em ácido fosfórico, a espessura da camada barreira logo antes do início da formação da camada porosa é de 600, 1050, 1150 e 1275 Å para densidades de corrente de 2, 5, 10 e 15

mA/cm^2 , respectivamente [116]. Ainda de acordo com o mesmo trabalho, verifica-se que a taxa de crescimento da camada porosa é significativamente maior durante o processo em estado estacionário.

O primeiro estágio da curva de potencial corresponde também a uma dissolução dos íons Al^{+3} linearmente com o aumento da tensão, resultante de dois processos: dissolução assistida pelo campo elétrico e pela ejeção destes íons da superfície do filme após migração através do mesmo. Estes íons que são ejetados não interagem com o oxigênio e não são utilizados para o crescimento do filme, sendo dissolvidos no eletrólito. Na região do pico de tensão, a taxa de dissolução dos íons Al^{+3} cai, assim como a taxa de crescimento do filme. Isto é atribuído ao fato da anodização na direção normal ao filme se dar em velocidades mais baixas, devido à anodização de pequenas regiões no filme que não foram completamente oxidadas. Este processo se dá em direções paralelas à superfície do substrato metálico [117]. A presença de regiões contendo alumínio não oxidado na camada anódica foi confirmada pela literatura [118]. Portanto, o potencial é função da taxa de dissolução de íons Al^{+3} , e esta diminui porque estes íons são consumidos na anodização de regiões não previamente oxidadas. Quando se atinge o estado estacionário, a taxa de dissolução assistida pelo campo elétrico permanece constante e, se a taxa de reação dos íons Al^{+3} com os íons O^{-2} for maior que esta, a espessura do filme deve crescer com o tempo total de processo. De acordo com a literatura [117], a taxa de dissolução de íons Al^{+3} é resultante de três processos: (1) dissolução assistida pelo campo elétrico da camada barreira, (2) migração iônica através das camadas barreira/porosa e ejeção dos íons no eletrólito, e (3) dissolução química da camada mais externa do óxido que está em contato com o eletrólito de anodização [117].

Neste caso, os efeitos de dissolução assistida por campo elétrico dos íons Al^{+3} são mais pronunciados, contribuindo para a queda de potencial observada ao longo do processo, bem como os efeitos da dissolução química da camada porosa, a qual é razoável supor que aumente com o aumento da concentração de ácido sulfúrico no eletrólito de anodização.

4.2. Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas na liga 2024, em três condições distintas (T3, recozida e ressolubilizada, como descrito anteriormente). Foram obtidas micrografias para caracterização da liga nas diferentes condições de tratamento térmico, da morfologia do óxido e da interface meta/óxido. Além disso, foram também analisadas algumas amostras seladas em água fervente após a anodização. Os resultados de EDS feitos no TEM também são apresentados neste item.

4.2.1. Caracterização da liga

A seguir são apresentados os resultados referentes à caracterização da liga (substrato) em cada uma das condições, e da caracterização dos óxidos obtidos com eletrólito com concentração de 15% de H_2SO_4 (vol), em diferentes tempos, bem como da interface metal/óxido.

De acordo com a literatura, diversos tipos de diferentes precipitados complexos podem estar presentes na liga AA2024, dependendo do seu processamento termomecânico. Os principais precipitados presentes nos produtos trabalhados mecanicamente são $(\text{Fe,Mn})_3\text{SiAl}_{12}$, Mg_2Si , CuMgAl_2 , Cu_2FeAl_7 , e $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{Al}_{20}$ [120].

As análises por EDS realizadas sobre os precipitados revelaram que os precipitados finos (até 200 nm, aproximadamente) são compostos por Al, Cu e Mn, enquanto que os precipitados grosseiros consistem de Al, Cu e Mg. Ferro foi detectado nas colônias de precipitados e silício não foi detectado em nenhuma das análises feitas. As figuras 4.9, 4.10 e 4.11 mostram os espectros de EDS para três tipos diferentes de precipitados. A partir destas observações, é possível concluir que todo o magnésio presente na liga forma precipitados maiores, enquanto que os precipitados finos provavelmente correspondem à fórmula AlCu_3Mn_2 . A identificação destes precipitados foi feita com o auxílio de medições realizadas em um padrão de difração dos mesmos, conforme pode ser visto na figura 4.12. O parâmetro de rede medido foi de 6,87 Å, para um valor tabelado de 6,904. Infelizmente, não foi possível a obtenção de um padrão de difração adequado para a determinação dos tipos de

precipitados grosseiros presentes na liga. O fator de câmara (*camera length*) do microscópio utilizado foi determinado a partir de padrões de difração do alumínio, os quais foram obtidos em regiões nas quais os precipitados não interferissem neste processo. Precipitados grosseiros compostos apenas por Al e Cu foram observados em algumas amostras.

A figura 4.13 mostra a microestrutura obtida por TEM de diferentes regiões da liga na condição T3 (como recebida). Ela consiste de precipitados finos homogeneamente dispersos na matriz de alumínio (a) e precipitados grosseiros, como pode ser visto em (b). Eventualmente, colônias de grandes precipitados, contendo ferro, foram também observadas (c). Os precipitados finos tem formato de bastonetes, com dimensões aproximadas de 150 x 50 nm, com o lado maior plano, indicando uma interface coerente com a matriz neste lado. Além disso, eles apresentam uma ligeira desorientação (poucos graus) no seu eixo maior, o que é devido à deformação da liga durante seu tratamento termomecânico (T3).

A figura 4.14 mostra a microestrutura da liga após o tratamento de recozimento. Os precipitados finos de Al-Cu-Mn após este tratamento aparentam estar alinhados com alguma direção preferencial com relação à matriz de alumínio (b), e é também possível observar precipitados ligeiramente maiores localizados nos contornos de grão (a). Os precipitados maiores de Al-Cu-Mg permaneceram inalterados em tamanho e forma após este tratamento.

A figura 4.15 mostra a microestrutura da liga após o tratamento térmico de ressolubilização. Ela tem um aspecto semelhante à liga na condição recozida, exceto pela presença de precipitados maiores localizados nos contornos de grão, como decorrência de uma taxa de resfriamento insuficiente durante o tratamento. Os precipitados nos contornos de grão também são compostos por Al-Cu-Mn; em todos os casos, o Mg presente na liga formou grandes precipitados de Al-Cu-Mg.

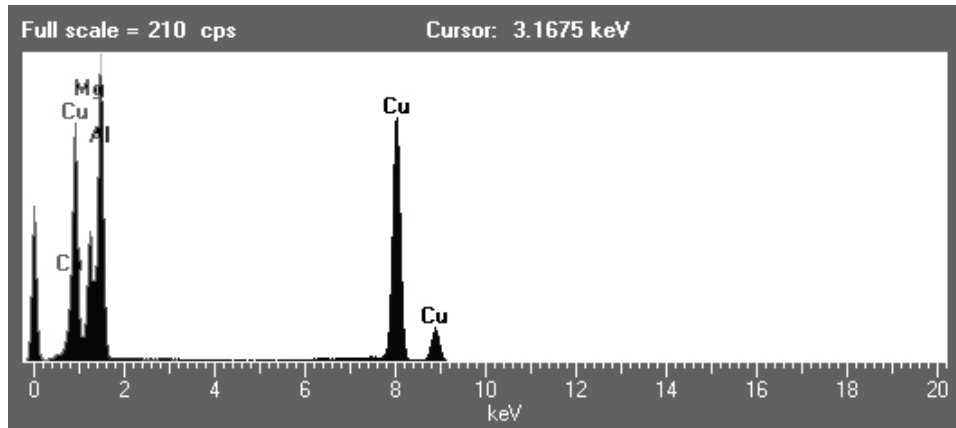


Figura 4.9 - Espectro de EDS de precipitados grosseiros contendo Al, Cu e Mg.

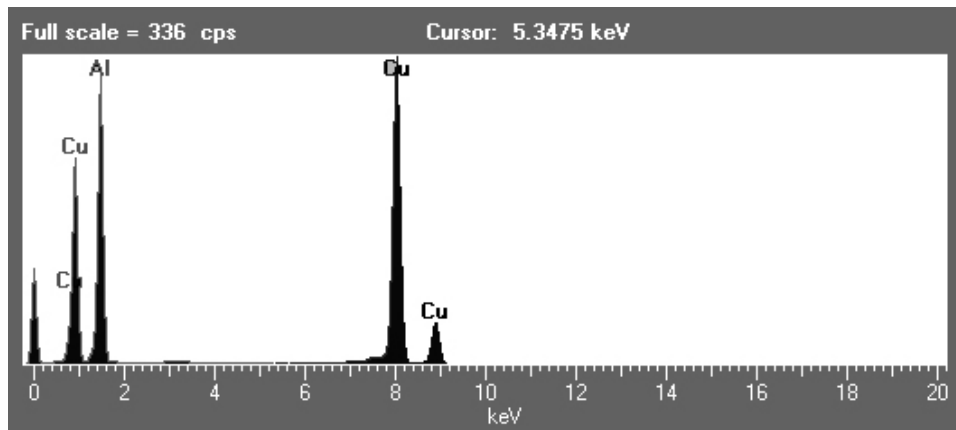


Figura 4.10 - Espectro de EDS de precipitados grosseiros contendo apenas Al e Cu.

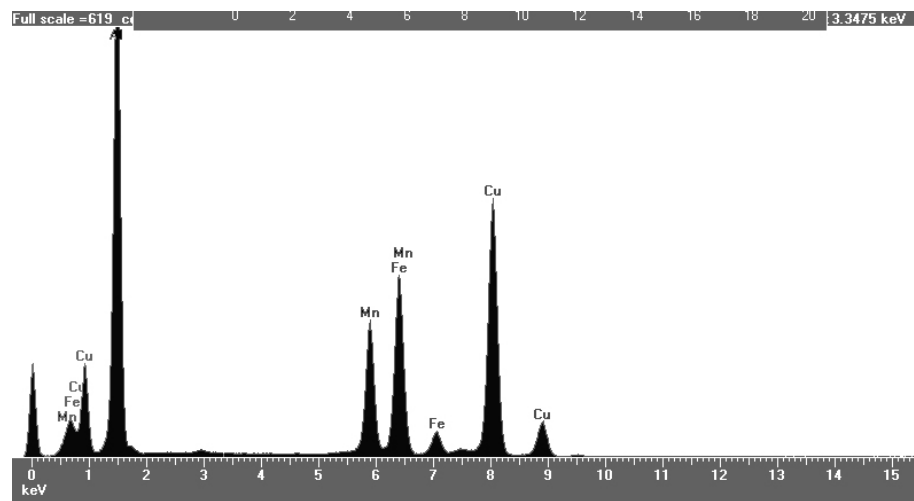


Figura 4.11 - Espectro de EDS dos precipitados finos, contendo Al, Cu e Mn.

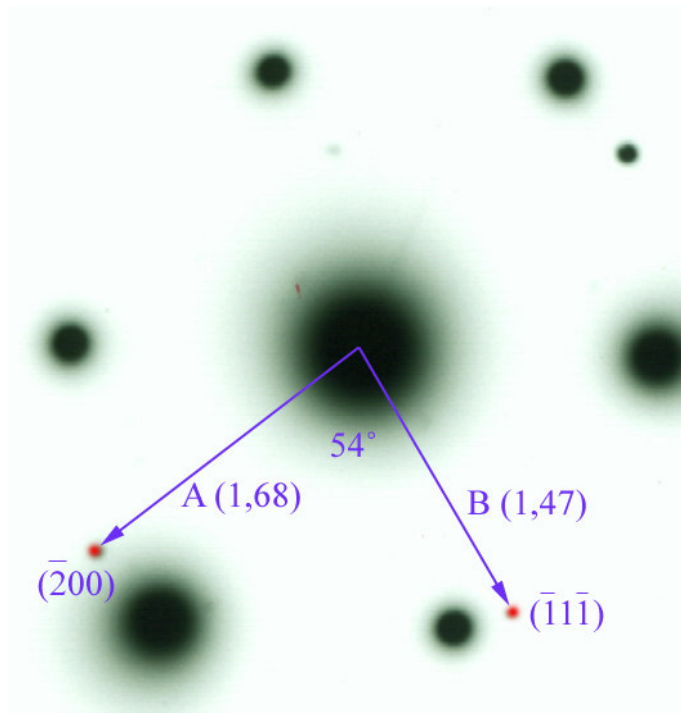


Figura 4.12 - identificação dos precipitados finos através do respectivo padrão de difração.

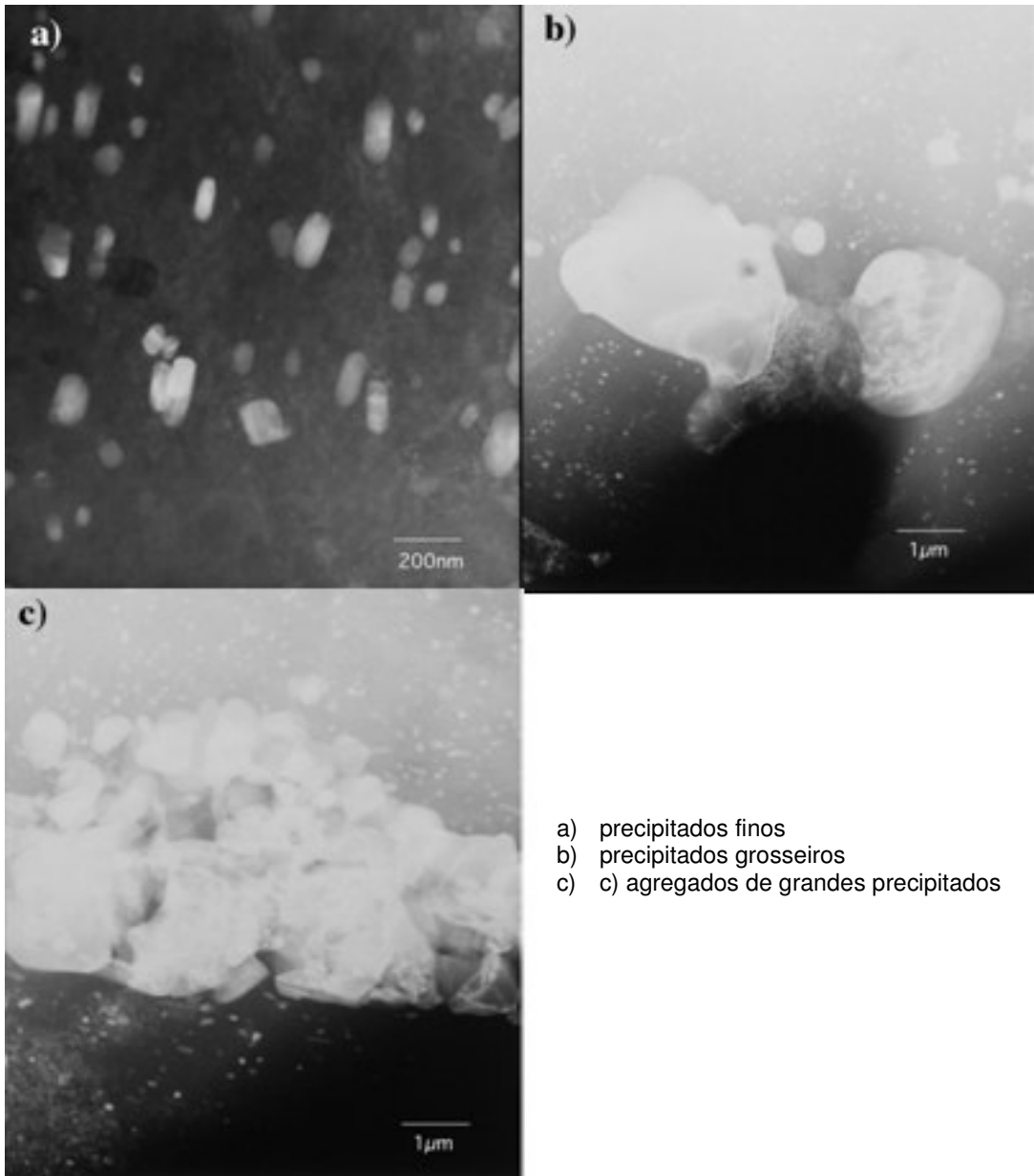


Figura 4.13 – microestrutura da liga 2024, condição T3 – como recebida

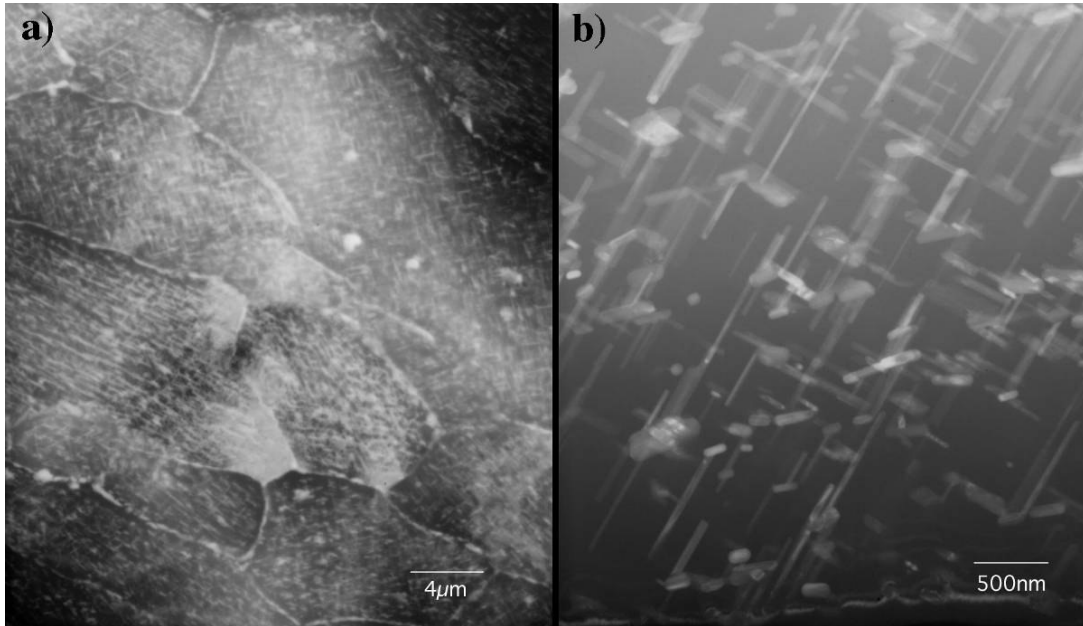


Figura 4.14 - liga 2024 na condição recozida

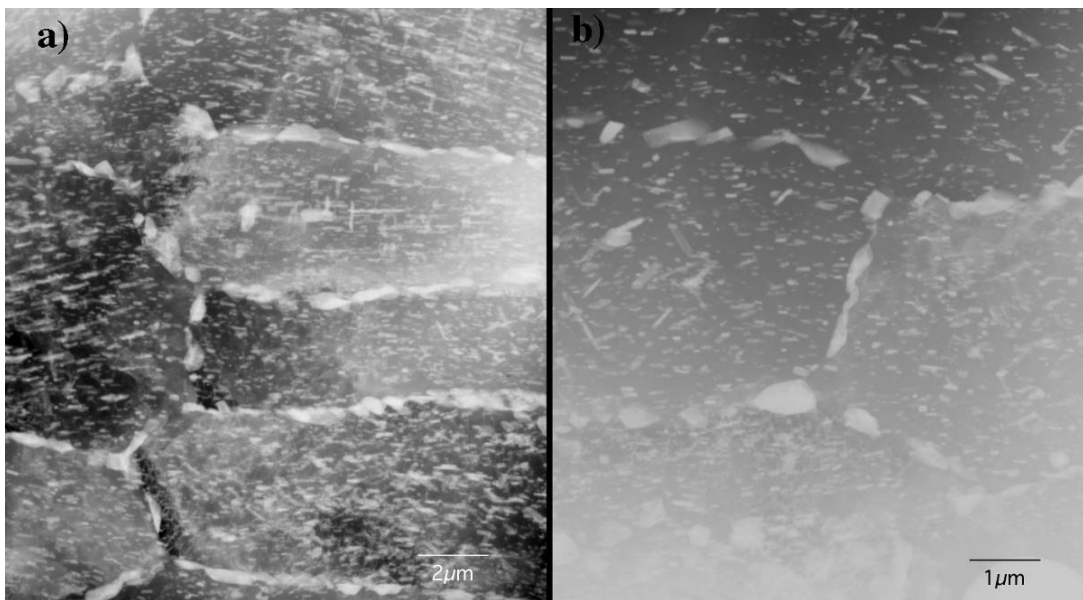


Figura 4.15 - liga 2024 na condição ressolubilizada

4.2.2. Morfologia do óxido

Os aspectos mais interessantes relacionados à morfologia do óxido, os quais podem ser observados nas figuras 4.16, 4.17 e 4.18 (T3, recozida e ressolubilizada, respectivamente, anodizadas com corrente constante de 15 mA/cm^2 , concentração de H_2SO_4 de 15% à temperatura ambiente durante 65 minutos), são as cavidades

que aparecem no óxido em todas as micrografias obtidas. Uma vez que estas cavidades seguem a mesma distribuição espacial no óxido dos precipitados na matriz da liga, como pode ser observado claramente nas fotografias das figuras 4.17 e 4.18, sua formação é atribuída à dissolução química dos precipitados previamente oxidados durante o processo de anodização. A figura 4.19 mostra exemplos de pequenos precipitados sendo oxidados na medida em que a anodização ocorre. A partir destas observações, é possível deduzir que os precipitados são oxidados simultaneamente com o alumínio da matriz, sendo então completamente dissolvidos pelo eletrólito, produzindo os buracos no óxido mostrados nas figuras. Como será mostrado adiante, as medidas de EDS apóiam esta interpretação, e a ausência destes elementos nos espectros de EDS do óxido indicam que os precipitados são prontamente dissolvidos, muito provavelmente por processo eletroquímico, já que em nenhuma situação foram encontrados no óxido. Observa-se que o diâmetro dos poros é extremamente pequeno, da ordem de 10 nm.

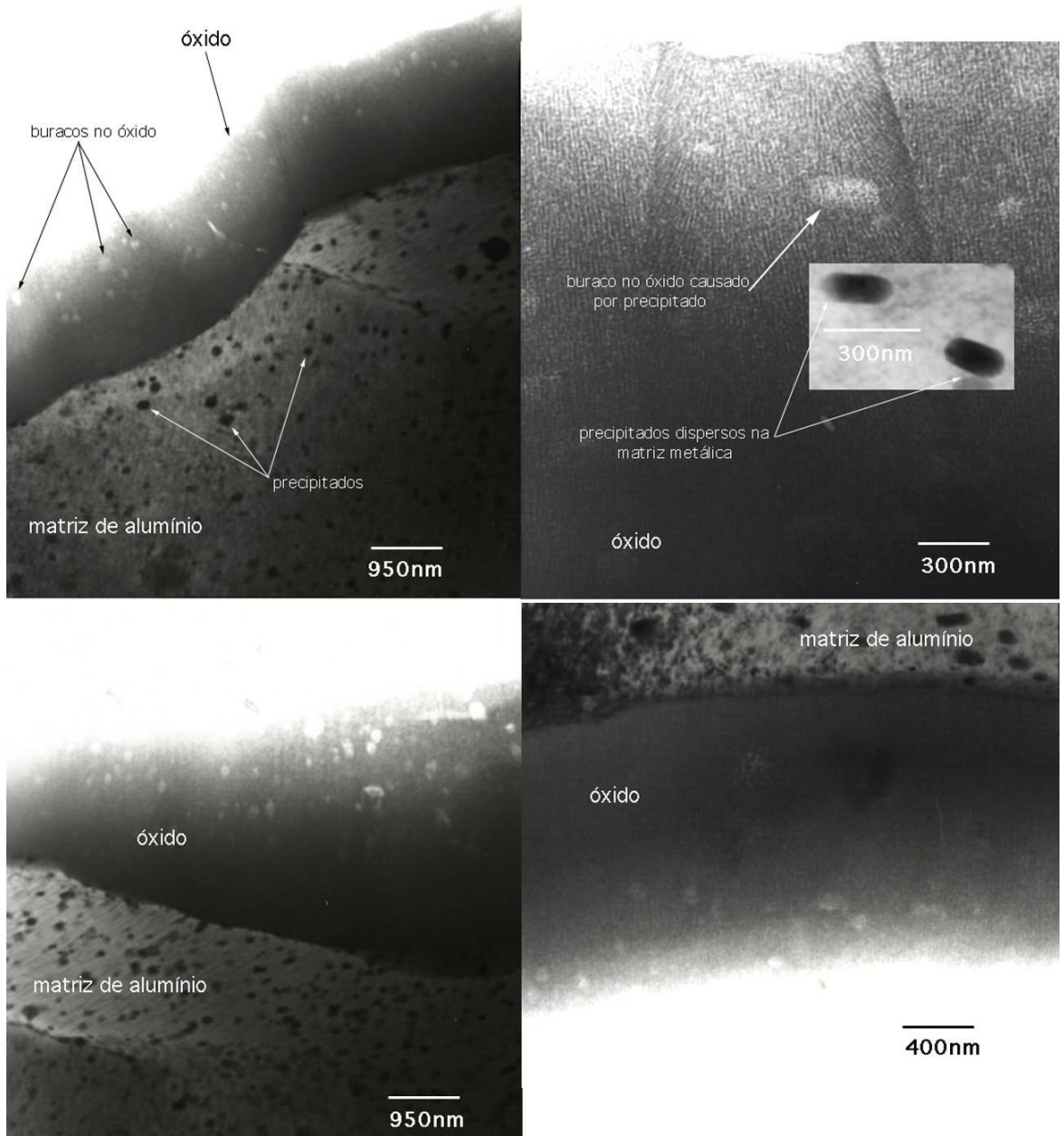


Figura 4.16 - detalhes da morfologia do óxido – liga 2024 T3, anodizada com corrente constante de 15 mA/cm², concentração de H₂SO₄ de 15% à temperatura ambiente durante 65 minutos.

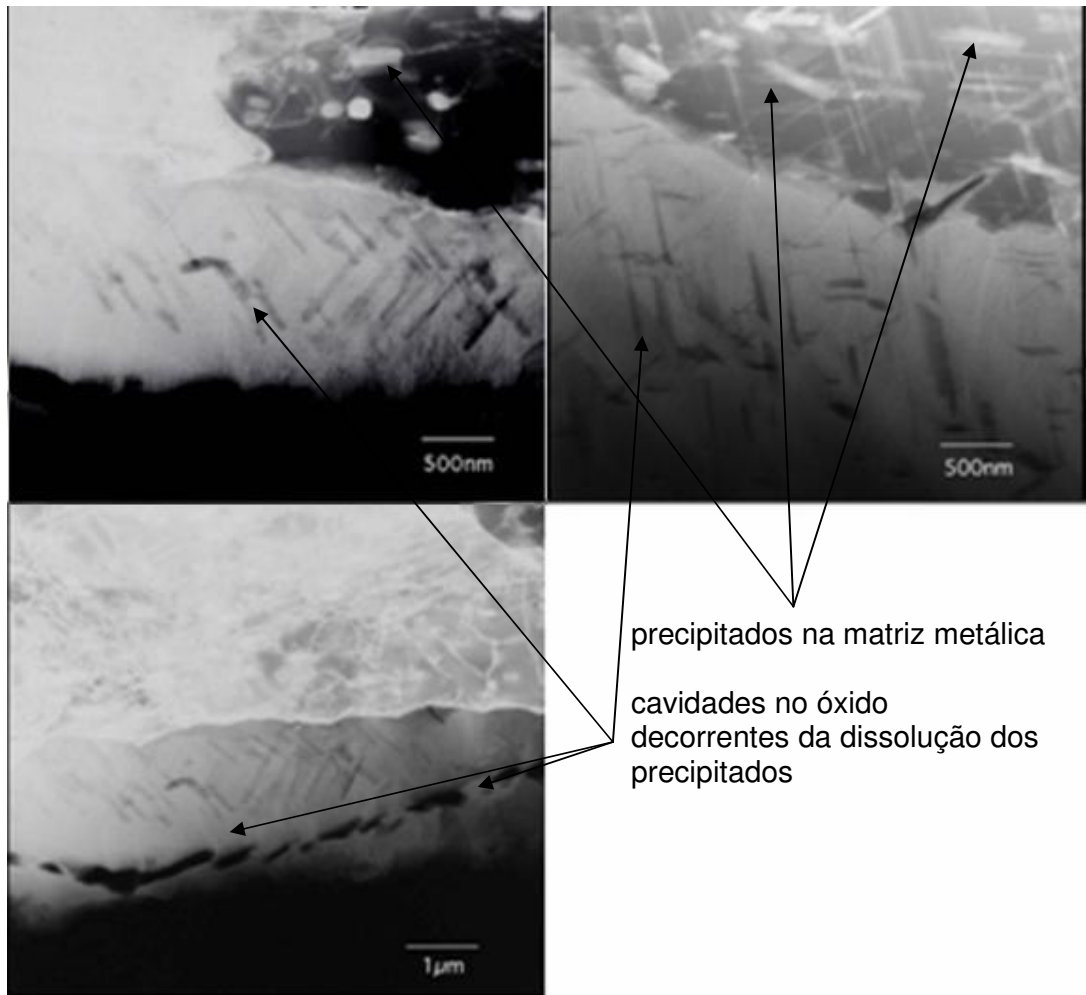


Figura 4.17 - detalhes da morfologia do óxido – liga 2024 recozida, anodizada com corrente constante de 15 mA/cm^2 , concentração de H_2SO_4 de 15% à temperatura ambiente durante 65 minutos.

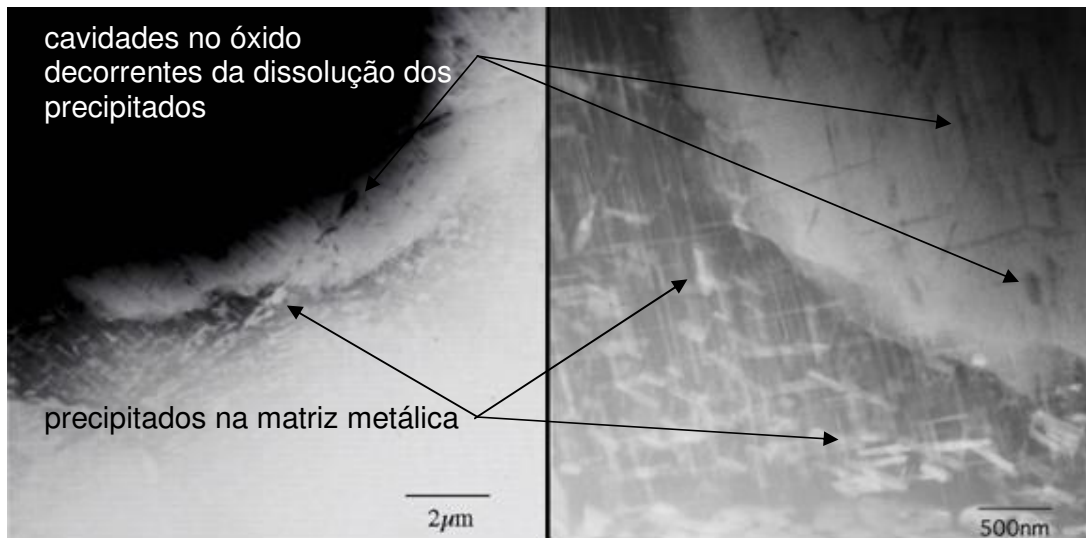


Figura 4.18 - detalhes da morfologia do óxido – liga 2024 ressolubilizada, anodizada com corrente constante de 15 mA/cm^2 , concentração de H_2SO_4 de 15% à temperatura ambiente durante 65 minutos.

Espectros de difração do óxido foram obtidos para diversas amostras e em diferentes regiões, e todos eles mostraram um aspecto bastante semelhante, indicando que o óxido formado nestas condições é amorfo, com pouco ou nenhum grau de cristalização. Durante as análises por MET, também não foram notadas mudanças de contraste na região do óxido ao se inclinar a amostra (mudanças de inclinação da amostra em relação ao feixe de elétrons incidente alteram o modo de difração da região que está sendo iluminada, alterando, portanto, seu contraste na imagem), sendo mais uma indicação de que o óxido é amorfo (figura 4.20).

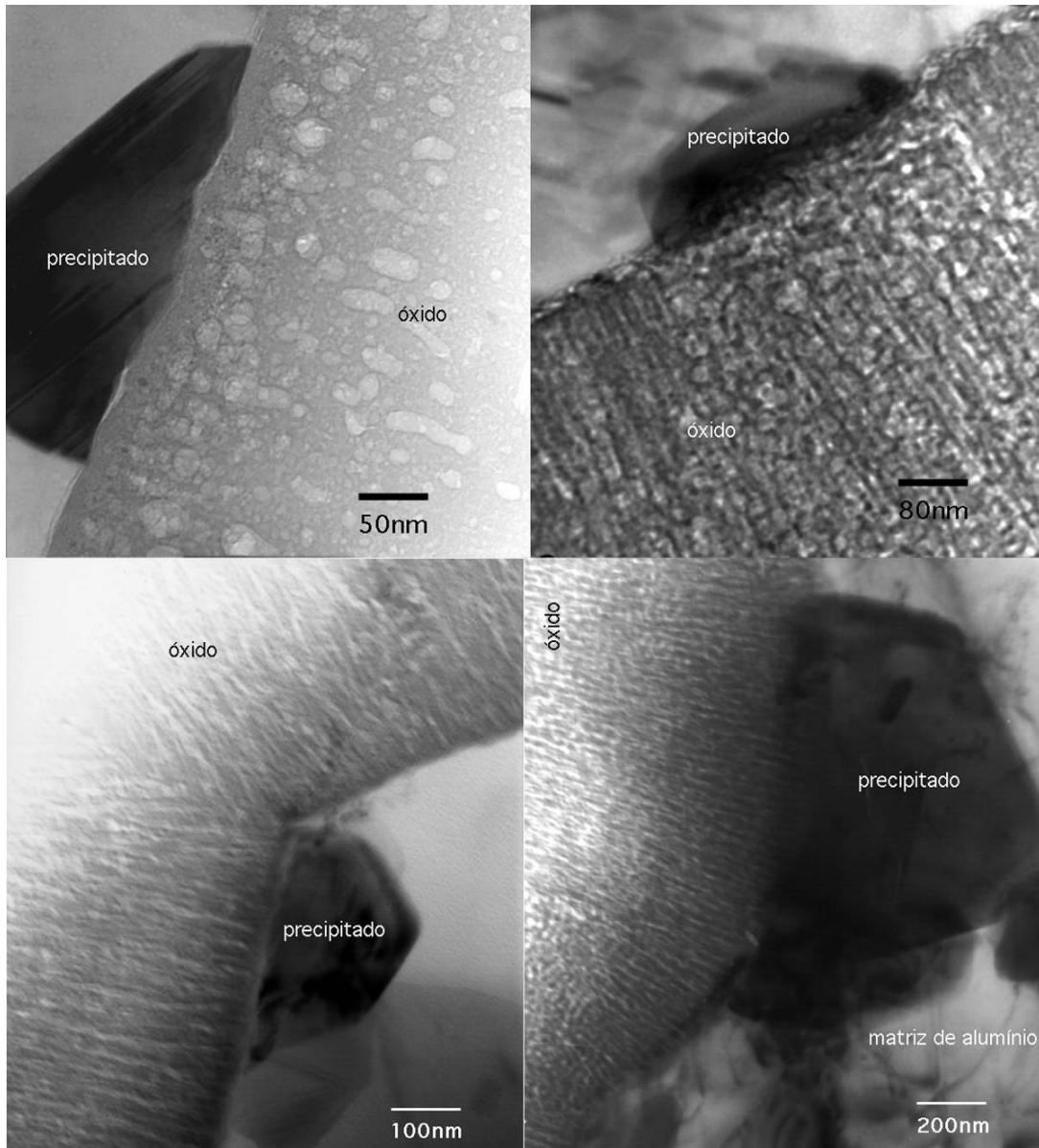


Figura 4.19 - precipitados na interface metal/óxido – liga 2024 T3, anodizada com corrente constante de 15 mA/cm², concentração de H₂SO₄ de 15% à temperatura ambiente durante 65 minutos.

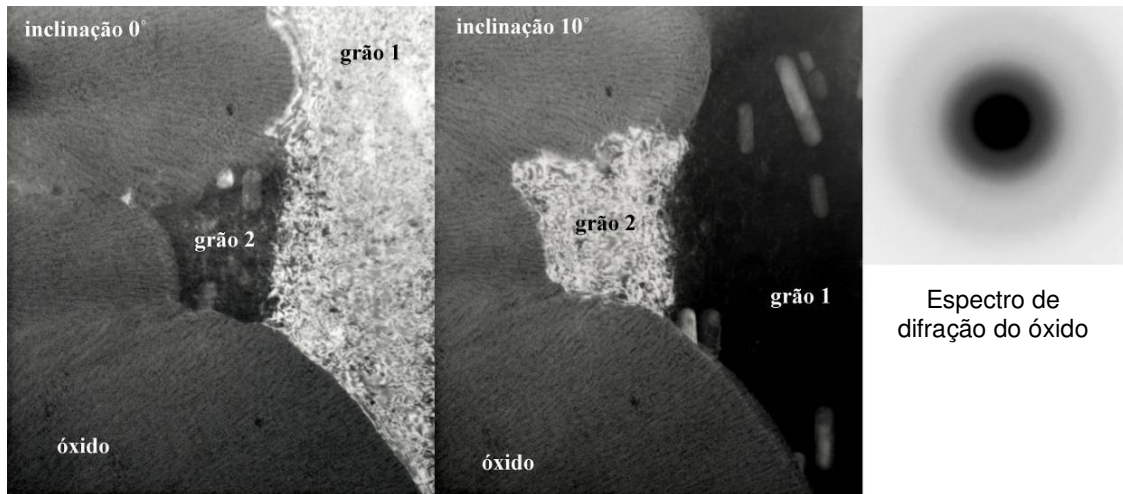


Figura 4.20 – contraste de difração em amostra inclinada e padrão de difração do óxido. Liga 2024 T3, anodizada com corrente constante de 15 mA/cm^2 , concentração de H_2SO_4 de 15% à temperatura ambiente durante 65 minutos

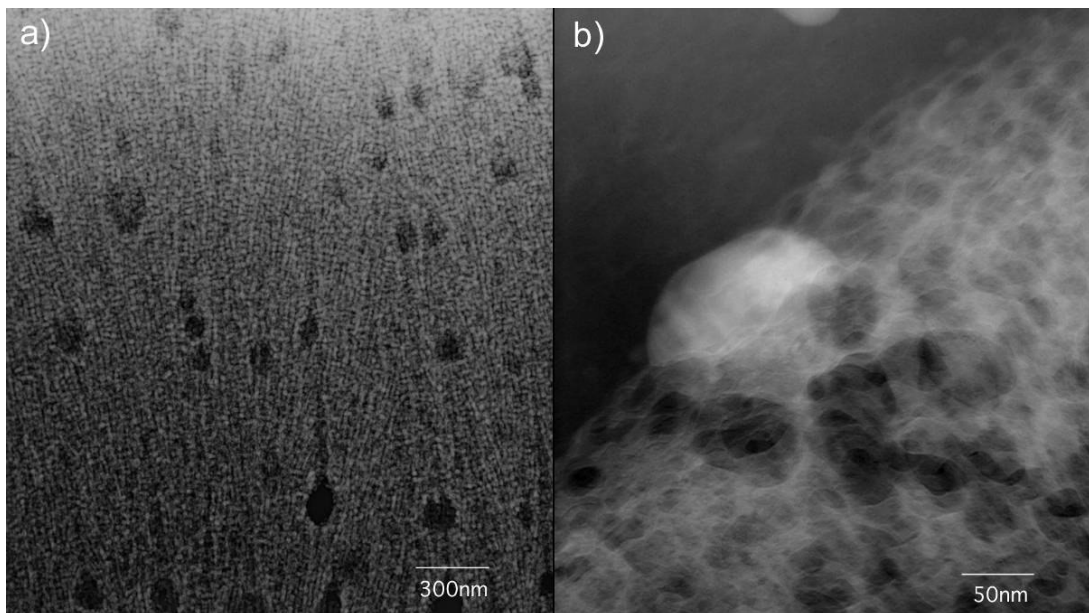


Figura 4.21 - detalhes da morfologia do óxido. (a) buracos formados pela dissolução dos precipitados, e (b) precipitado sendo oxidado na interface metal/óxido e conseqüente formação de bolhas na estrutura do óxido. Liga 2024 T3, anodizada com corrente constante de 15 mA/cm^2 , concentração de H_2SO_4 de 15% à temperatura ambiente durante 65 minutos.

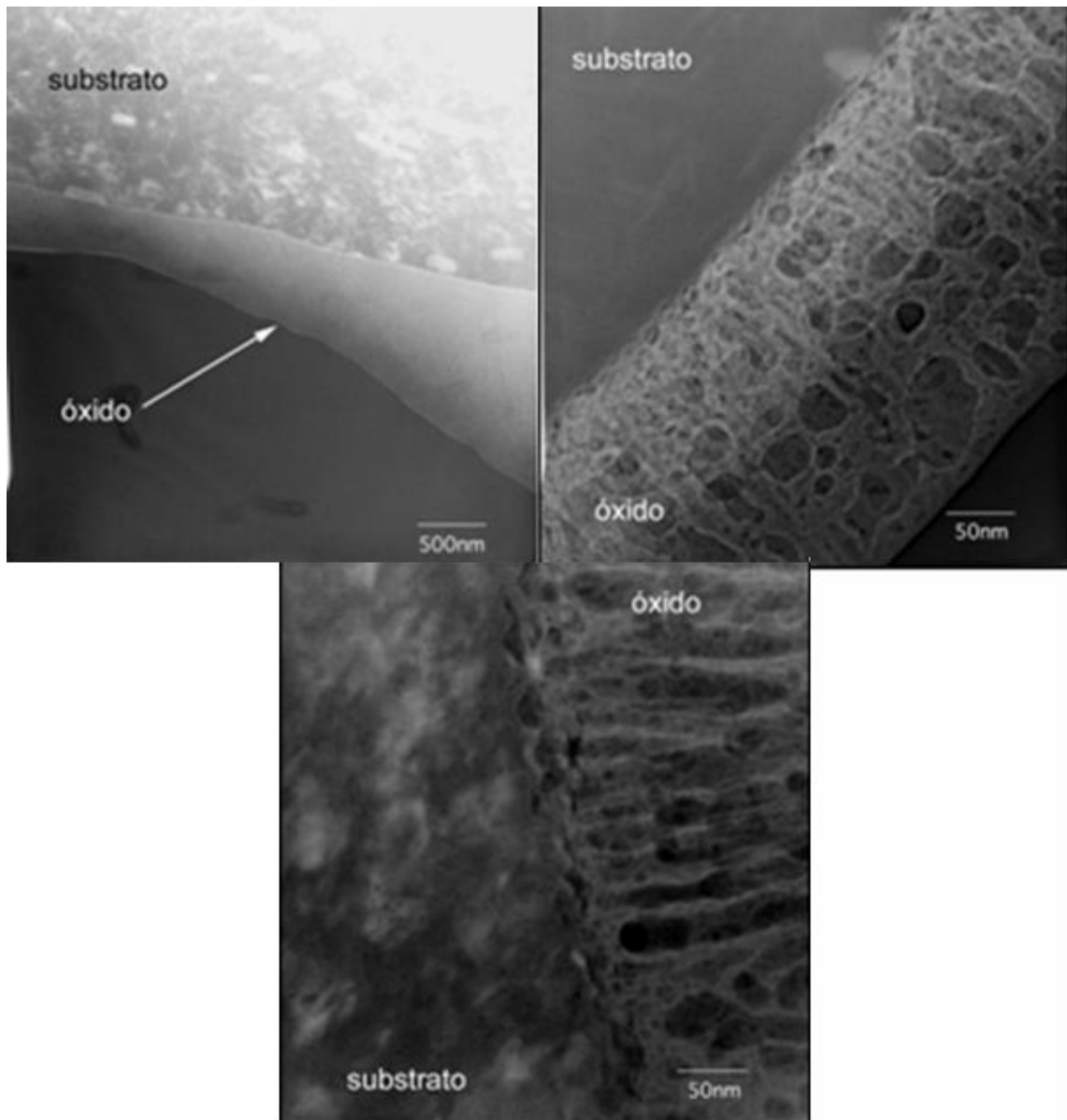


Figura 4.22 - detalhes da morfologia do óxido. (a) aspecto geral da estrutura colunar de poros do óxido; (b) estrutura irregular de poros; (c) estrutura colunar com relativo grau de ordenação e camada barreira na interface metal/óxido. Liga 2024 T3, anodizada com corrente constante de 15 mA/cm^2 , concentração de H_2SO_4 de 15% à temperatura ambiente durante 65 minutos

De acordo com Thompson et al [51], bolhas de oxigênio são nucleadas e desenvolvem-se durante o crescimento de filmes anódicos em ligas binárias Al-Cu, e estas bolhas tem um formato aproximadamente esférico e crescem devido ao acúmulo de oxigênio adicional a medida que o filme fica mais espesso. Com o aumento do tempo de anodização, estas bolhas podem coalescer e formar *clusters*,

devido à redução da energia interfacial entre elas e a alumina. O volume ocupado pelas bolhas é significativo, e este aumenta com o aumento da espessura do filme, causando uma distribuição do fluxo de corrente iônica não uniforme através do filme [51]. Este efeito contribui para a morfologia heterogênea da camada de óxido, conforme observado nas figuras 4.21 e 4.22.

A oxidação do cobre a incorporação dos íons Cu^{2+} na alumina anódica está associado à geração de gás oxigênio [92], e este fato contribui para a formação de trincas no filme com conseqüente acesso do eletrólito à superfície do substrato metálico, causando a dissolução da interface metal/óxido, que é seguida pro processo de reanodização. Assim, o crescimento ineficiente do filme, quando comparado ao processo de anodização do alumínio puro, está associado com estes processos, que competem com a formação de Al_2O_3 em curso. Além disso, nas regiões que sofreram esta dissolução transiente, o filme de alumina apresenta maior porosidade [92].

As figuras 4.21(b) e 4.22(b) mostram claramente a presença destas bolhas, de formato aproximadamente esférico e em algumas regiões mostrando coalescência. Na figura 4.21(b) está ilustrado o processo de geração de gás oxigênio, com conseqüente formação de bolhas, como decorrência da oxidação de um precipitado junto à interface metal/óxido.

Em trabalho publicado na literatura [121], a presença de partículas de Si no filme anódico é reportada, como conseqüência do processo de anodização de uma liga ternária Al-Si-Cu. Porém, neste caso, o processo de anodização, também em eletrólito contendo H_2SO_4 , foi conduzido a temperatura de 0°C , ao invés de 25°C como neste trabalho. Pode-se concluir, portanto, que a temperaturas mais elevadas e nas concentrações de H_2SO_4 utilizadas o mecanismo de incorporação de elementos de liga na alumina altera-se, e, de acordo com os resultados aqui apresentados, os precipitados são completamente dissolvidos e ejetados para fora do filme anódico, formando vazios e contribuindo para o aumento da porosidade do mesmo.

4.2.3. Morfologia da interface metal/óxido

A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão da interface metal/óxido revelou que a forma como a mesma avança durante o processo de anodização depende basicamente do tempo de processo, para uma concentração de ácido sulfúrico no eletrólito constante. Esta interface não é totalmente plana; aparentemente, quanto maior o tempo de processo, mais rugosa ela fica. Se supusermos que as tensões mecânicas desenvolvidas no óxido são função também do tempo de processo, poder-se-á atribuir esta maior rugosidade da interface à um processo de relaxamento destas tensões. Por outro lado, como será mostrado mais adiante, micrografias da superfície do óxido obtidas ao microscópio eletrônico de varredura mostram que quanto maior o tempo de processo, maior a porosidade superficial aparente do óxido, como resultado da dissolução química do óxido pelo eletrólito durante a anodização. Assim, a medida que o filme cresce na interface metal/óxido e é dissolvido na interface óxido/eletrólito, aquela torna-se mais rugosa, acompanhando a topografia desenvolvida na superfície do corpo de prova. Este tópico será discutido com mais detalhe mais adiante, quando serão apresentados os resultados obtidos nas análises por microscopia eletrônica de varredura.

A figura 4.23 mostra detalhes do enrugamento da interface metal/óxido, com (a) e sem (b) a presença de precipitados ao longo da mesma. Em (b), esta ondulação na interface parece ser causada justamente pela presença do precipitado, uma vez que as velocidades de oxidação da matriz e dos precipitados são diferentes. Entretanto, como pode ser observado em (a), esta ondulação não é função somente da presença dos precipitados, devendo sofrer influência de outros fenômenos que estão ocorrendo durante o processo.

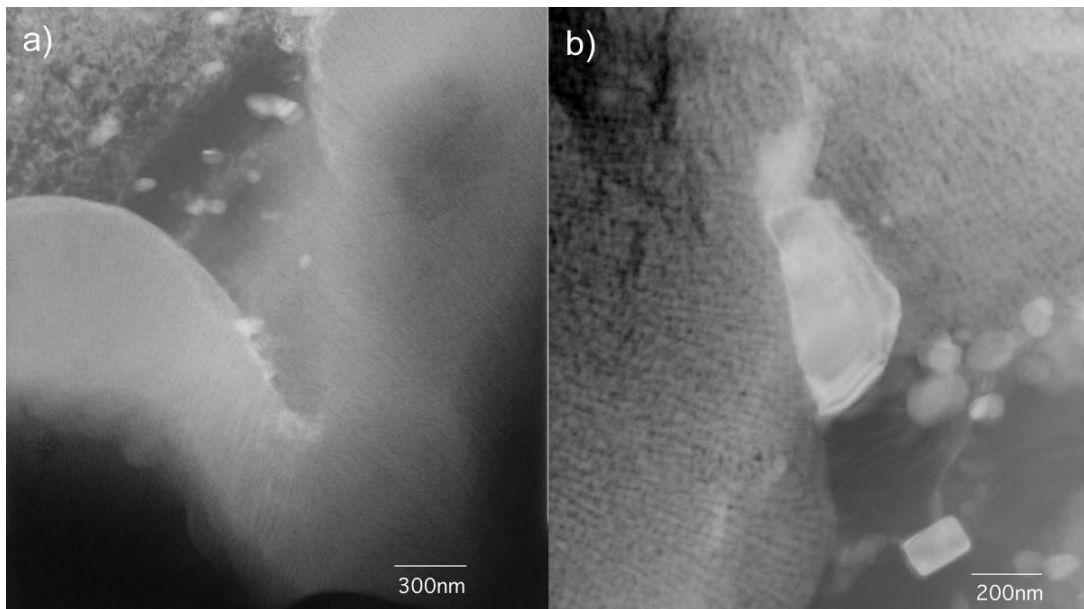


Figura 4.23 - Enrugamento da interface metal/óxido, sem (a) e com (b) a presença de precipitados na matriz metálica. Liga 2024 T3, anodizada com corrente constante de 15 mA/cm^2 , concentração de H_2SO_4 de 15% à temperatura ambiente durante 85 minutos

A figura 4.24 mostra a variação na morfologia da interface metal/óxido em função do tempo de anodização, para amostras anodizadas em concentração de H_2SO_4 de 15%, com corrente constante de 15 mA/cm^2 à temperatura ambiente.

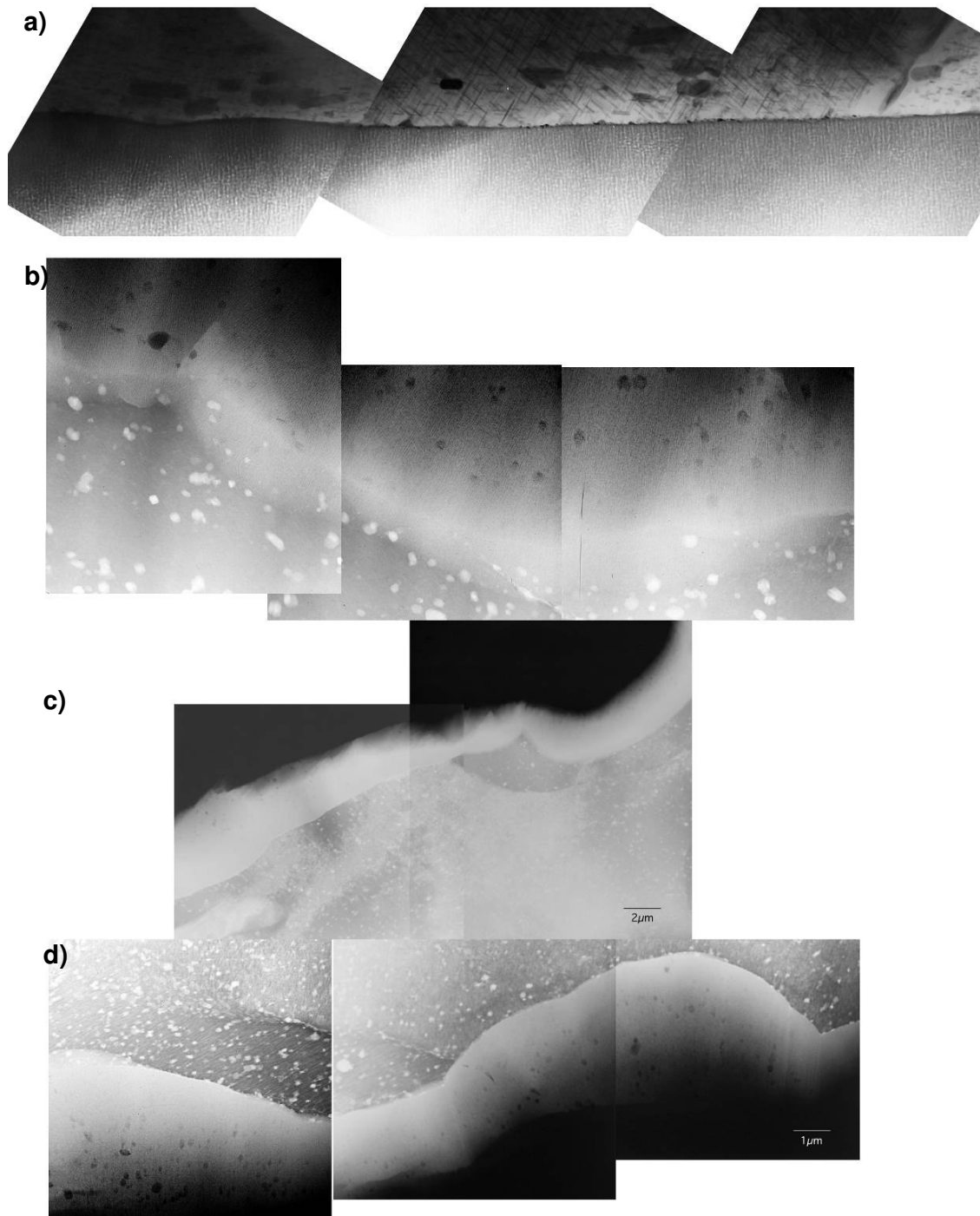


Figura 4.24 - morfologia da interface metal/óxido em função do tempo de anodização. Liga 2024 T3, amostras anodizadas com concentração de H_2SO_4 de 15%, com corrente constante de 15 mA/cm^2 . a) 25 minutos; b) 45 minutos; c) 65 minutos; d) 85 minutos.

Outro importante fator que pode contribuir para este efeito de ondulação da interface metal/óxido é a distribuição de temperatura ao longo desta interface durante o processo de anodização, que pode variar localmente devido ao efeito Joule [121, 122]. Durante a anodização, regiões não-uniformes e efeitos de “queima” localizados podem ocorrer em certas condições, limitando a taxa de crescimento do filme. Tais efeitos são geralmente associados ao calor gerado durante o processo, uma vez que tanto o componente sendo anodizado como o eletrólito em contato com o óxido podem atingir temperaturas substancialmente mais altas que a solução de anodização como um todo [122].

Assim, o aquecimento local contribui tanto para alterar os efeitos de dissolução assistida por campo elétrico, dissolução química e taxa de crescimento do óxido, levando a flutuações no processo de formação do filme. Além disso, com o crescimento não uniforme do filme, pontos de concentração de densidade de corrente são formados, alterando ainda mais a distribuição de temperaturas. As extrações de calor por condução através do filme e por convecção no eletrólito também são alteradas devido aos efeitos de dissolução observados na superfície do óxido (ver resultados de microscopia eletrônica de varredura), contribuindo também para o crescimento não uniforme do filme e para a formação de uma interface metal/óxido não-plana.

4.2.4. Análises de EDS

As análises de EDS foram feitas em diferentes regiões de diversas amostras anodizadas nas mesmas condições descritas na figura 4.24, e todas elas indicaram a presença apenas de Al, O e S (este originário do eletrólito). Isto mostra que não há incorporação de qualquer elemento de liga no óxido, provando que os buracos presentes no mesmo são causados pela dissolução dos precipitados pelo eletrólito durante a anodização. A figura 4.25 mostra um espectro típico para esta situação.

Espectros de EDS obtidos por varredura de linha foram obtidos através do óxido e da matriz metálica, mostrando a presença dos elementos de liga apenas no substrato (figura 4.26).

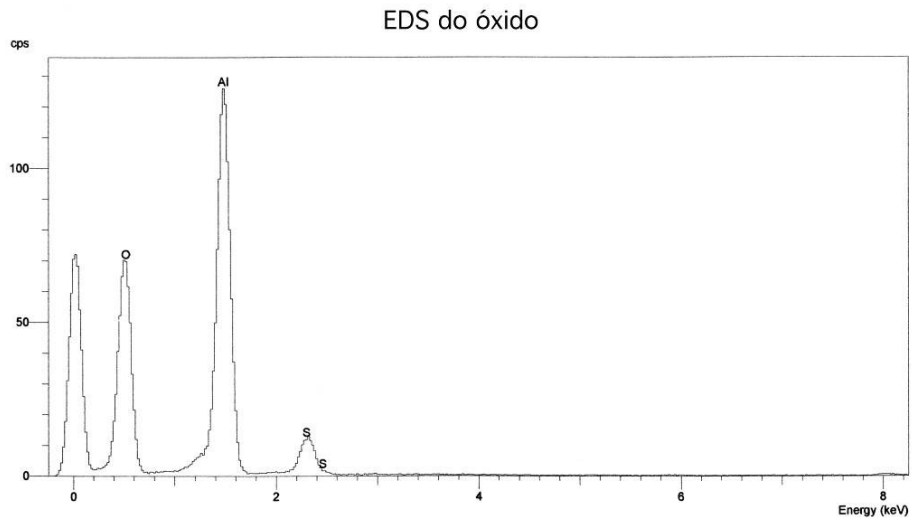


Figura 4.25 - EDS do óxido. Liga 2024 T3, anodizada com concentração de H_2SO_4 de 15%, com corrente constante de 15 mA/cm^2 à temperatura ambiente durante 65 minutos.

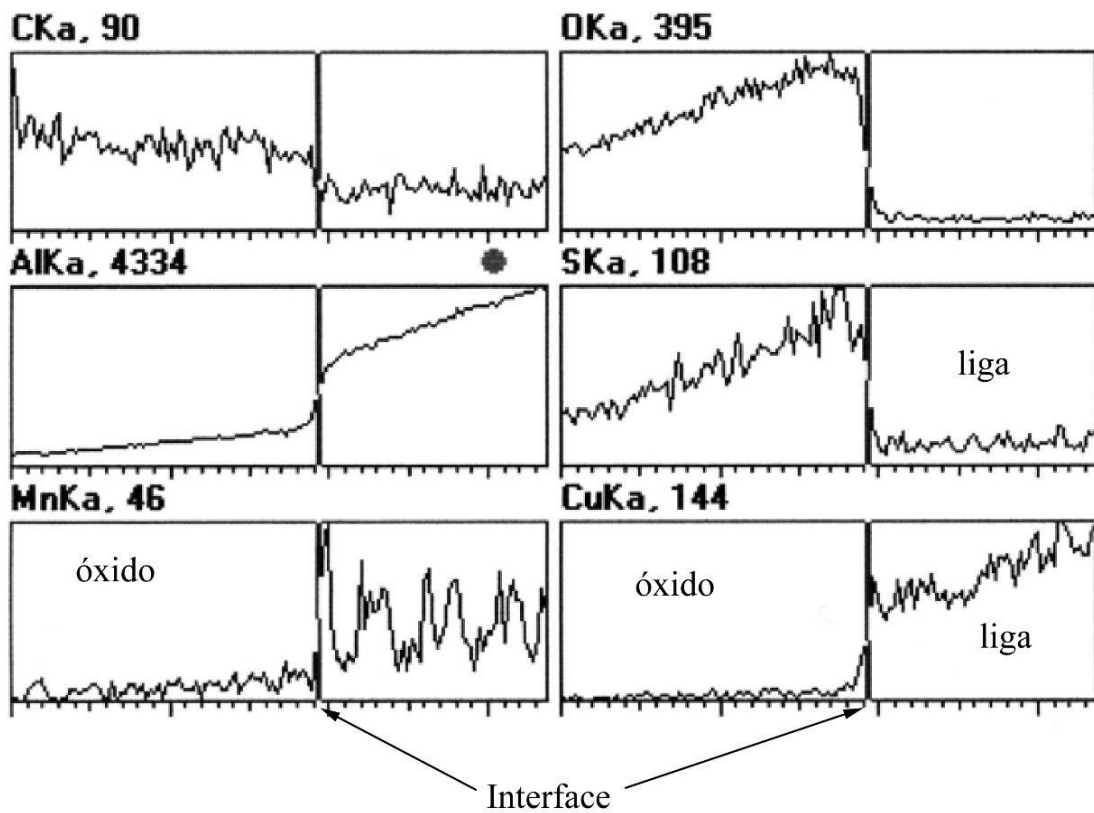


Figura 4.26 – EDS por varredura de linha dos elementos O, Al, S, Mn, Cu. Liga 2024 T3, anodizada com concentração de H_2SO_4 de 15%, com corrente constante de 15 mA/cm^2 à temperatura ambiente durante 65 minutos.

4.2.5. Amostras seladas

A seguir são apresentadas algumas micrografias obtidas por TEM de amostras seladas em água após a anodização (figuras 4.27, 4.28 e 4.29). É possível distinguir claramente a camada selada da camada anodizada, verificando-se que o processo de selagem ocorre de fora para dentro. Observa-se também a presença de trincas causadas pela selagem, indicando que este processo provoca um estado de tensões trativo na região externa do óxido, talvez devido à variação volumétrica negativa da camada anodizada para a camada selada. Algumas trincas chegam a atingir o substrato metálico, enquanto que outras parecem ter sua propagação ancorada pelos defeitos prévios existentes no óxido. Não foi observada a formação de trincas nas amostras seladas em menor tempo (30 minutos). Isto será discutido mais detalhadamente mais adiante, quando serão mostradas as micrografias obtidas por SEM.

Outro aspecto interessante a ser notado é que a camada selada tem espessura uniforme, acompanhando a rugosidade da interface metal/óxido (que por sua vez parece ser dependente da topografia da superfície externa do óxido, como discutido anteriormente), indicando que este processo se dá homoganeamente e com a mesma velocidade nas diversas regiões do óxido (figura 4.30). A microestrutura das regiões seladas é do tipo acicular, bem diferente das regiões apenas anodizadas. Como será visto mais adiante (SEM), é possível, a partir desta constatação, observar se o processo de selagem se deu por completo na superfície do óxido. Os espectros de difração obtidos das regiões seladas indicam também que se trata de uma estrutura amorfa ou com muito baixo grau de cristalinidade, ao contrário do que está exposto na literatura (figura 4.31).

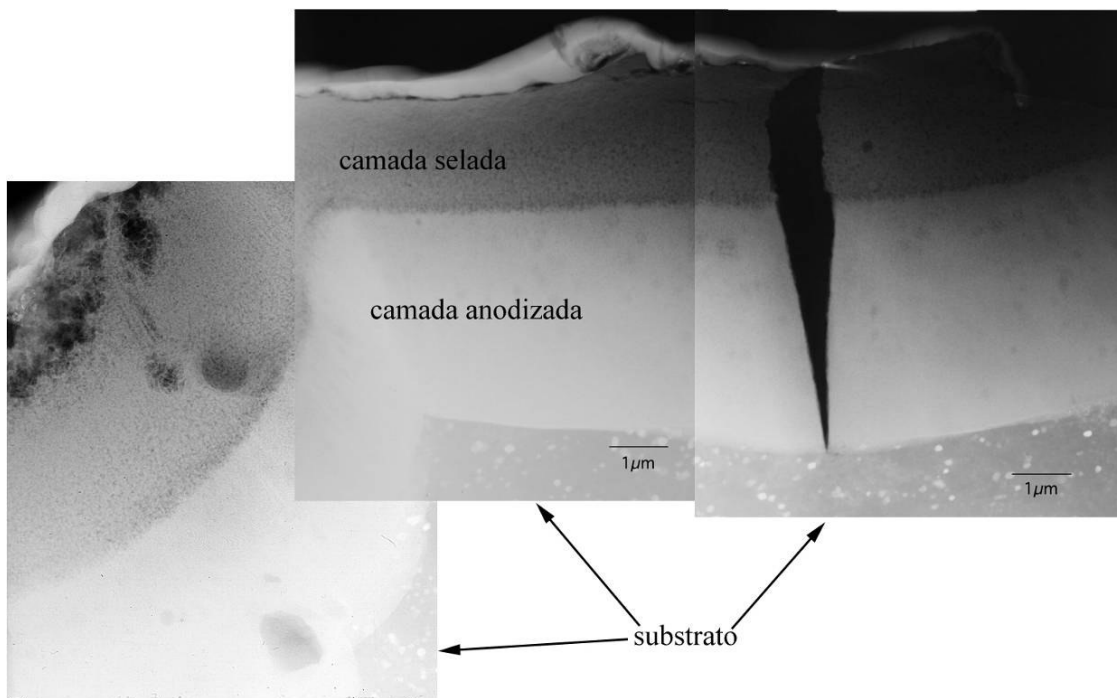


Figura 4.27 - liga 2024 T3, amostra anodizada em H_2SO_4 15% durante 65 minutos, selada em água fervente durante 60 minutos.

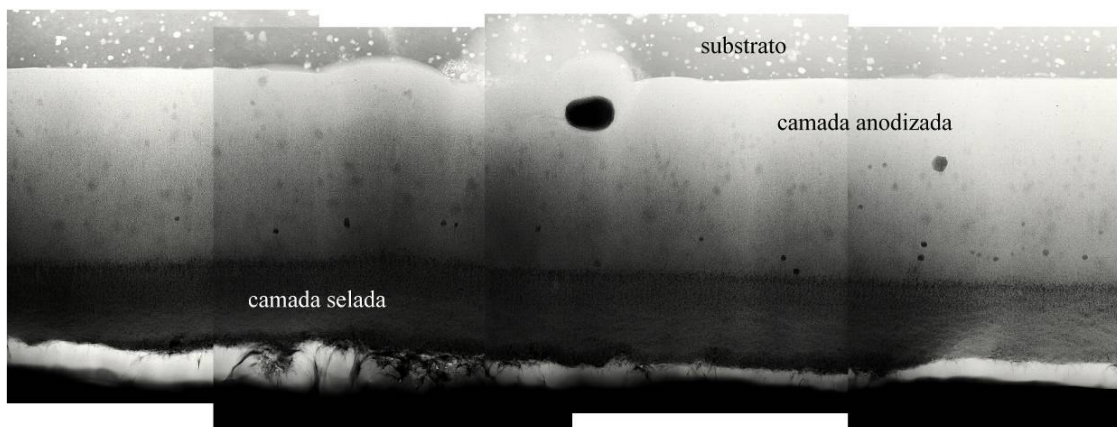


Figura 4.28 – liga 2024 T3, amostra anodizada em H_2SO_4 15% durante 65 minutos, selada em água fervente durante 30 minutos.

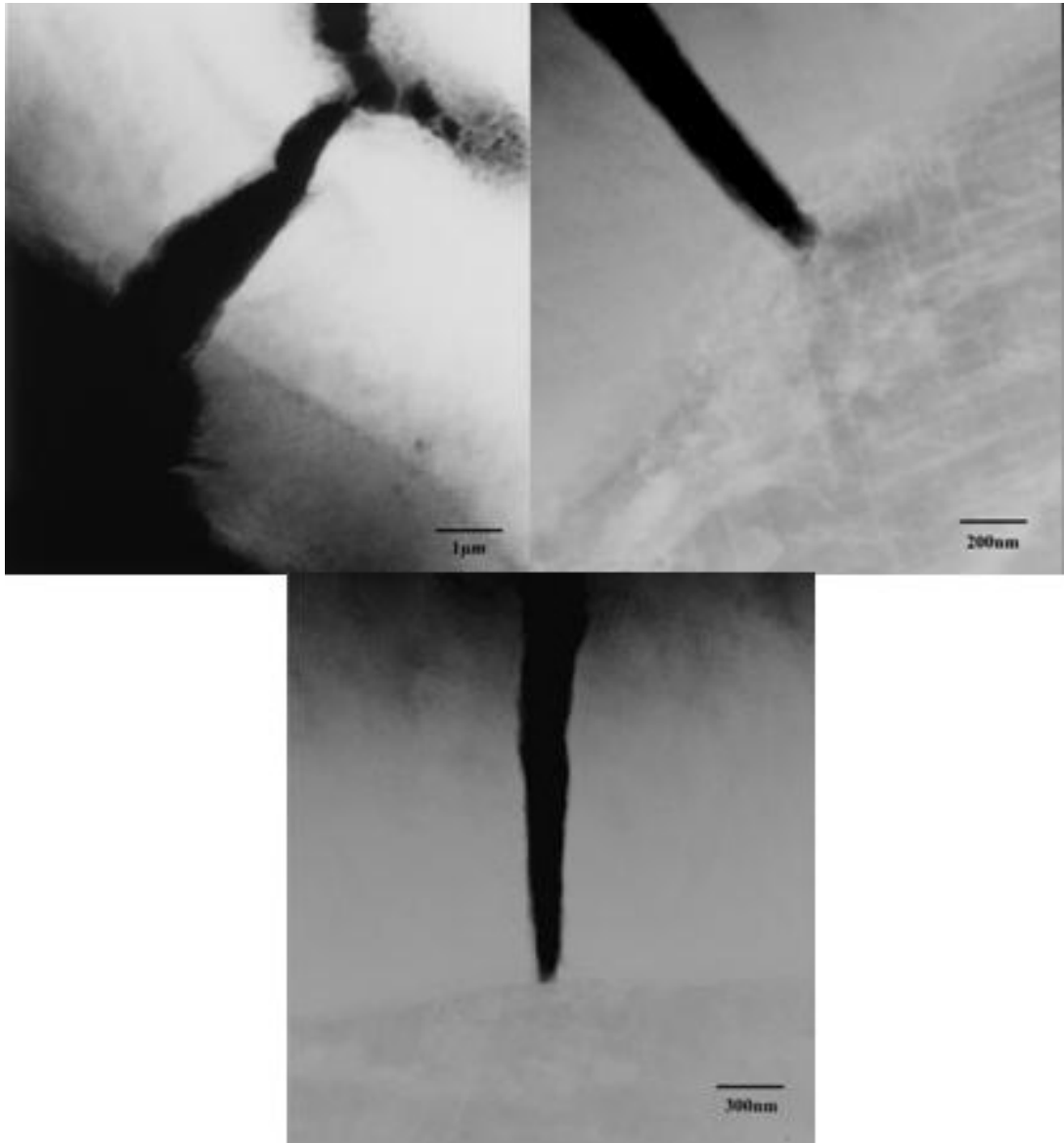


Figura 4.29 - trincas presentes em amostras da liga 2024 T3 anodizadas em H_2SO_4 15% durante 65 minutos e seladas em água fervente durante 60 minutos.

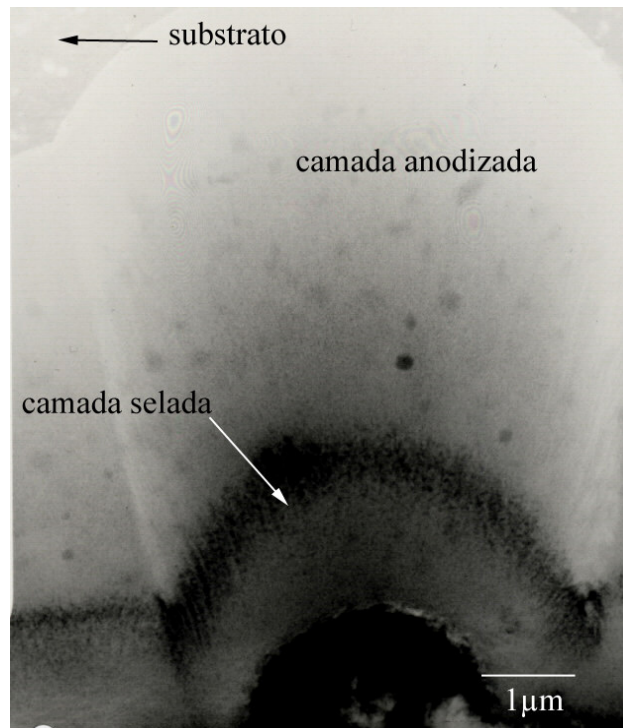


Figura 4.30 - camada anodizada acompanhando a topografia da superfície do óxido e da interface metal/óxido. Liga 2024 T3, amostra anodizada em H_2SO_4 15% durante 65 minutos, selada em água fervente durante 30 minutos.

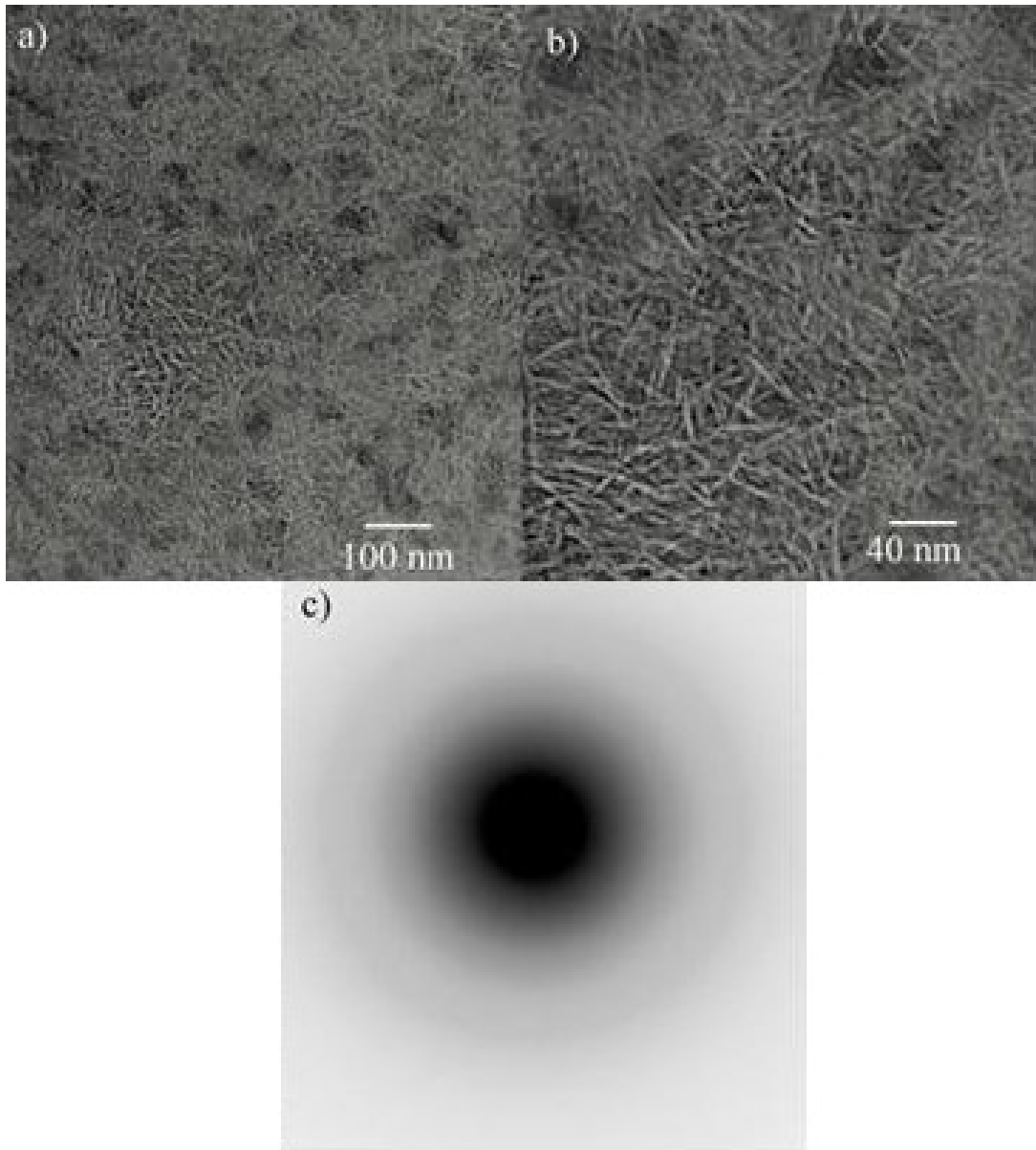


Figura 4.31 - aspectos da microestrutura da camada selada (a e b) e seu respectivo padrão de difração (c). Liga 2024 T3, amostra anodizada em H_2SO_4 15% durante 65 minutos, selada em água fervente durante 60 minutos.

4.3. Microscopia eletrônica de varredura

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas micrografias de topo (análise da superfície do óxido após a anodização) e de seções transversais das amostras, para determinação das suas espessuras e para análise da interface metal/óxido em áreas maiores do que aquelas analisadas ao TEM. Foram analisadas amostras da liga 2024 nas condições T3, recozida, da liga 7075 e da liga 1200, anodizadas em diferentes concentrações de ácido sulfúrico no eletrólito e diferentes tempos de processo.

4.3.1. Vistas da superfície do óxido

Neste item são apresentadas as micrografias da superfície do óxido, como anodizado, sem qualquer tratamento posterior (selagem, polimento, etc), obtidas em amostras vistas de topo.

4.3.1.1. Liga 2024, condição T3

As figuras 4.32, 4.33 e 4.34 mostram micrografias da superfície do óxido para a liga 2024 T3 em diferentes tempos de anodização, para três diferentes concentrações de H_2SO_4 no eletrólito (4%, 8% e 15% em volume, respectivamente). A figura 4.35 é um resumo comparativo de amostras desta liga anodizadas durante 85 minutos nas três diferentes concentrações.

Em todos os casos, observa-se claramente que a porosidade superficial, decorrente do ataque químico localizado do óxido causado pelo eletrólito, aumenta com o aumento do tempo de processo. O aumento desta porosidade pela formação de pites esta relacionada também à concentração de ácido sulfúrico no eletrólito, sendo menor para 4% e aproximadamente igual para concentrações de 8% e 15%.

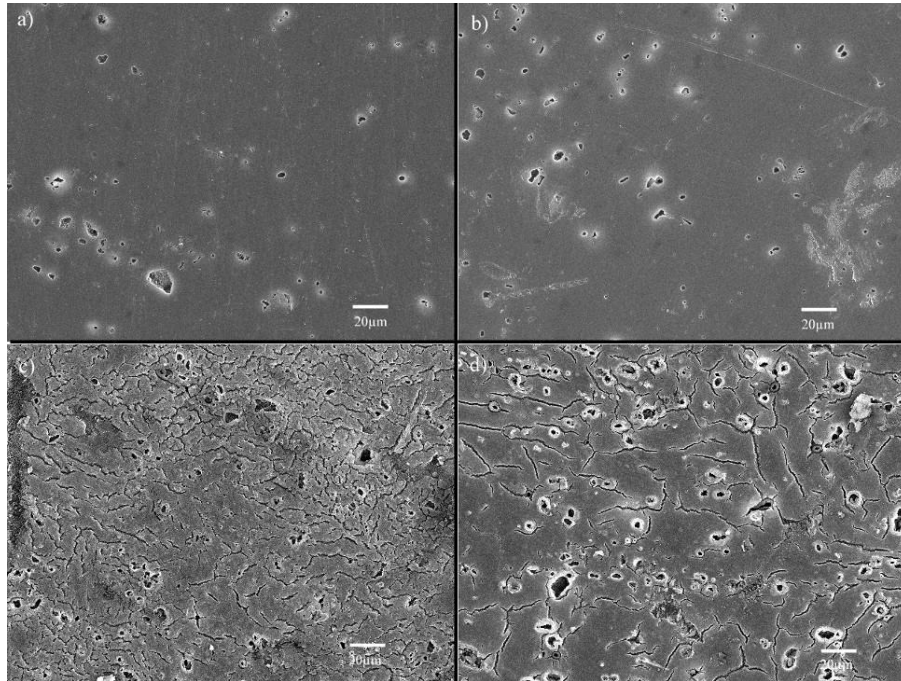


Figura 4.32 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 4% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 2024 T3, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

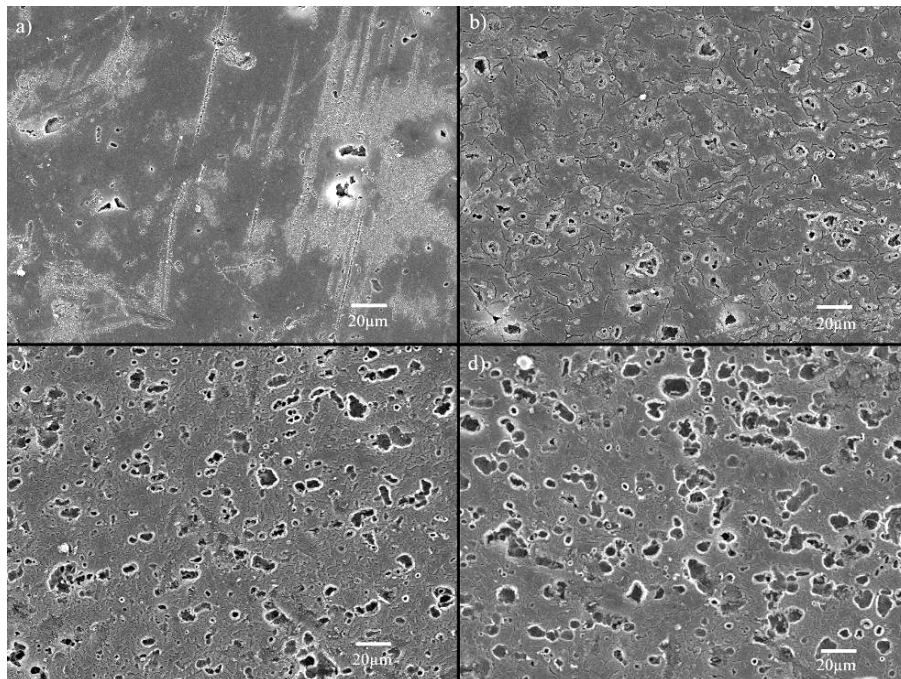


Figura 4.33 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 8% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 2024 T3, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

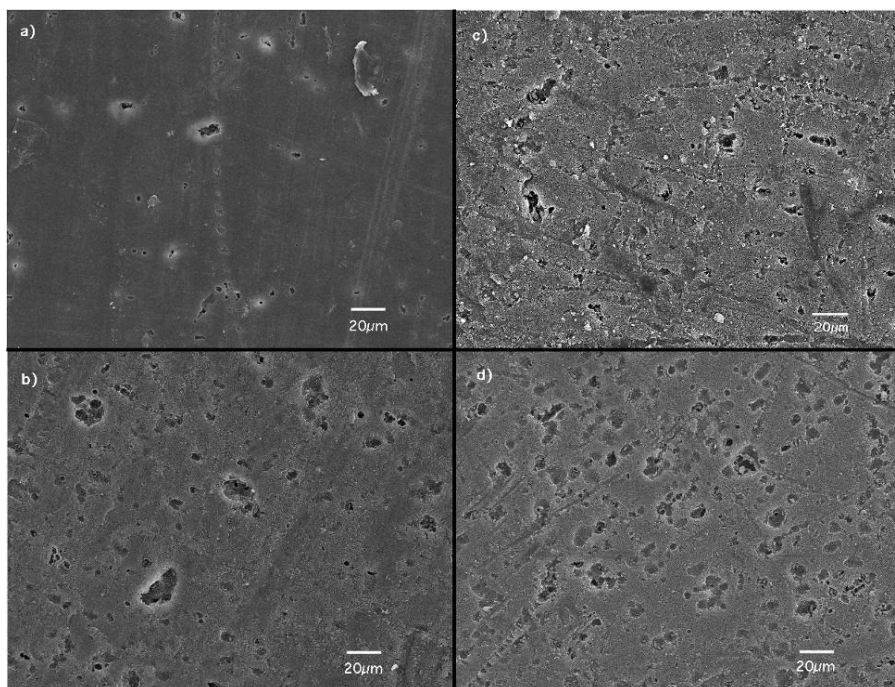


Figura 4.34 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 15% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 2024 T3, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

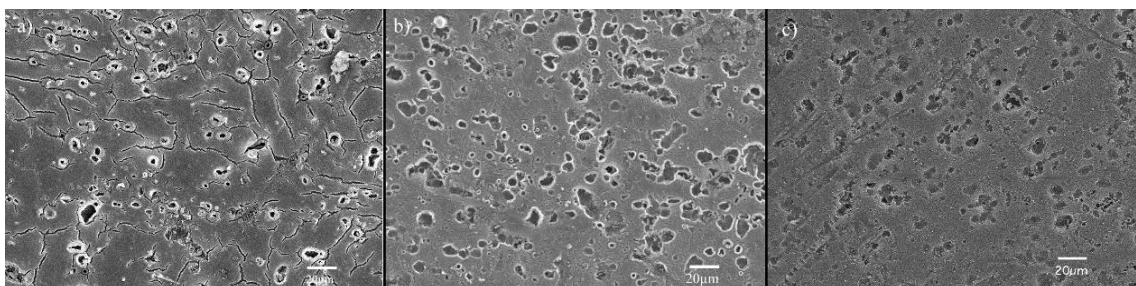


Figura 4.35 - superfície do óxido, amostras anodizadas durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%. Liga 2024 T3, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

Foi também observada a formação de pequenas trincas superficiais nas seguintes condições de anodização: 4%, tempos maiores que 45 minutos, e 8%, tempos maiores que 25 minutos. O aparecimento destas trincas superficiais indica que houve um processo de relaxamento de tensões trativas no óxido próximas à superfície, cuja origem deve estar relacionada não somente à espessura do óxido formado (ver medidas de espessuras mais adiante) como também aos mecanismos de formação do filme em diferentes condições de processo

(potenciais maiores em relação àqueles observados a concentrações de 15%, nas quais não foi observada a presença de trincas superficiais).

4.3.1.2. Liga 2024, condição recozida

As figuras 4.36, 4.37 e 4.38 mostram as micrografias da superfície do óxido obtidas para a liga 2024 na condição recozida para as três concentrações de eletrólito e diferentes tempos de processo. A figura 4.39 é um resumo comparativo de amostras desta liga anodizadas durante 85 minutos nas três diferentes concentrações.

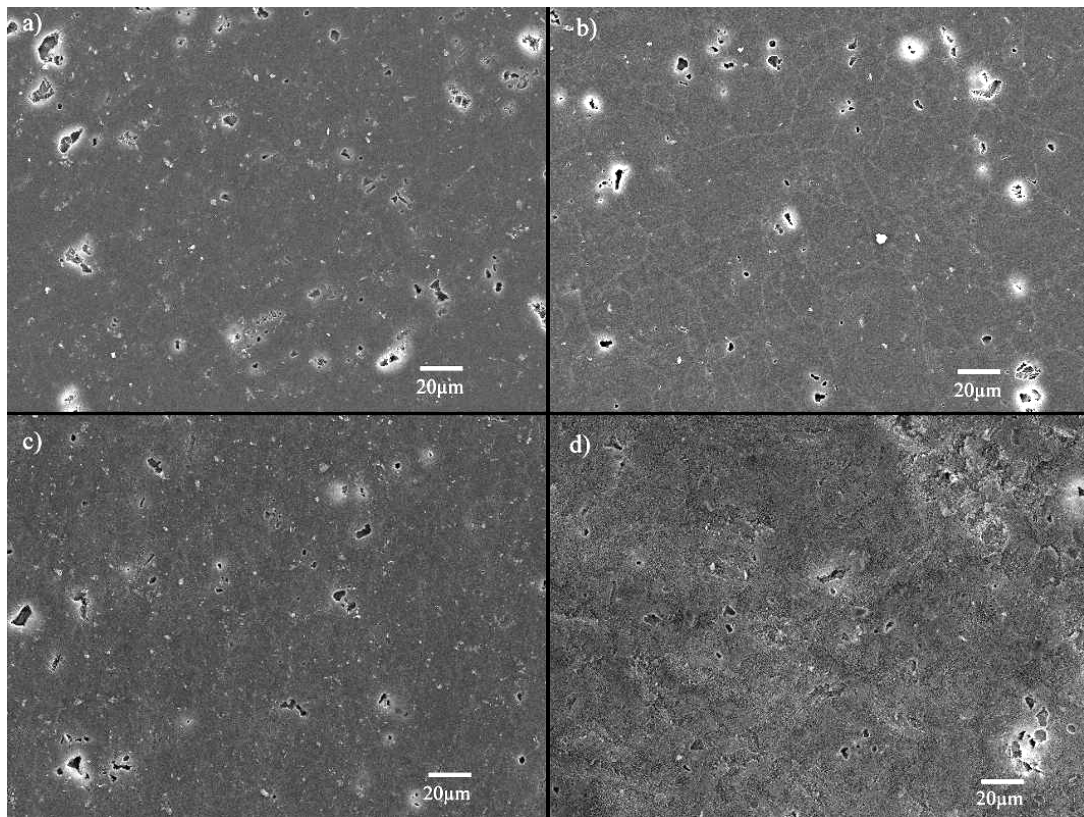


Figura 4.36 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 4% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 2024 recozida, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

Semelhantemente ao caso anterior, novamente observa-se que o ataque químico localizado do óxido é função tanto da concentração do eletrólito como do tempo de processo. Porém, a porosidade superficial parece ser bem menor neste caso, indicando que a condição do substrato metálico tem influência nas características do óxido formado. A presença de trincas superficiais foi observada em concentrações de 8% e 15%, para os tempos maiores que 25 minutos e para 45 minutos, respectivamente.

Um caso interessante é a micrografia da figura 37(c), que apresenta uma estrutura similar a de contornos de grão, evidenciando a influência da distribuição dos precipitados na matriz metálica na formação da porosidade do filme anódico. Como foi mostrado anteriormente nos resultados de microscopia eletrônica de transmissão, houve a formação de redes de precipitados em contorno de grão durante o processo de recozimento deste material. O tamanho destes “grãos” no filme anódico mostrado na figura 37(c) está bem próximo ao tamanho de grão da liga, sendo, portanto, uma clara evidência da influência da distribuição dos precipitados na morfologia de trincas quando presentes no óxido, indicando que a formação destas trincas está relacionada também à dissolução dos precipitados e não somente a variações volumétricas.

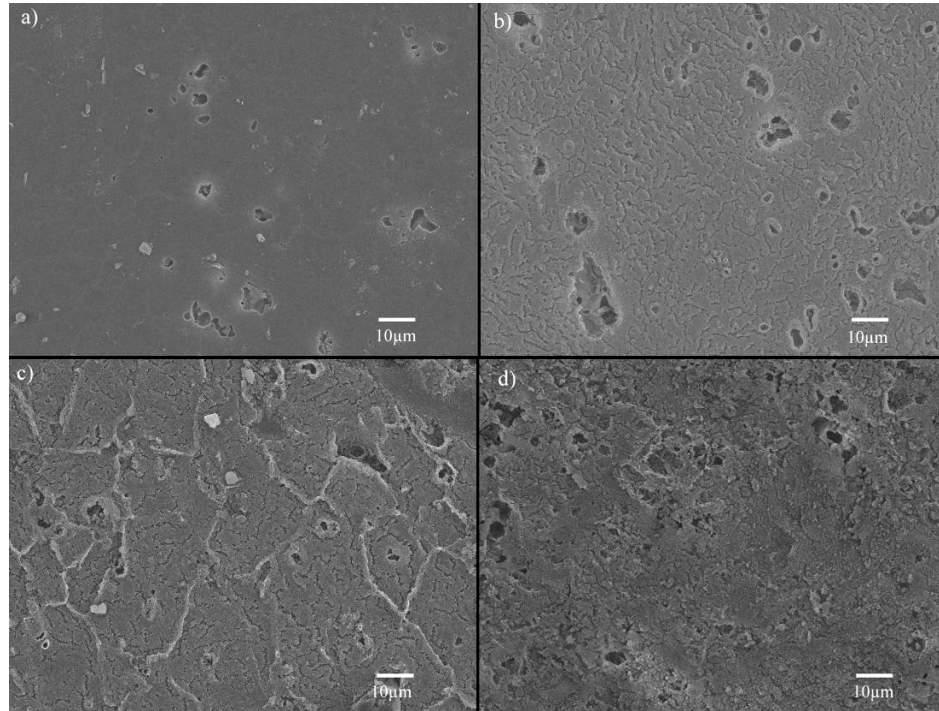


Figura 4.37 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 8% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 2024 recozida, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

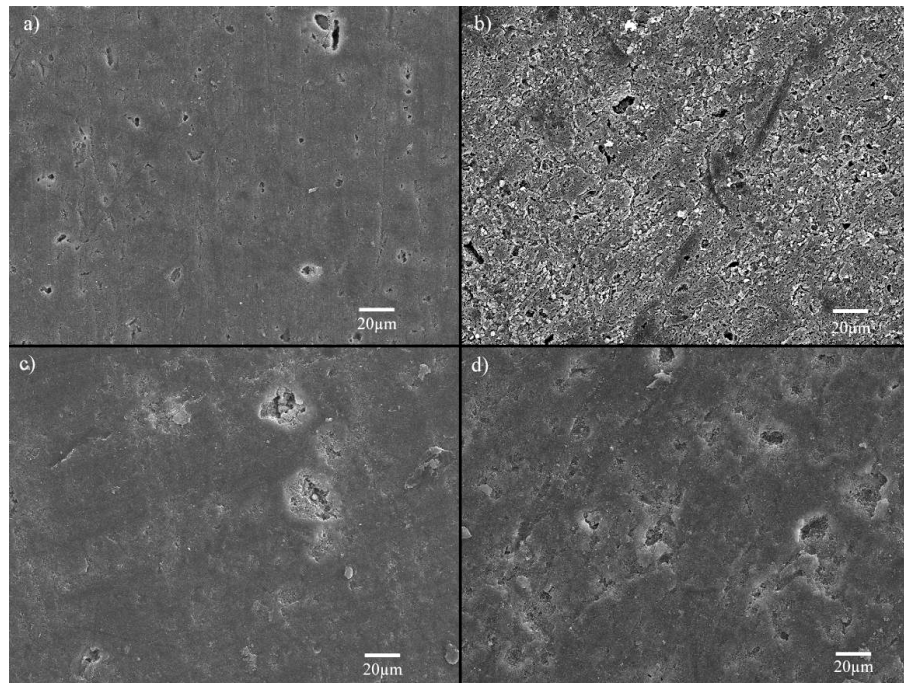


Figura 4.38 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 15% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 2024 recozida, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

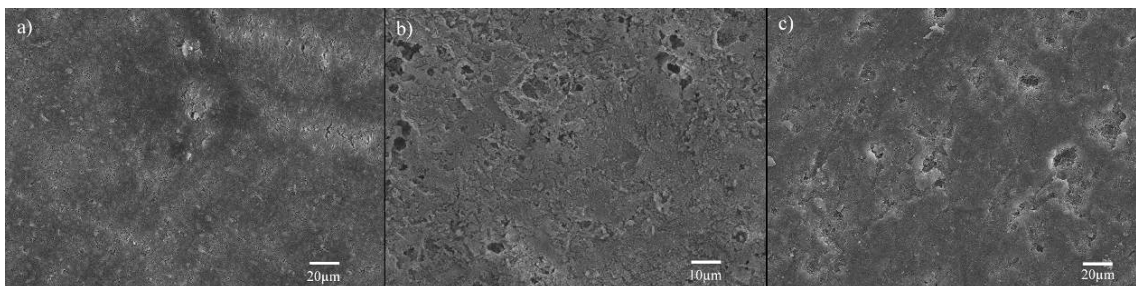


Figura 4.39 - superfície do óxido, amostras anodizadas durante 85 minutos em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%. Liga 2024 recozida, corrente constante de 15 mA/cm².

4.3.1.3. Liga 7075

As figuras 4.40, 4.41, 4.42 e 4.43 mostram as micrografias da superfície do óxido obtidas para a liga 7075 anodizadas em diferentes condições de processo. Para esta liga, a porosidade superficial (ataque localizado do óxido) é bem menor que as condições anteriores (ligas 2024 T3 e 2024 recozida). Este fato é um indicativo que, além da condição do substrato, o tipo de liga (e, conseqüentemente, os tipos de precipitados presentes e sua distribuição) tem influência na morfologia da camada de óxido formada.

A presença de trincas foi observada em todas as concentrações de eletrólito, para tempos maiores que 25 minutos (apenas 85 minutos para 4%).

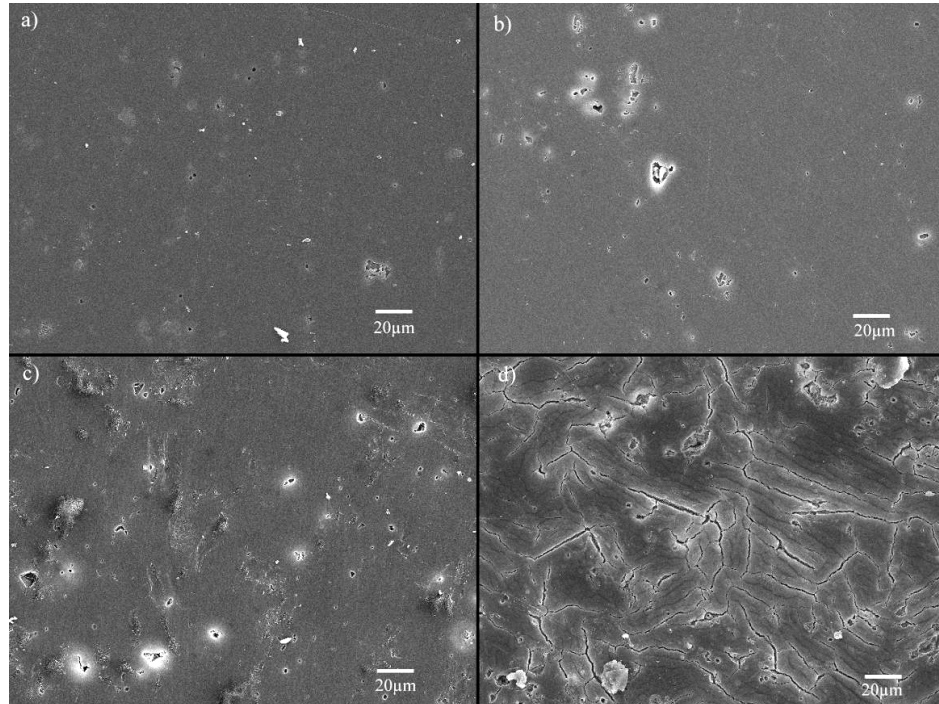


Figura 4.40 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 4% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 7075, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

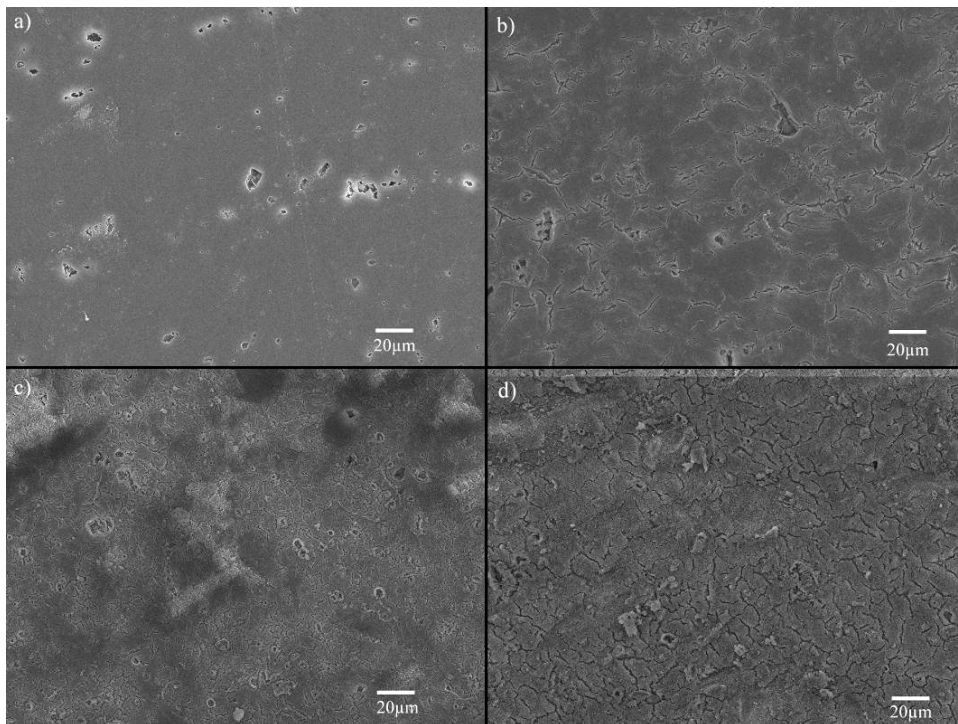


Figura 4.41 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 8% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 7075, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

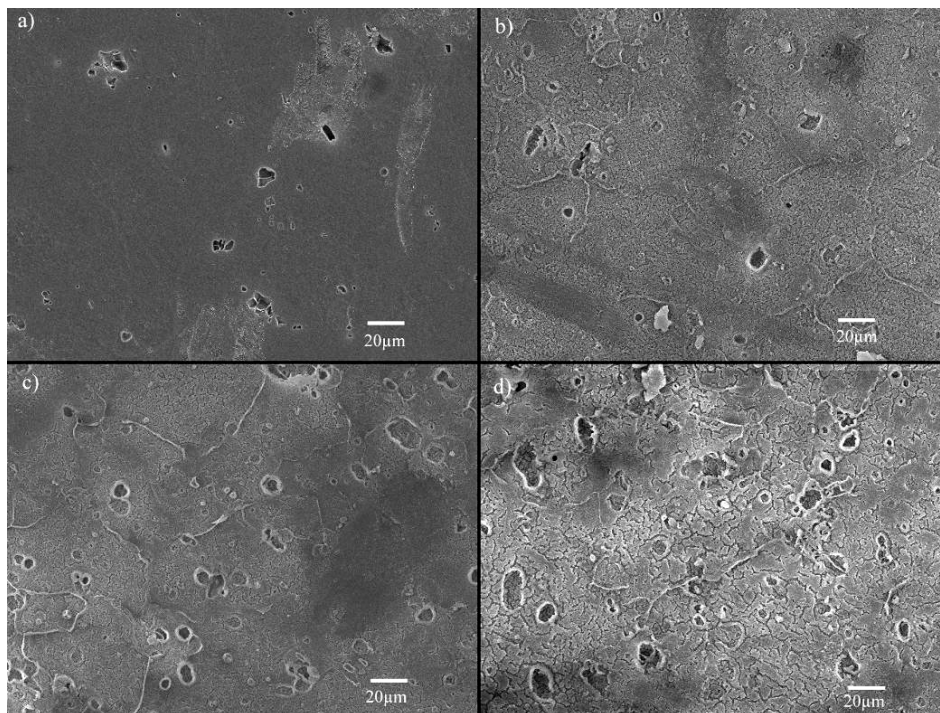


Figura 4.42 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 15% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 7075, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

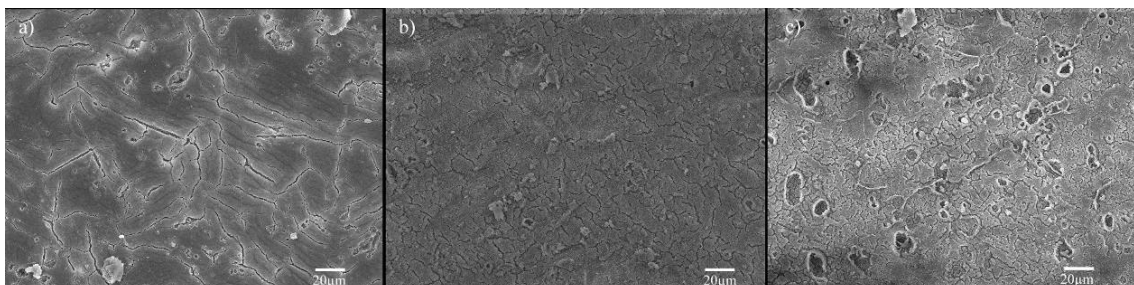


Figura 4.43 - superfície do óxido, amostras anodizadas durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%. Liga 7075, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

4.3.1.4. Liga 1200

As figuras 4.44, 4.45, 4.46 e 4.47 mostram as micrografias da superfície do óxido obtidas para a liga 1200 anodizadas em diferentes condições de processo. Para esta liga, o ataque ao óxido, com conseqüente aumento da porosidade superficial, foi bem menos pronunciado que nos casos anteriores. Apenas pequenas

regiões com ataque foram observadas em algumas das condições de processo. A presença de trincas foi observada apenas na concentração de 15%, para tempo de anodização de 85 minutos.

Uma vez que liga 1200 não apresenta a formação de precipitados na matriz metálica em função de elementos de liga (apenas alguns poucos decorrentes de impurezas), e atribuindo-se a formação da porosidade superficial do filme anódico à dissolução de precipitados durante o processo de anodização, seria de se esperar que neste caso esta porosidade fosse bem menor. Assim, os resultados obtidos para esta liga reforçam esta hipótese.

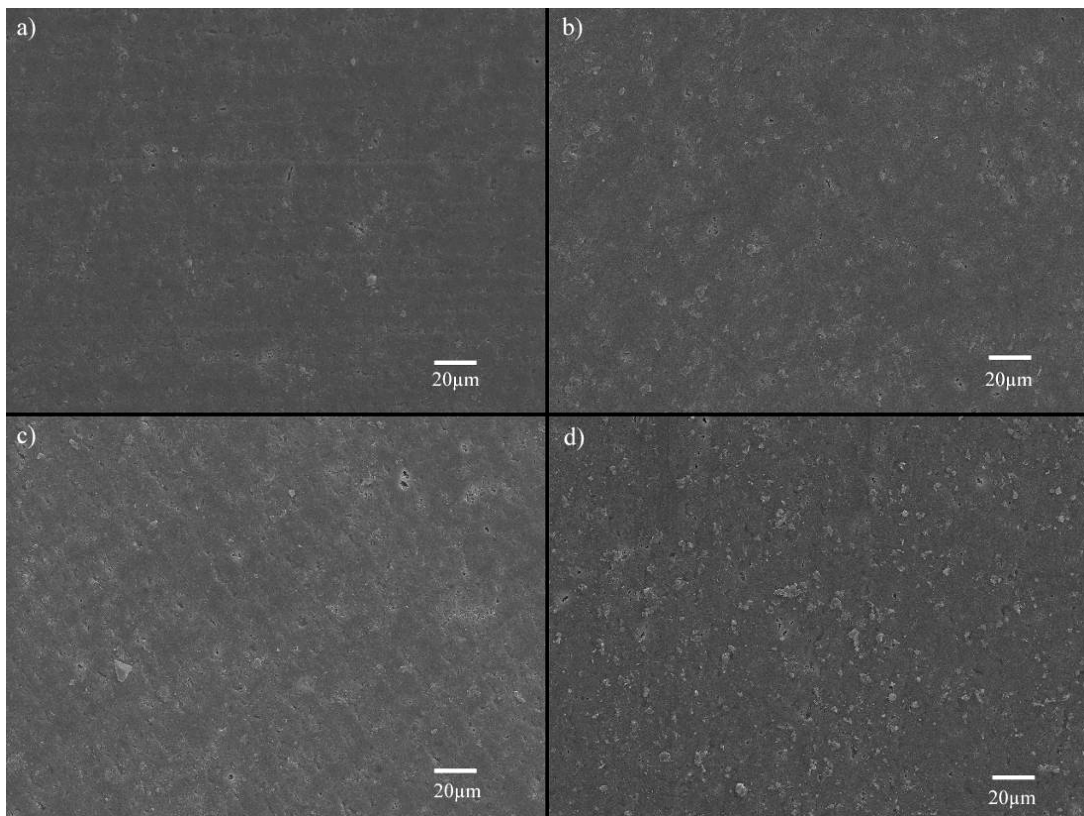


Figura 4.44 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 4% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 1200, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

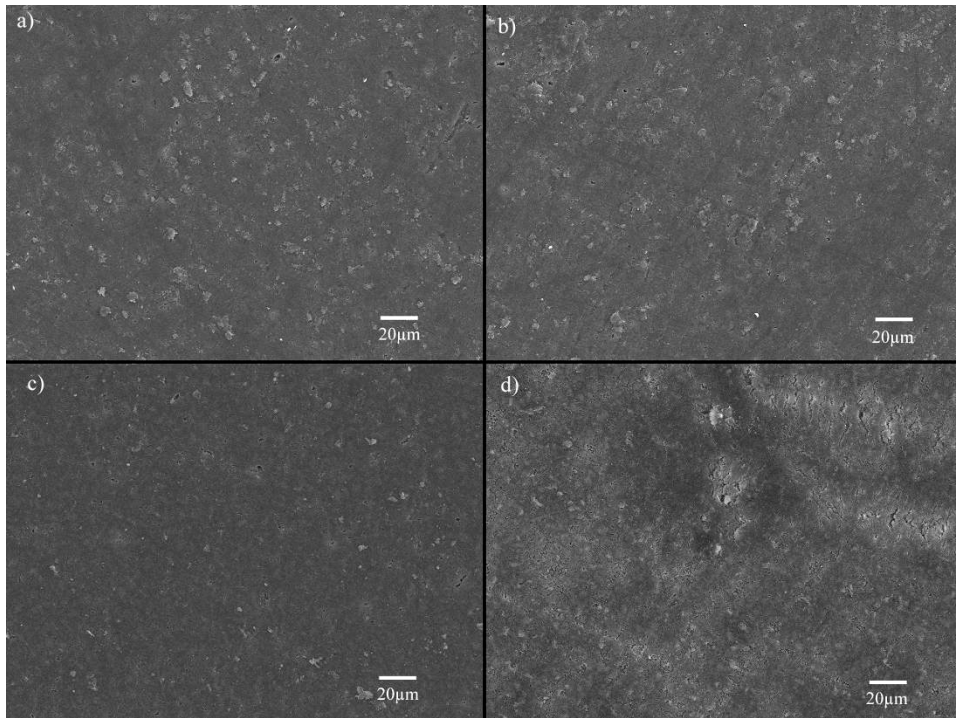


Figura 4.45 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 8% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 1200, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

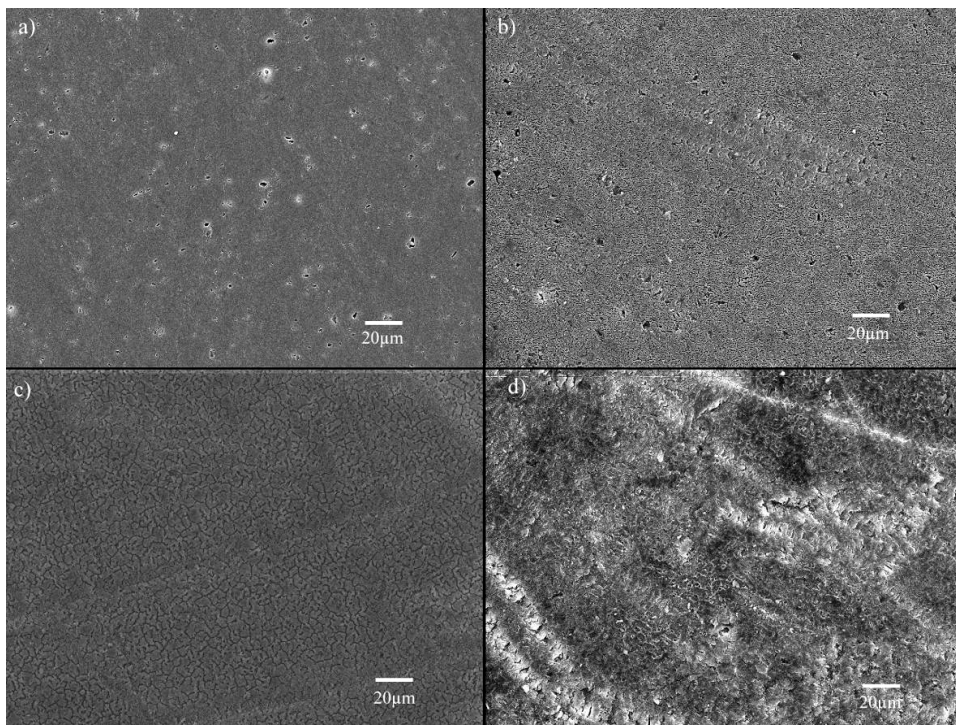


Figura 4.46 - superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 15% de H_2SO_4 , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 1200, corrente constante de 15 mA/cm^2 .

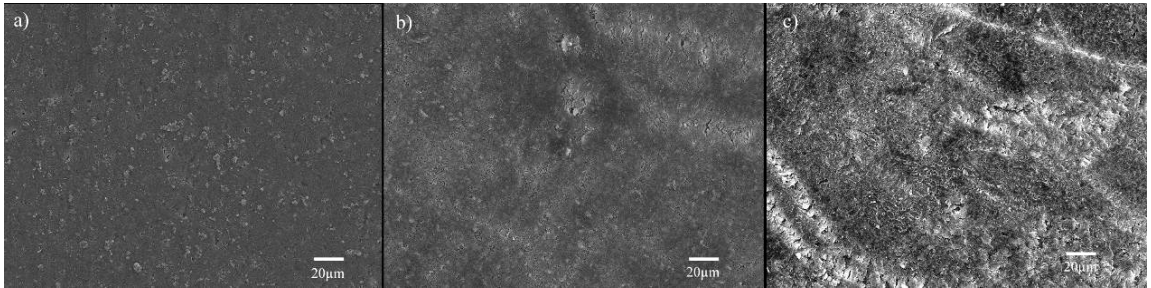


Figura 4.47 - superfície do óxido, amostras anodizadas durante 85 minutos em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.

A formação de trincas no filme anódico está relacionada basicamente ao aparecimento de tensões residuais no mesmo, que por sua vez são resultantes da expansão volumétrica que ocorre quando uma determinada quantidade de metal é transformada em óxido. A razão entre o volume de óxido formado e o volume de alumínio que deu origem a este óxido (razão Pilling Bedworth) é de 1.28 podendo causar o destacamento do filme, especialmente sobre superfícies curvas [85]. A espessura até a qual um filme pode crescer antes do aparecimento de trincas depende da sua capacidade para suportar ou para relaxar as tensões que aparecem durante o processo de anodização.

Como existe expansão volumétrica devido à diferença de densidade entre o alumínio e a alumina, é de se esperar que em regiões próximas à interface metal/óxido existam tensões residuais de tração no substrato metálico e de compressão no óxido, orientadas mais ou menos paralelas a esta interface, pois o crescimento lateral do óxido é estrangulado pelo metal. Entretanto, resultados publicados na literatura [89] mostram que, para ligas AA5657 H28 (0,8% de magnésio, restante alumínio) anodizadas em ácido sulfúrico a 22°C, as tensões residuais produzidas no óxido são sempre trativas, independem da espessura do filme e aumentam em magnitude com o aumento da tensão aplicada durante o processo.

Admitindo-se que as tensões residuais no filme de óxido em regiões próximas à interface metal/óxido (camada barreira) sejam compressivas, e que a formação de trincas na superfície do óxido seja decorrente do aparecimento/relaxamento de tensões de tração nesta região, pode-se supor a existência de um perfil de tensões residuais ao longo da espessura do filme, de modo a balancear as tensões compressivas no óxido que porventura não o tenham sido pelas tensões de tração no substrato metálico, uma vez que a soma de tensões residuais deve ser nula.

Deste modo, fatores como espessura final do filme, dissolução pelo eletrólito, quantidade e morfologia dos precipitados e porosidade da camada de óxido devem ter influência neste perfil de tensões e na formação das trincas observadas nas micrografias aqui apresentadas. A tabela 4.1 resume as condições de processo para cada uma das ligas estudadas e aquelas nas quais houve a formação de trincas superficiais no óxido.

Tabela 4.1 – condições de processo nas quais houve formação de trincas superficiais na superfície do óxido (células hachuradas).

[H2SO4]	4%				8%				15%			
Liga/tempo de anodização	25	45	65	85	25	45	65	85	25	45	65	85
1200												
2024 T3												
2024 recozida												
7075 T6												

4.3.2. Vistas em seção transversal do óxido

Neste item são apresentadas micrografias em seção transversal das amostras, como anodizadas, sem qualquer tratamento posterior. Foram obtidas micrografias de amostras anodizadas em todas as condições estudadas neste trabalho (variação da liga, tempo de processo e concentração de eletrólito).

4.3.2.1. Liga 2024 T3

As figuras 4.48, 4.49, 4.50 e 4.51 mostram as micrografias em seção transversal de amostras da liga 2024 T3, anodizadas em três concentrações de eletrólito (4%, 8% e 15%) em diferentes tempos de processo.

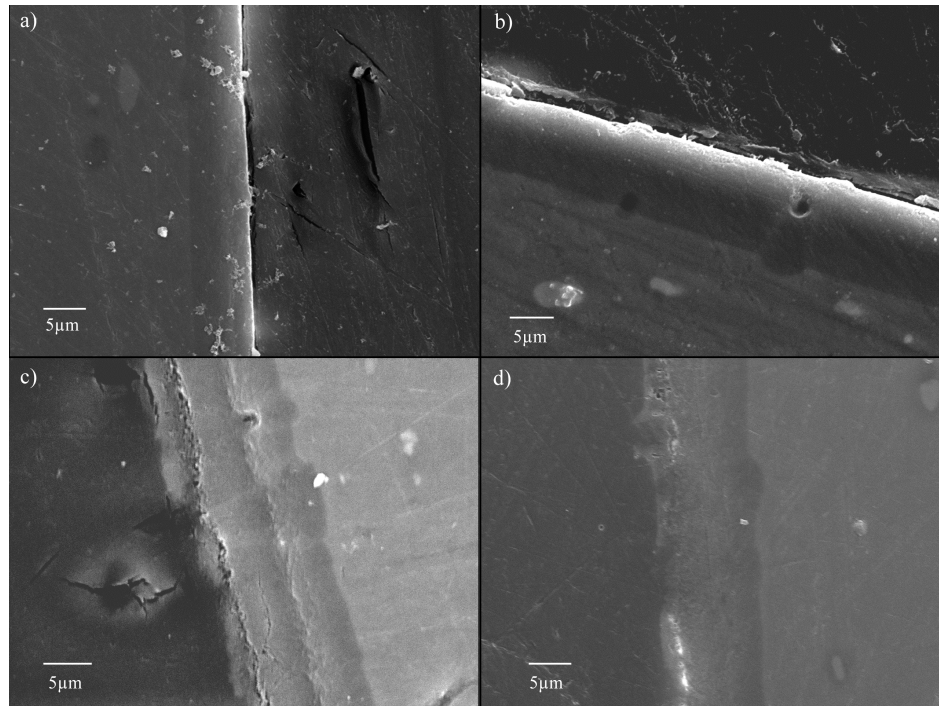


Figura 4.48 - Seção transversal, liga 2024 T3 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.

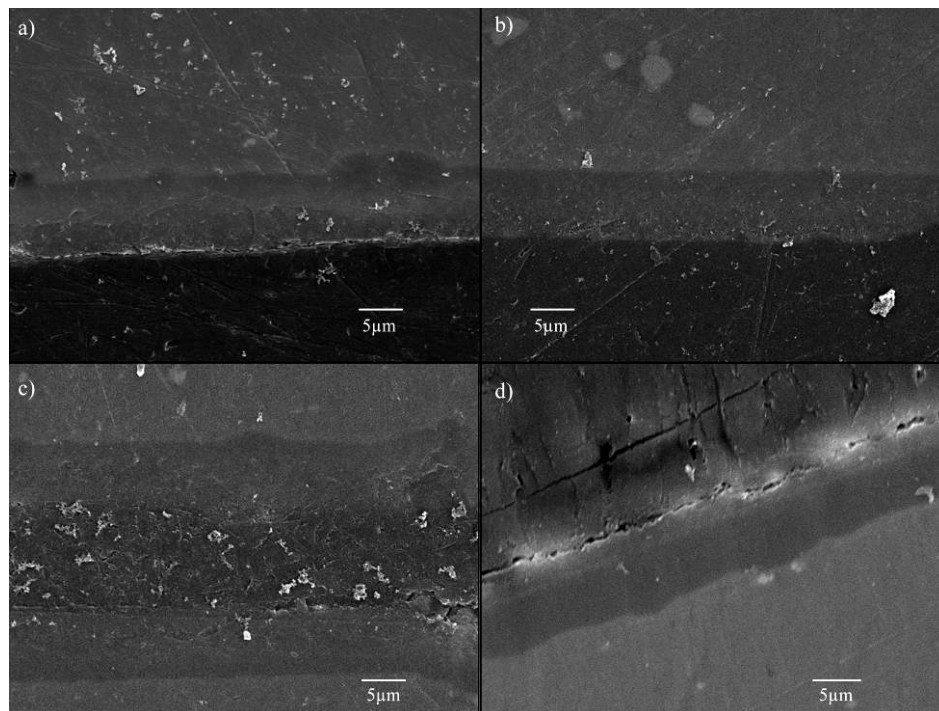


Figura 4.49 - Seção transversal, liga 2024 T3 anodizada em concentração de 8% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.

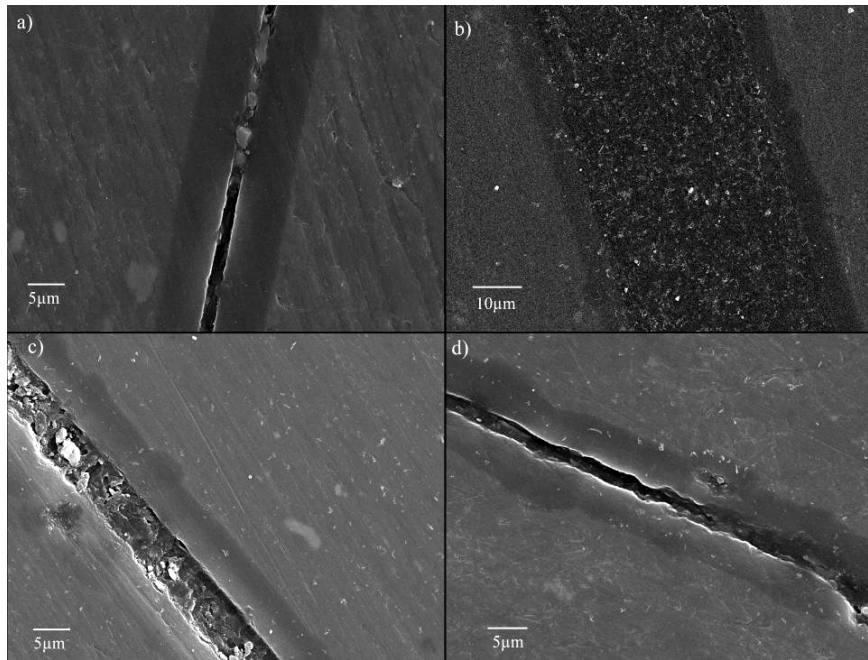


Figura 4.50 - Seção transversal, liga 2024 T3 anodizada em concentração de 15% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.

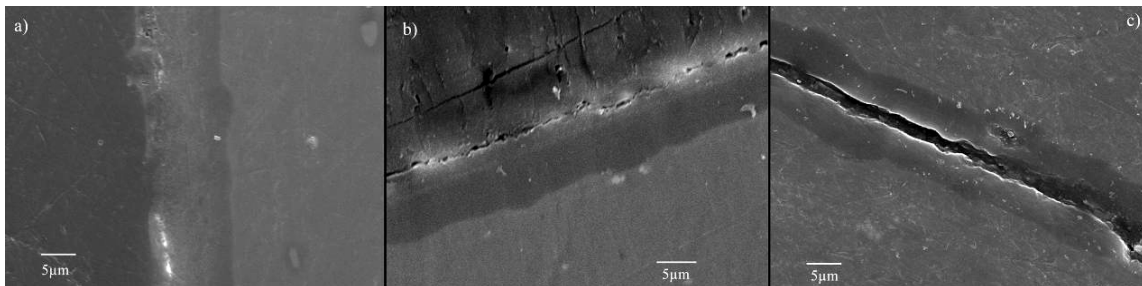


Figura 4.51 - Seção transversal, liga 2024 T3 durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.

Através da análise das micrografias, pode-se observar que a interface metal/óxido não é plana para todas as condições de processo. A rugosidade da mesma parece aumentar com o tempo de processo, para cada uma das concentrações, e este efeito de enrugamento parece ser mais pronunciado para concentrações maiores de ácido no eletrólito. Esta parece ser uma tendência geral para todas as ligas, exceto para a liga 1200, cujo efeito de enrugamento da interface parece ser menos pronunciado. As medidas realizadas pela técnica de análise de imagem fornecerão dados numéricos sobre este fenômeno, que poderá então ser melhor analisado (ver seção 4.4).

Este efeito pode ser explicado pela formação da porosidade superficial durante o processo de anodização; a criação de “buracos” na superfície faria com que nestas regiões o filme se “aprofundasse” mais, mantendo sua espessura constante (ver figura 4.29). Para que isto possa acontecer, assume-se que a velocidade de formação global do filme, dada pela diferença entre a velocidade de crescimento da interface metal/óxido e a velocidade de dissolução da interface óxido/eletrólito, é uniforme sobre toda a área da amostra sendo anodizada. A figura mostra 4.52 um esquema ilustrativo de como este mecanismo poderia contribuir para o enrugamento da interface metal/óxido. Entretanto, nas micrografias de seção transversal obtidas por SEM não foi possível observar este fenômeno claramente, uma vez que nem sempre as ondulações na interface metal/óxido são acompanhadas por ondulações correspondentes na superfície do óxido. É provável, então, que outros mecanismos estejam atuando paralelamente de modo a causar este enrugamento.

A dissolução dos precipitados causada pelo eletrólito leva a uma redução localizada da espessura do óxido, facilitando assim a migração de íons através do óxido e contribuindo para a instabilidade da interface metal/óxido, uma vez que a camada de óxido cresce em ambas as direções.

Além disso, este mecanismo de dissolução da superfície, com conseqüente enrugamento da interface metal/óxido, pode também contribuir para o aparecimento de campos de tensões residuais heterogêneos, favorecendo a formação de trincas na superfície do óxido.

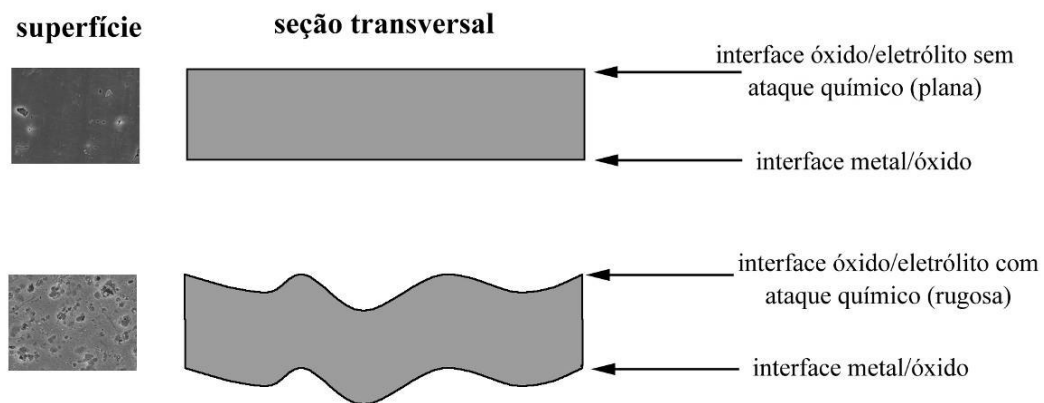


Figura 4.52 – possível mecanismo para enrugamento da interface metal/óxido (esquemático).

Não foi possível observar a estrutura de poros nem a presença de trincas nos filmes de óxido, possivelmente devido à metodologia empregada na preparação das amostras (lixamento e polimento da seção transversal). Para este tipo de caracterização, a microscopia eletrônica de transmissão mostrou-se mais adequada.

4.3.2.2. Liga 2024, condição recozida

As figuras 4.53, 4.54, 4.55 e 4.56 mostram as micrografias em seção transversal de amostras da liga 2024 na condição recozida, anodizadas em três concentrações de eletrólito (4%, 8% e 15%) em diferentes tempos de processo.

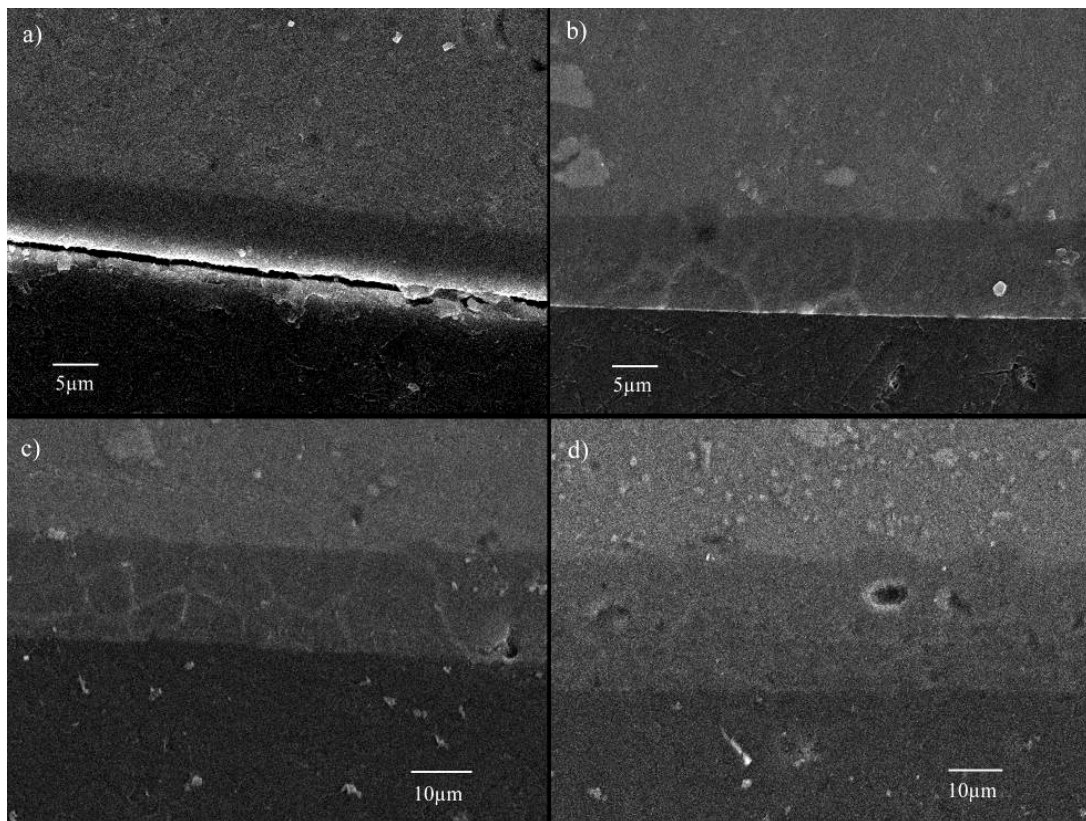


Figura 4.53 - Seção transversal, liga 2024 recozida anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.

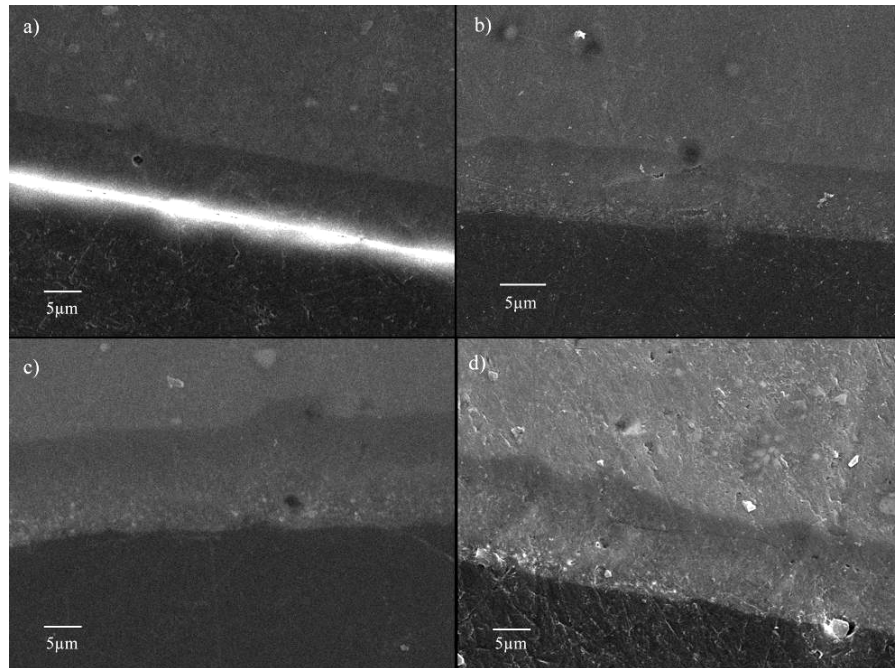


Figura 4.54 - Seção transversal, liga 2024 recozida anodizada em concentração de 8% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.

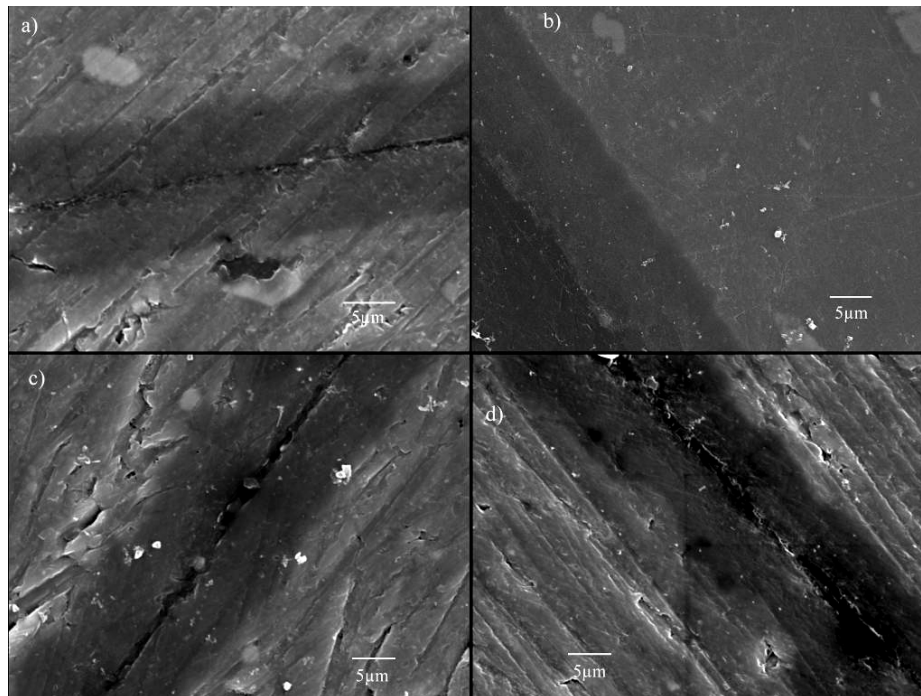


Figura 4.55 - Seção transversal, liga 2024 recozida anodizada em concentração de 15% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.

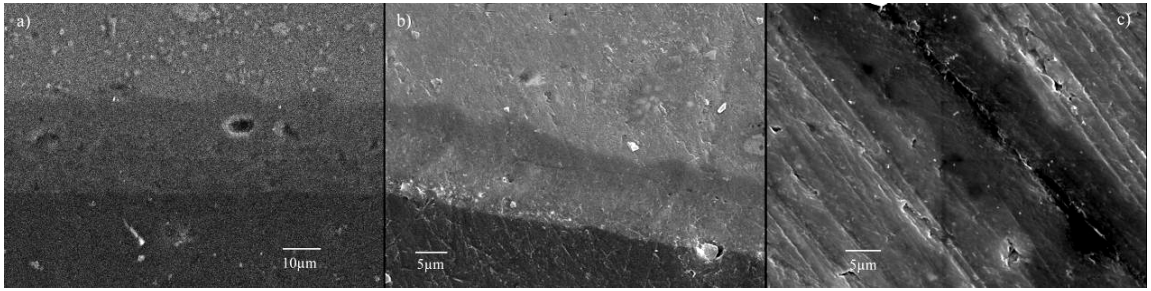


Figura 4.56 - Seção transversal, liga 2024 recozida anodizada durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.

4.3.2.3. Liga 7075

As figuras 4.57, 4.58, 4.59 e 4.60 mostram as micrografias em seção transversal de amostras da liga 2024 na condição recozida, anodizadas em três concentrações de eletrólito (4%, 8% e 15%) em diferentes tempos de processo.

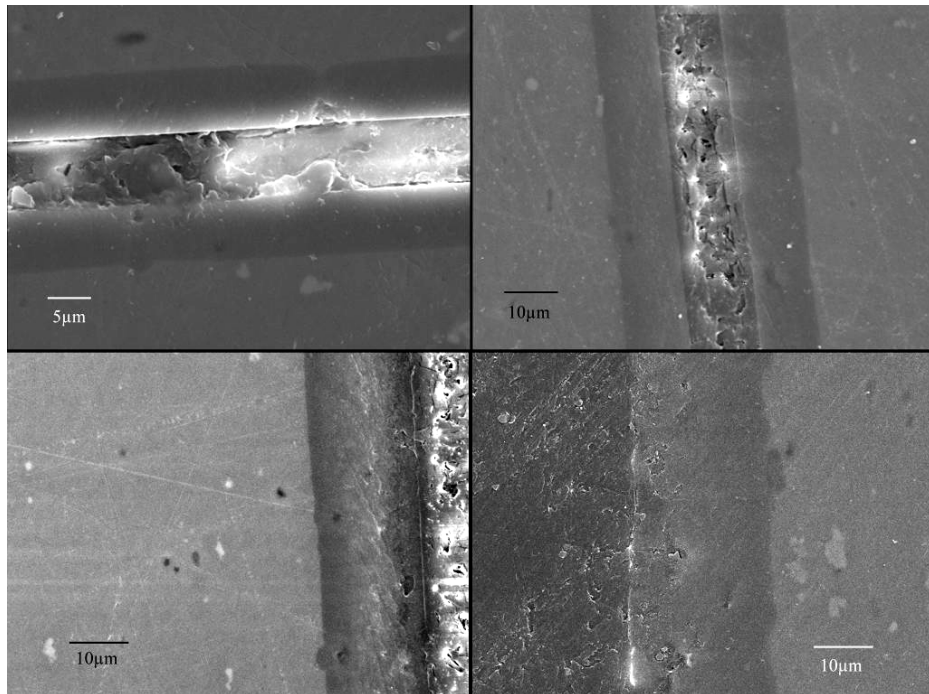


Figura 4.57 - Seção transversal, liga 7075 T6 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.

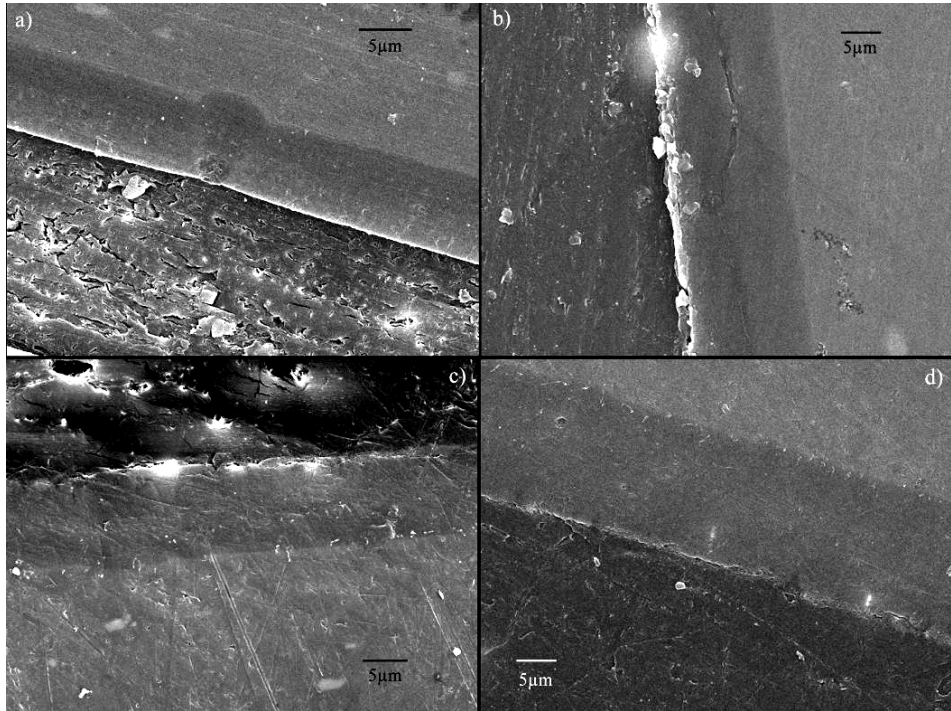


Figura 4.58 - Seção transversal, liga 7075 T6 anodizada em concentração de 8% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.

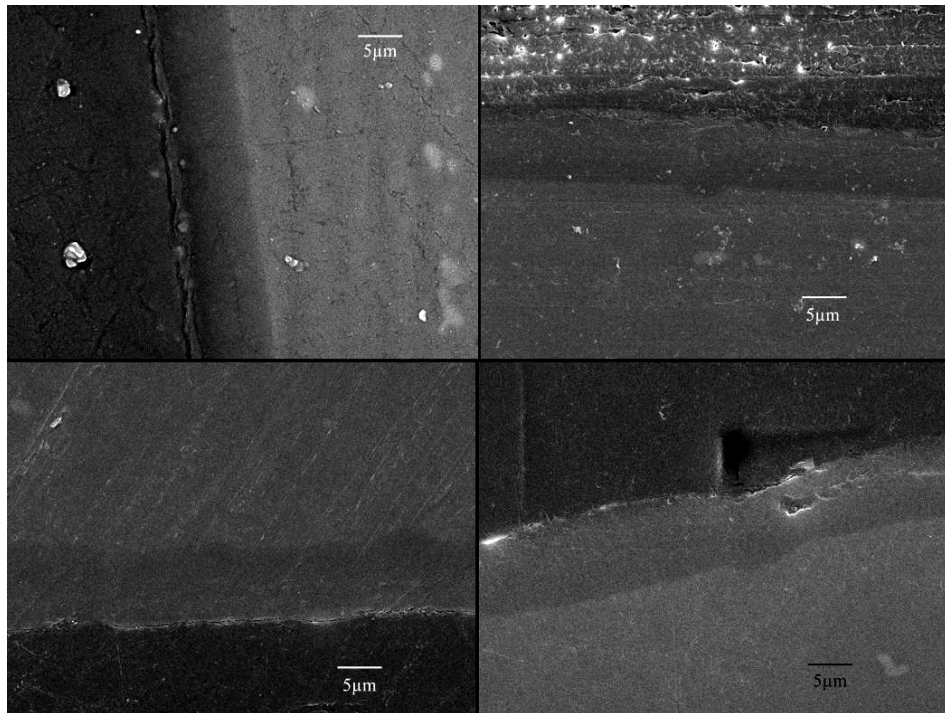


Figura 4.59 - Seção transversal, liga 7075 T6 anodizada em concentração de 15% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.

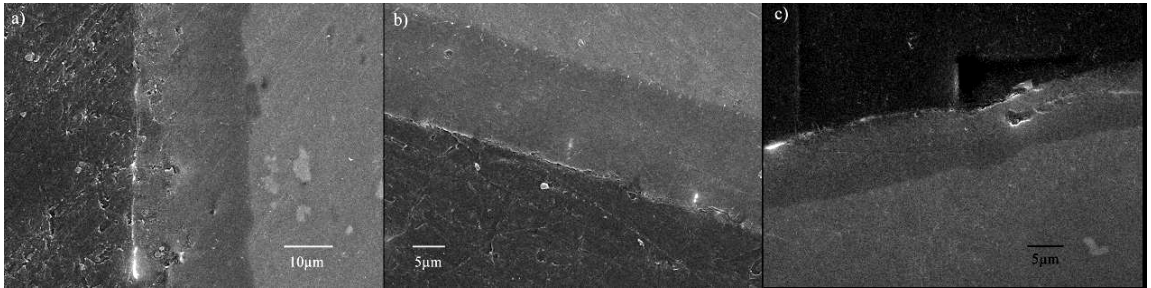


Figura 4.60 - Seção transversal, liga 7075 T6 anodizada durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.

4.3.2.4. Liga 1200

As figuras 4.61, 4.62, 4.63 e 4.64 mostram as micrografias em seção transversal de amostras da liga 2024 na condição recozida, anodizadas em três concentrações de eletrólito (4%, 8% e 15%) em diferentes tempos de processo.

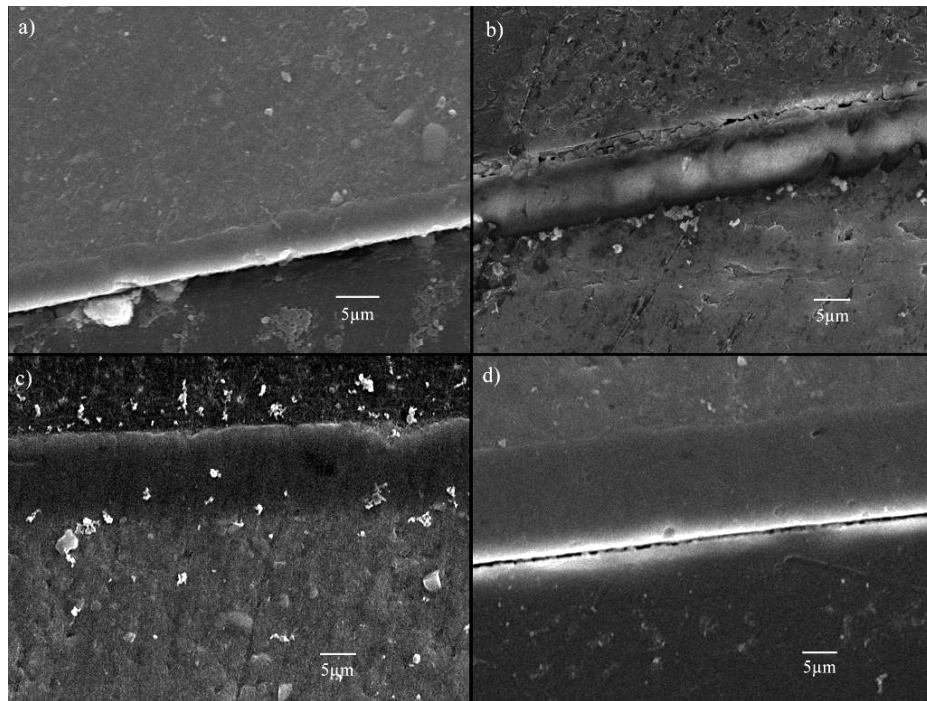


Figura 4.61 - Seção transversal, liga 1200 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min

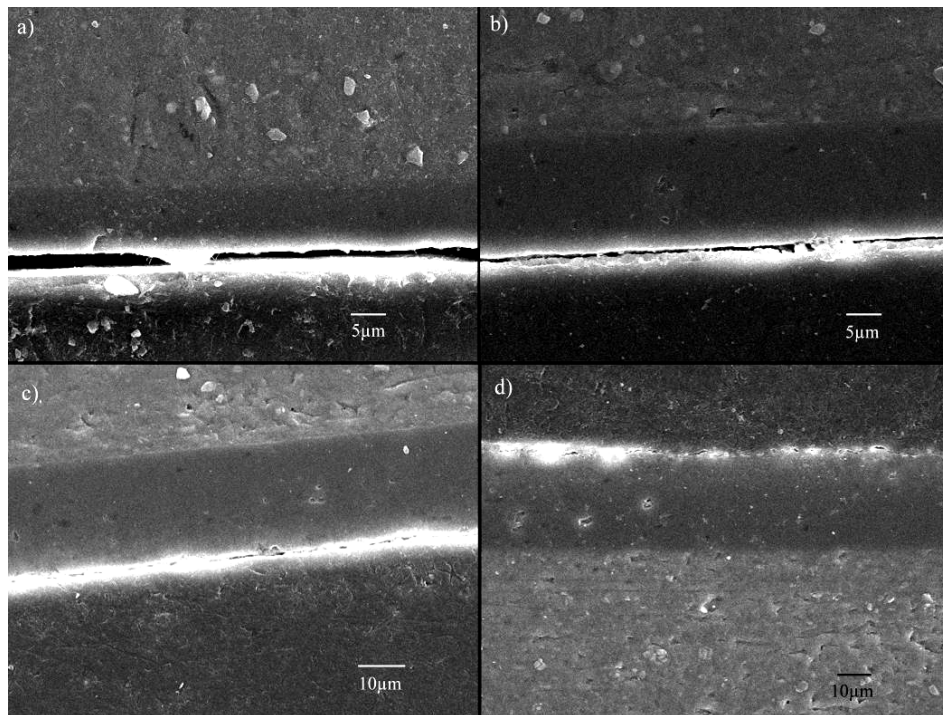


Figura 4.62 - Seção transversal, liga 1200 anodizada em concentração de 8% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.

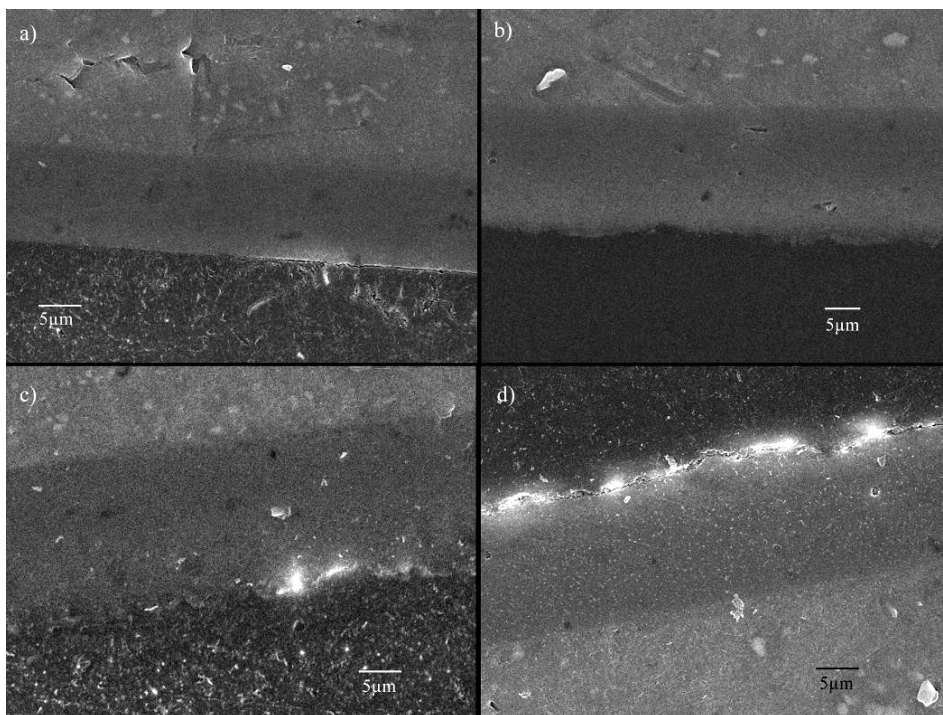


Figura 4.63 - Seção transversal, liga 1200 anodizada em concentração de 15% de H_2SO_4 , durante (a) 25 min, (b) 45 min, (c) 65 min e (d) 85 min.

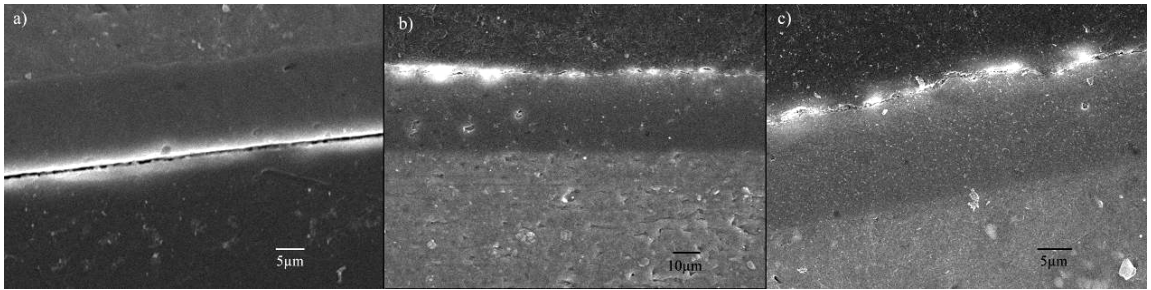


Figura 4.64 - Seção transversal, liga 1200 anodizada durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%.

4.3.2.5. Análises de EDS do óxido

Para verificação complementar da presença ou não de elementos de liga nos óxidos formados na liga 7075 (concentrações de ácido sulfúrico no eletrólito: 4%, 8% e 15%) e na liga 2024 (concentrações de 4% e 8%), foram feitas medidas de EDS em cada uma destas condições, nas mesmas amostras que foram analisadas ao SEM. É importante ressaltar que as análises realizadas no SEM são mais representativas do que aquelas feitas ao TEM, uma vez que a área analisada é maior. Os resultados obtidos são mostrados nas figuras de 4.65 a 4.69 a seguir.

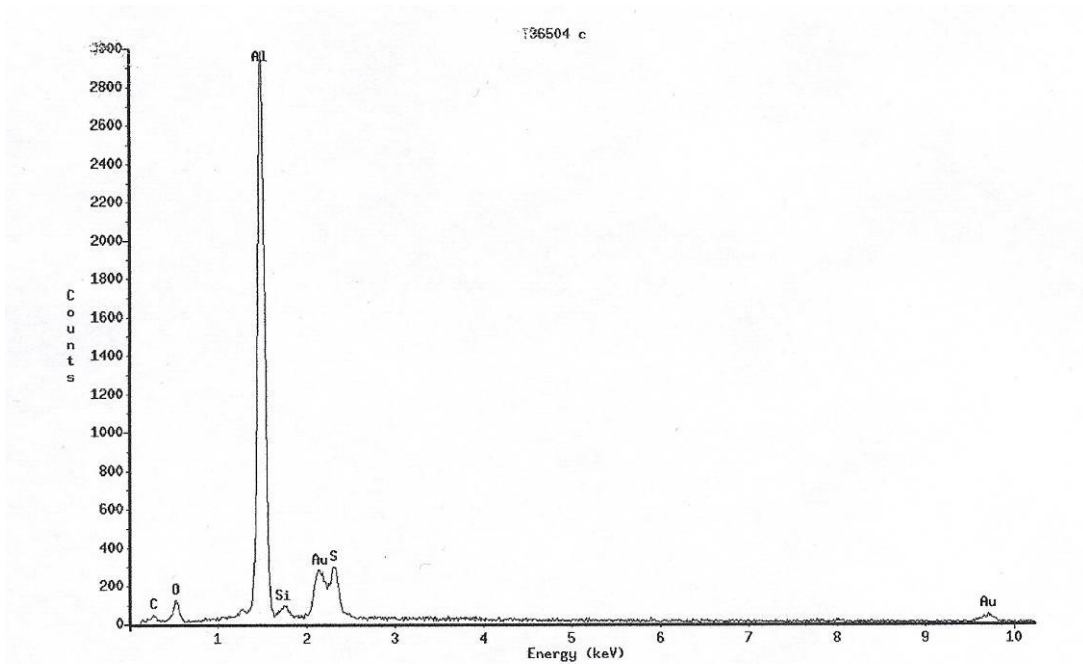


Figura 4.65 – Espectro de EDS da liga 2024 T3 anodizada em solução aquosa de ácido sulfúrico 4%.

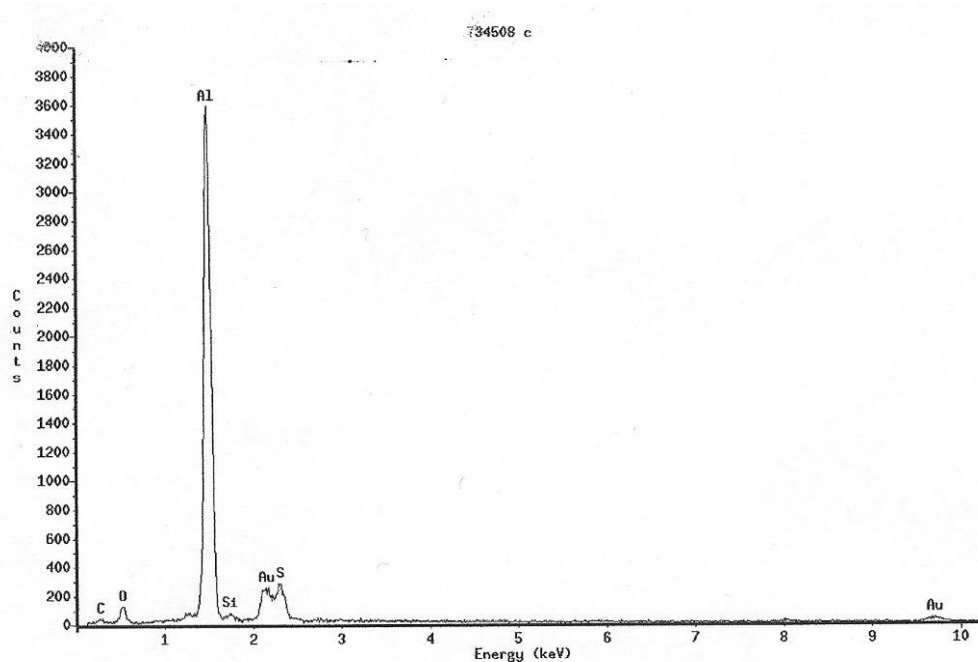


Figura 4.66 – Espectro de EDS da liga 2024 T3 anodizada em solução aquosa de ácido sulfúrico 8%.

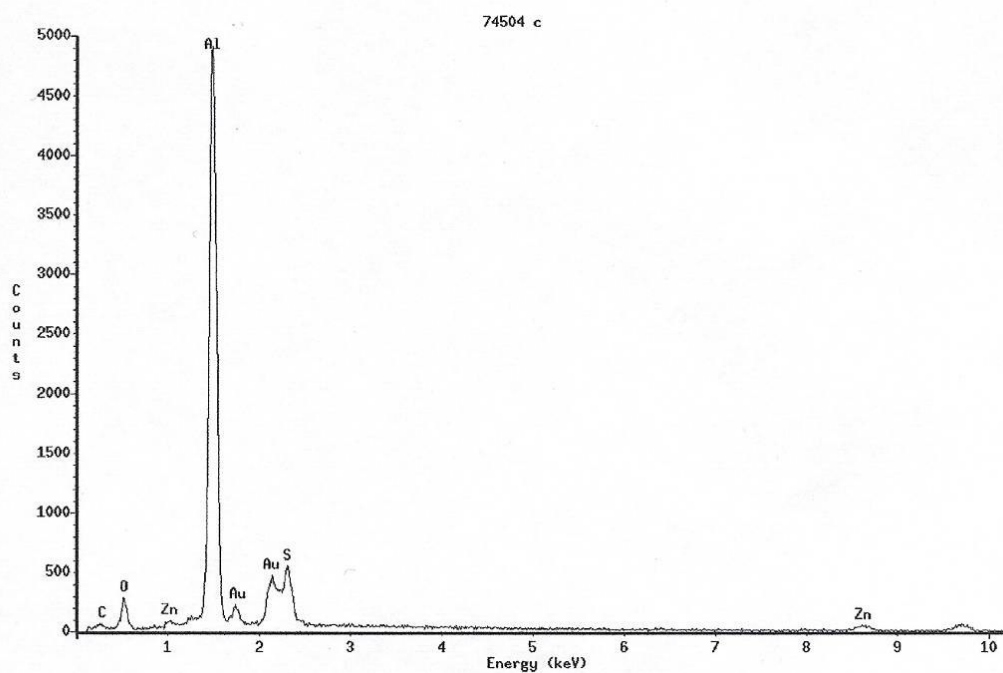


Figura 4.67 – Espectro EDS da liga 7075 anodizada em solução aquosa de ácido sulfúrico 4%.

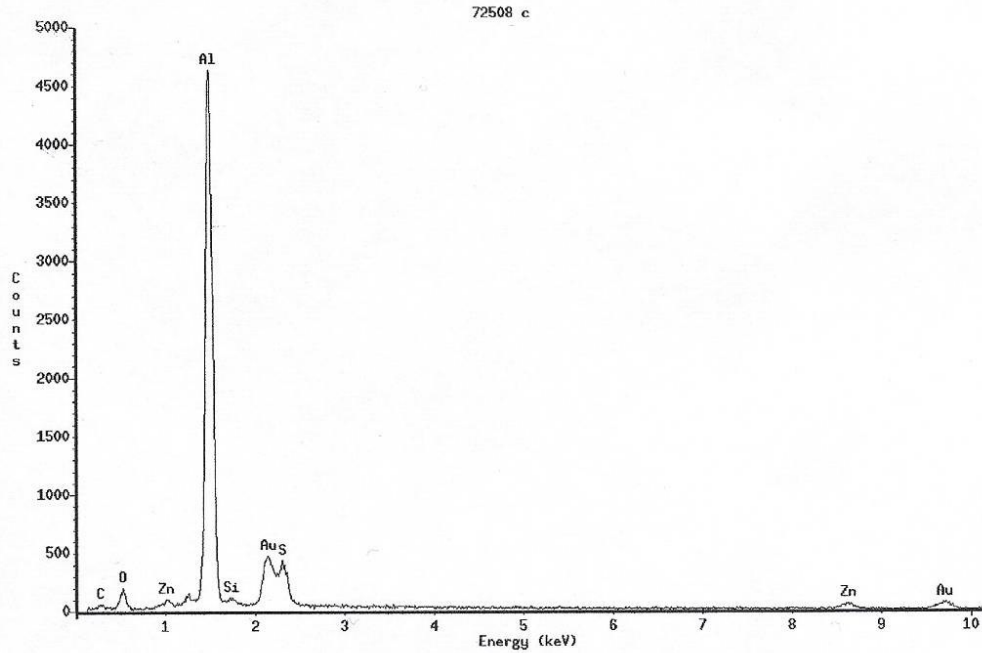


Figura 4.68 – Espectro de EDS da liga 7075 anodizada em solução aquosa de ácido sulfúrico 8%.

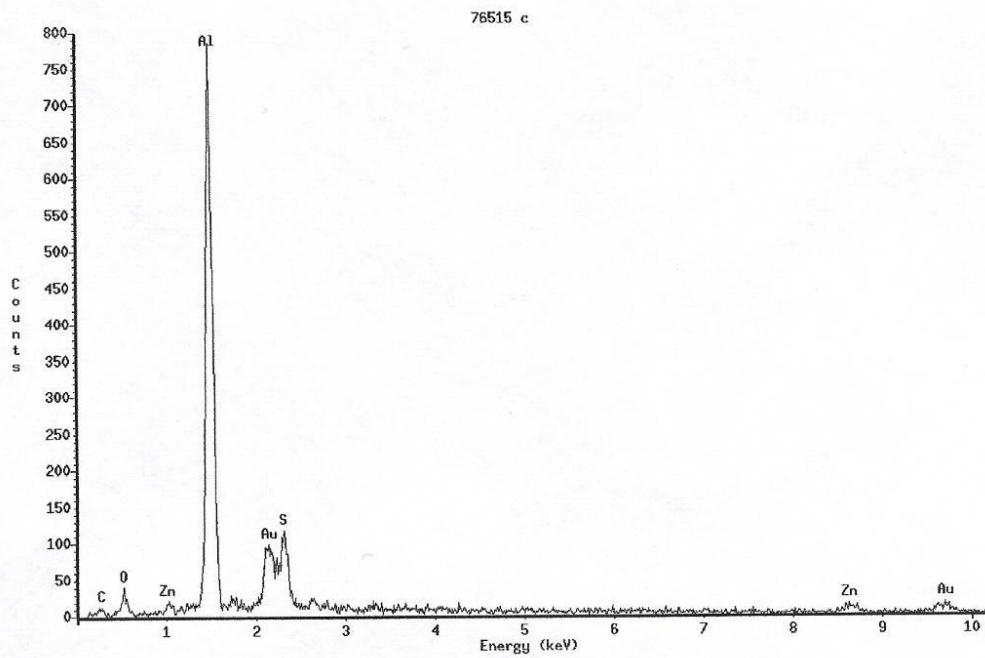


Figura 4.69 – Espectro de EDS da liga 7075 anodizada em solução aquosa de ácido sulfúrico 15%.

Para a liga 2024, foi observada a presença de alumínio, oxigênio e enxofre na camada de óxido, para ambas as concentrações de ácido sulfúrico no eletrólito (4% e 8%). Isto indica que, mesmo para concentrações menores de H_2SO_4 , os precipitados são completamente dissolvidos pelo eletrólito durante o processo de anodização. Já para a liga 7075, foi observado um pequeno pico relativo ao zinco, que é o elemento de liga com maior concentração para este material. Entretanto, mesmo para este elemento sua concentração no filme de óxido parece ser bem pequena, devido à altura do pico, que é pouco maior que o ruído presente no espectro de EDS. Os demais elementos presentes nesta liga (magnésio, manganês, cobre e cromo) foram completamente dissolvidos durante o processo de anodização. Os elementos Si e Au observados nos espectros são provenientes do processo de preparação das amostras (lixamento e deposição, respectivamente).

Estes resultados apóiam a interpretação descrita anteriormente sobre o mecanismo de formação da porosidade observada na superfície do óxido. O fato de os poros serem maiores em tamanho e quantidade em função tanto do tempo de processo como da concentração de H_2SO_4 explica-se pela facilidade com que o eletrólito penetra nas regiões previamente atacadas. Em outras palavras, os precipitados que estão sendo dissolvidos agem como sítios de nucleação dos poros, que aumentam de tamanho à medida que o tempo e a concentração aumentam porque a dissolução do próprio óxido de alumínio torna-se mais intensa nestas regiões.

4.3.3. Amostras seladas – vistas de topo

As micrografias apresentadas neste item mostram a superfície do óxido após o processo de selagem. Para a liga 2024 T3, a selagem foi feita após a anodização nas três concentrações de eletrólito, enquanto que para as demais ligas somente após a anodização em concentração de 15%. Todas as amostras seladas foram anodizadas em tempos de 25 e 85 minutos.

As figuras de 4.70 a 4.75 são as micrografias da liga 2024 T3 após o processo de selagem em água fervente durante 30 e 60 minutos. As condições de anodização de cada uma das amostras está indicada na legenda das figuras.

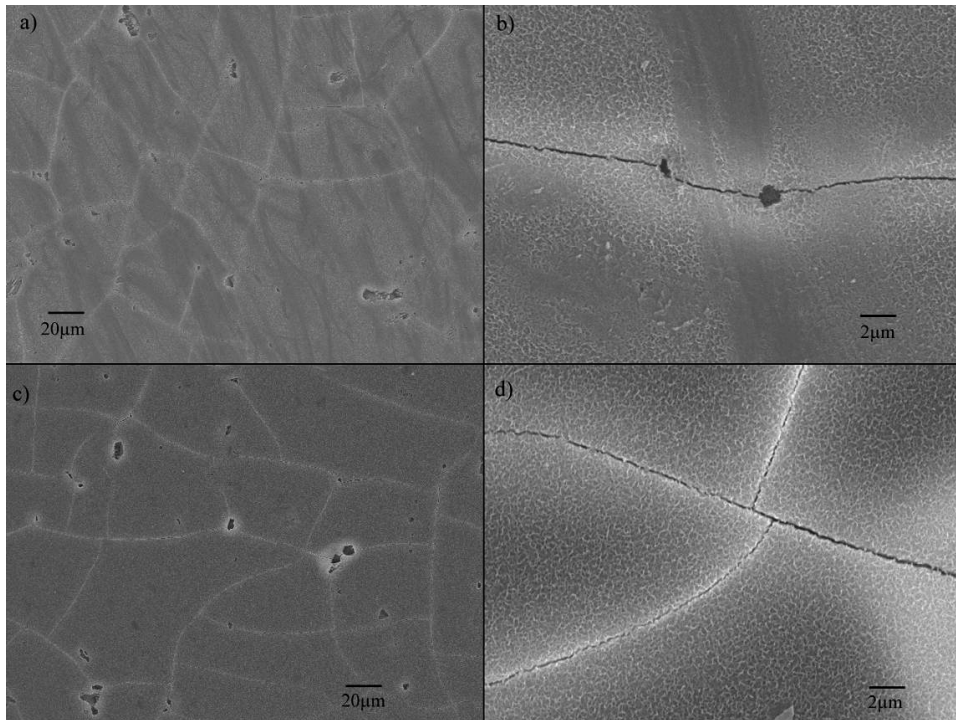


Figura 4.70 - superfície do óxido após a selagem. Liga 2024 T3, amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 4% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos

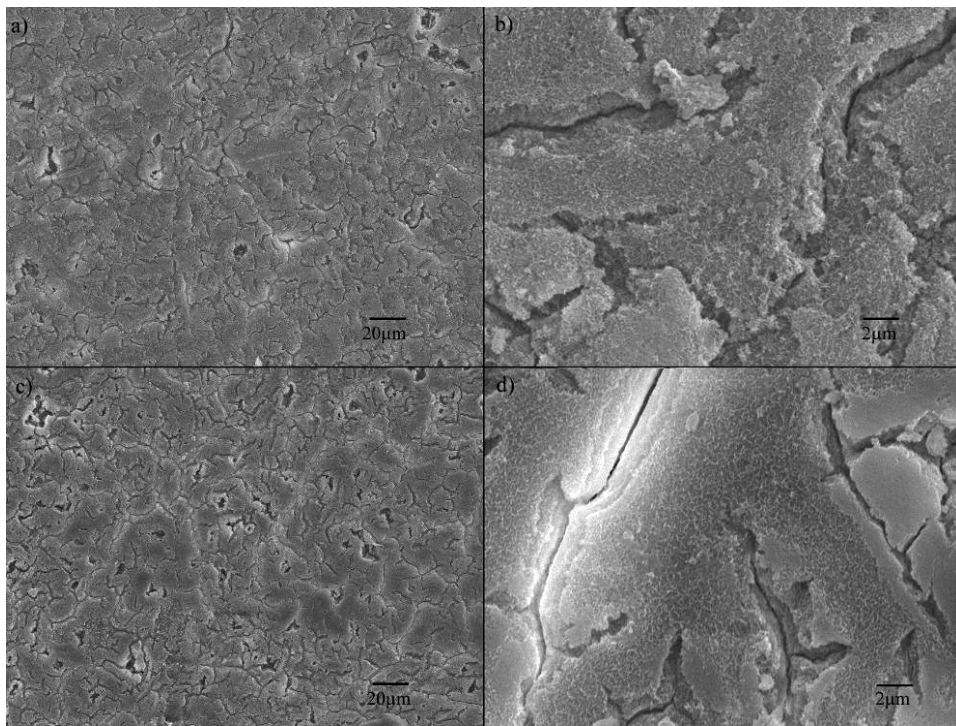


Figura 4.71 - superfície do óxido após a selagem. Liga 2024 T3, amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 4% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos

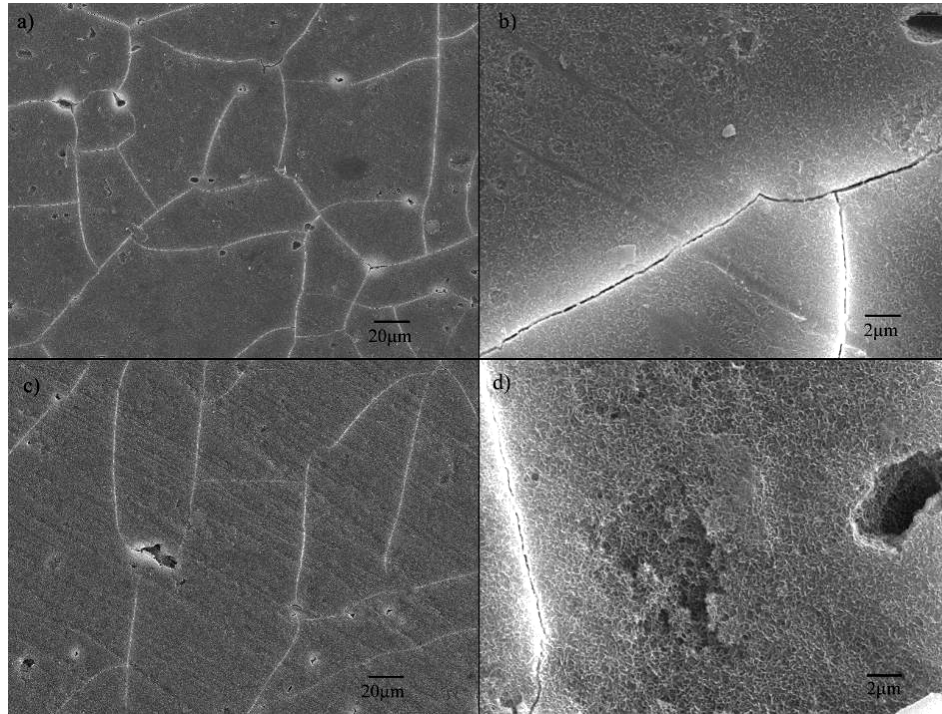


Figura 4.72 - superfície do óxido após a selagem. Liga 2024 T3, amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 8% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos

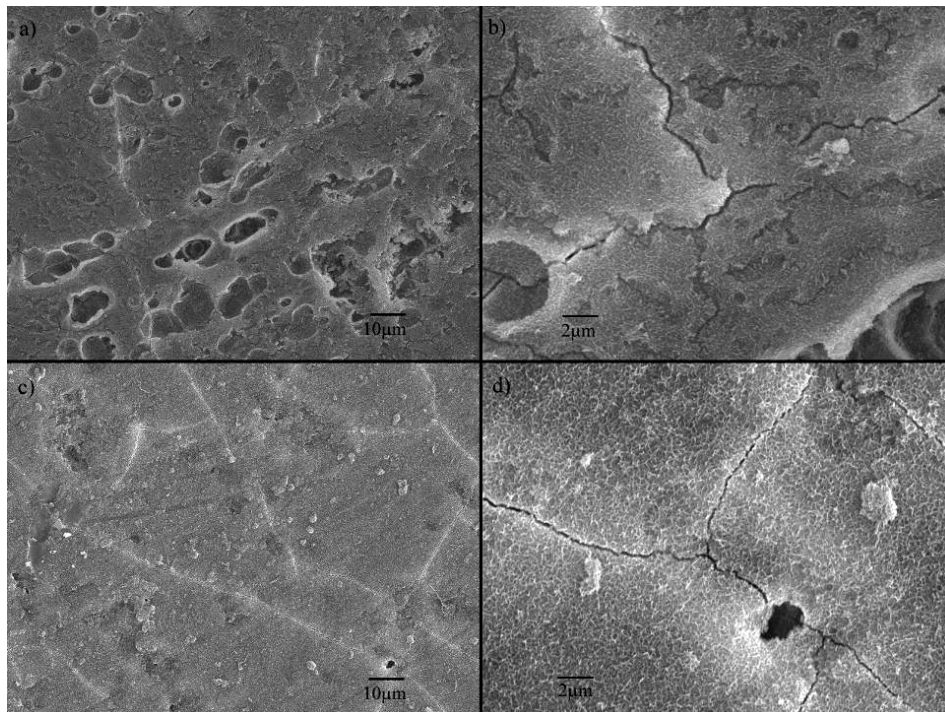


Figura 4.73 - superfície do óxido após a selagem. Liga 2024 T3, amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 8% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos

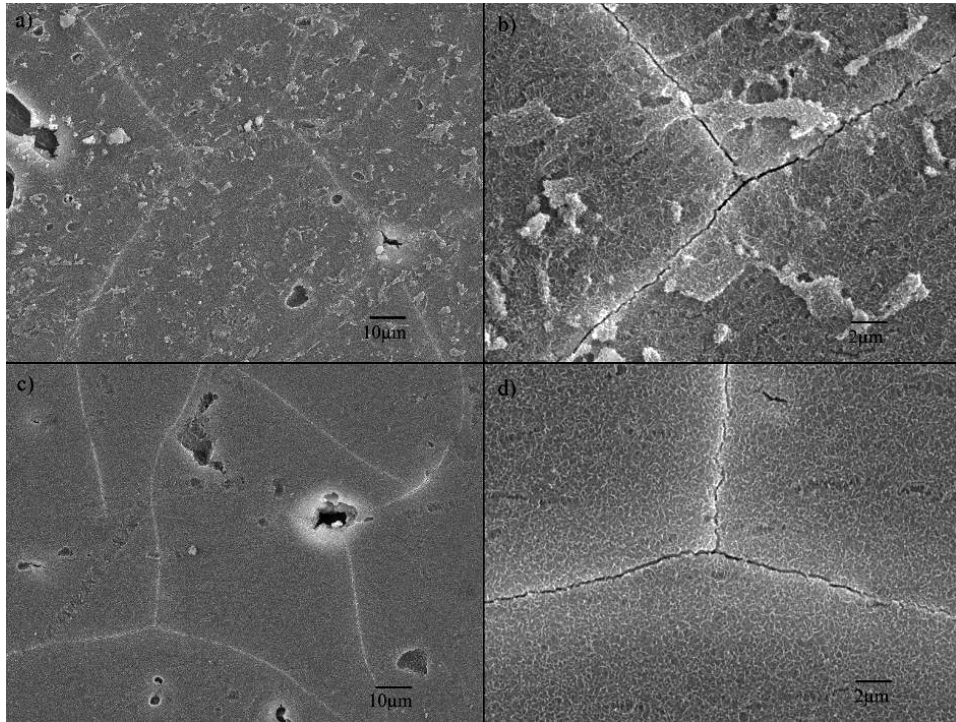


Figura 4.74 - superfície do óxido após a selagem. Liga 2024 T3, amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos

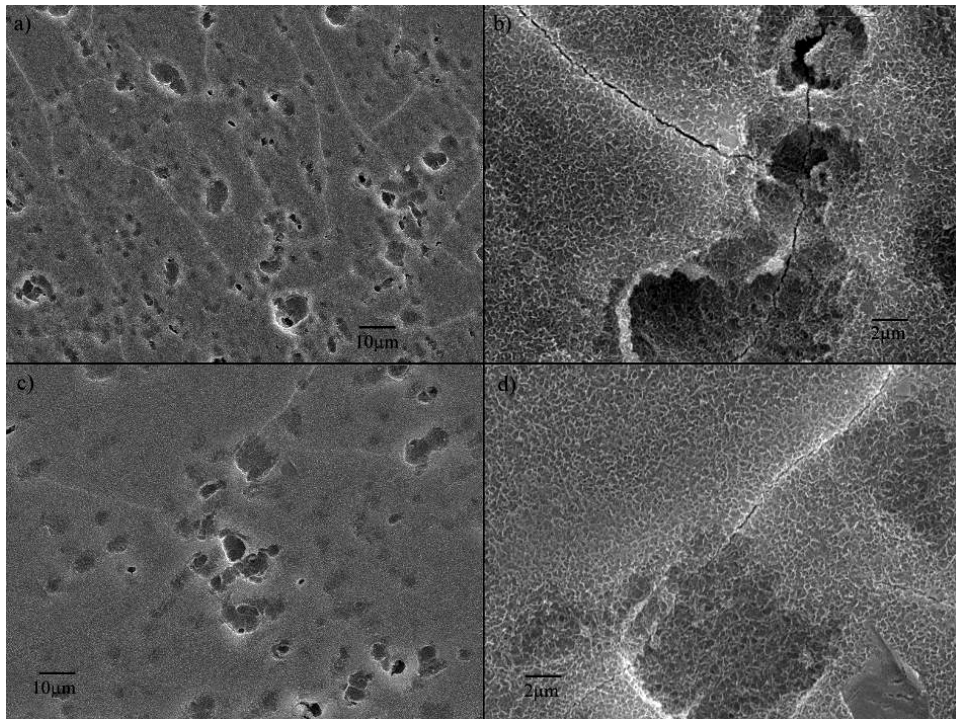


Figura 4.75 - superfície do óxido após a selagem. Liga 2024 T3, amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos

Em todas as condições de anodização/selagem, foi observada a presença de trincas na superfície do óxido, maiores e mais pronunciadas do que aquelas observadas em algumas condições das amostras apenas anodizadas, como apresentado anteriormente. Mesmo em amostras que não apresentavam trincas na condição apenas anodizada foi observada a presença de trincas após a selagem. Isto indica que houve um processo de relaxamento de tensões trativas no óxido próximas a superfície do óxido e que as mesmas são geradas no processo de selagem.

Durante a selagem, espera-se que haja uma expansão volumétrica do filme de óxido, devido à incorporação de água na estrutura do mesmo. Assim, tem-se um caso semelhante àquele que ocorre durante a anodização, com tensões o aparecimento de tensões trativas na interface logo abaixo da não selada e a formação de um perfil de tensões na camada selada, sendo que as tensões em regiões próximas à superfície do óxido são trativas, com conseqüente aparecimento das trincas observadas nas micrografias apresentadas. Os resultados obtidos com o uso da microscopia eletrônica de transmissão mostram que a selagem não ocorre ao longo de toda a espessura do óxido, e uma interface entre as camadas selada e não selada pode ser observada claramente. Deste modo, a expansão da camada selada é estrangida pela camada não selada, e o balanceamento das tensões acaba por gerar tensões trativas próximas à superfície, como discutido anteriormente.

Aparentemente, estas trincas são mais pronunciadas nas amostras seladas após anodização em 25 minutos, para as três concentrações de eletrólito. A princípio, isto poderia estar relacionado à menor espessura do filme de óxido, o que facilitaria o processo de propagação da trinca, mas nem sempre a espessura do filme é maior para maiores tempos de anodização (ver resultados de análise de imagens). Assim, o processo de relaxamento de tensões com conseqüente formação de trincas mais pronunciadas pode ser mais intenso nas amostras anodizadas em menor tempo, uma vez que para aquelas anodizadas em maior tempo já pode ter havido um relaxamento prévio decorrente do processo de dissolução dos precipitados durante a anodização. Tal fato pode ser confirmado pelos dados mostrados na tabela 4.1, na qual se verifica que houve formação de trincas decorrentes da anodização (indicando um processo de relaxamento de tensões) apenas para amostras anodizadas em tempos maiores. De um modo geral, a

morfologia das trincas não pareceu sofrer influência do tempo de selagem (30 ou 60 minutos).

Esta análise pode ser estendida para as demais ligas estudadas (2024 recozida, 7075 e 1200), cujas micrografias são mostradas a seguir (figuras 4.76 - 4.81).

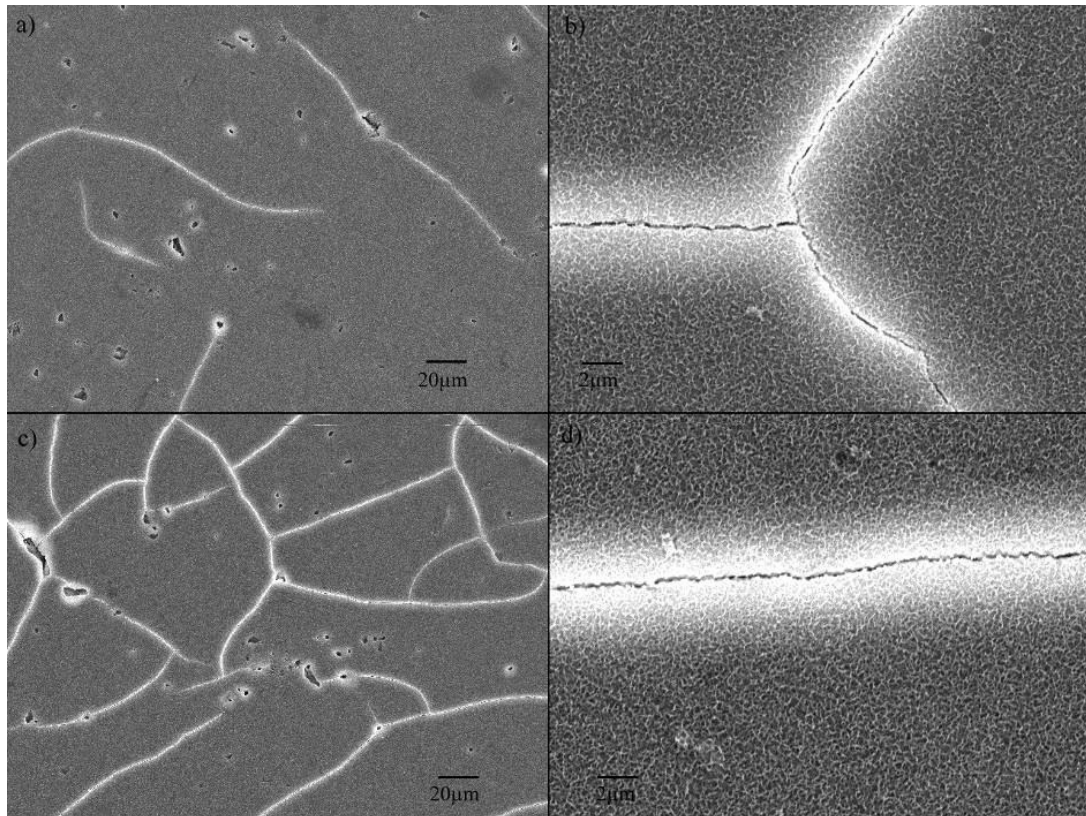


Figura 4.76 - superfície do óxido após a selagem. Liga 2024 recozida, amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.

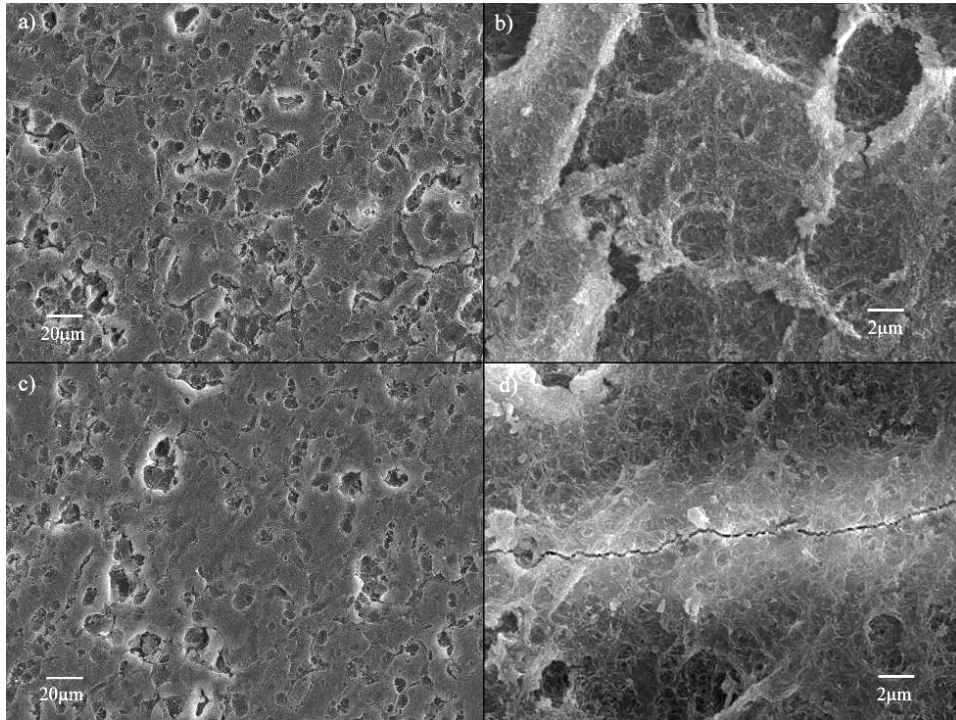


Figura 4.77 - superfície do óxido após a selagem. Liga 2024 recozida, amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.

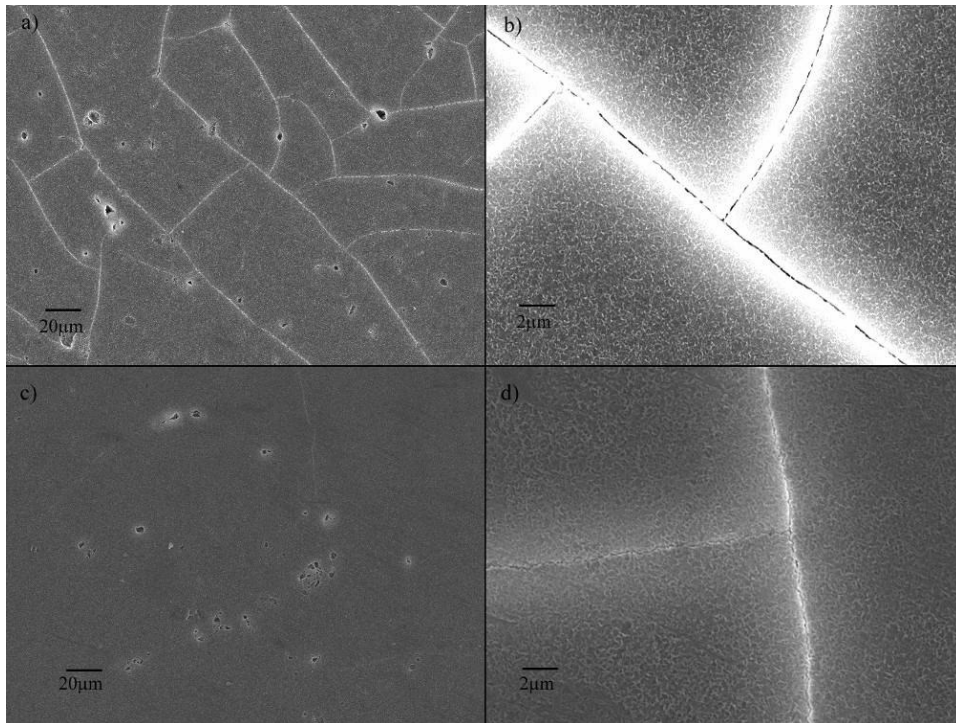


Figura 4.78 - superfície do óxido após a selagem. Liga 7075, amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.

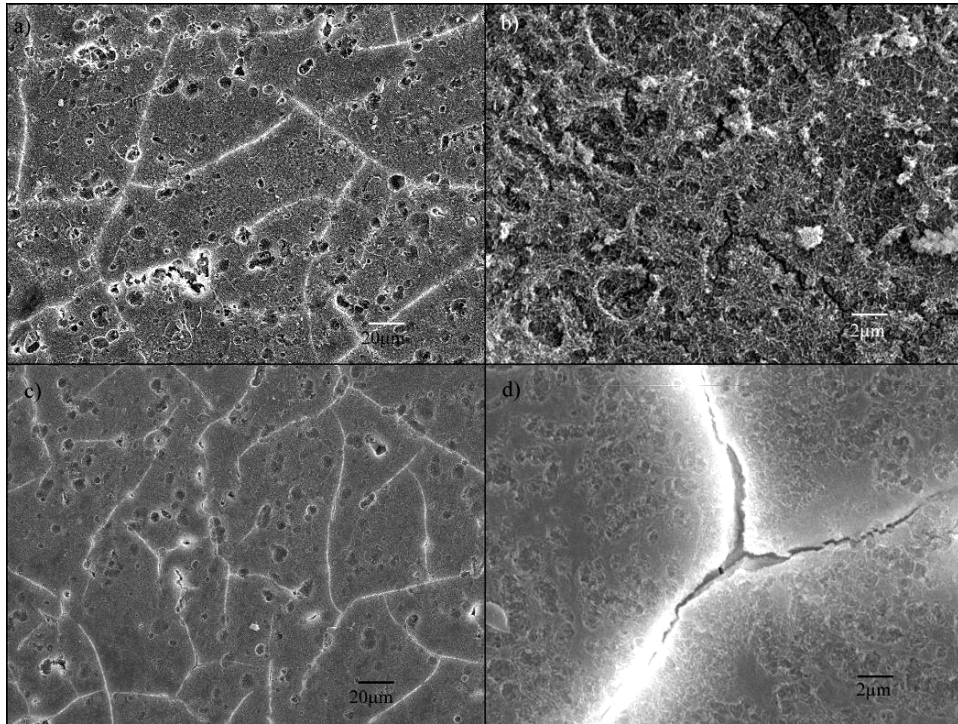


Figura 4.79 - superfície do óxido após a selagem. Liga 7075, amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.

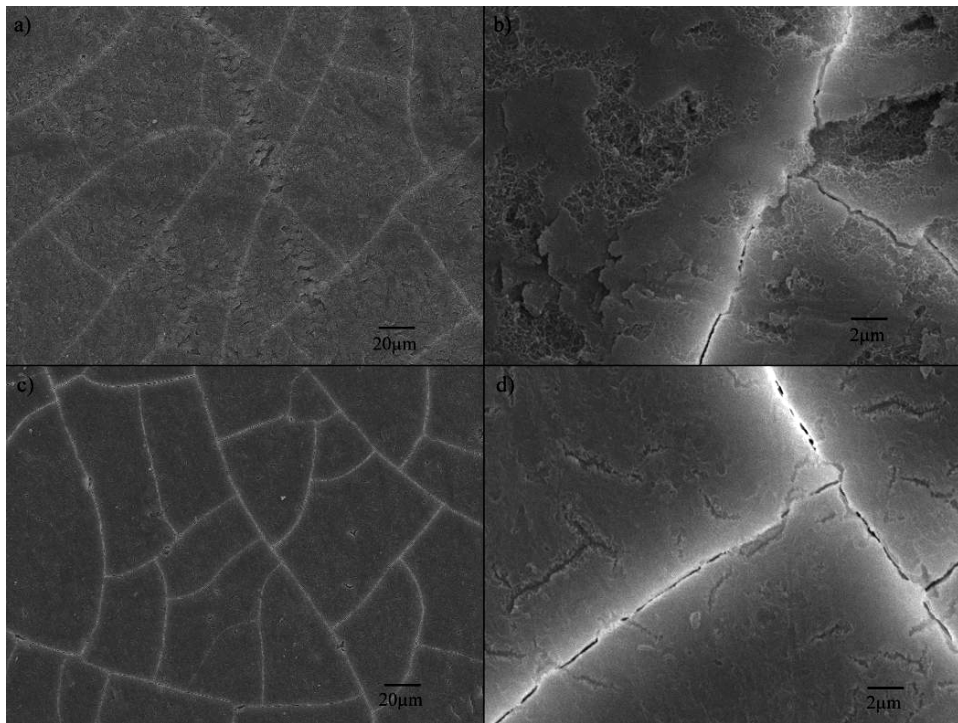


Figura 4.80 - superfície do óxido após a selagem. Liga 1200, amostras anodizadas durante 25 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.

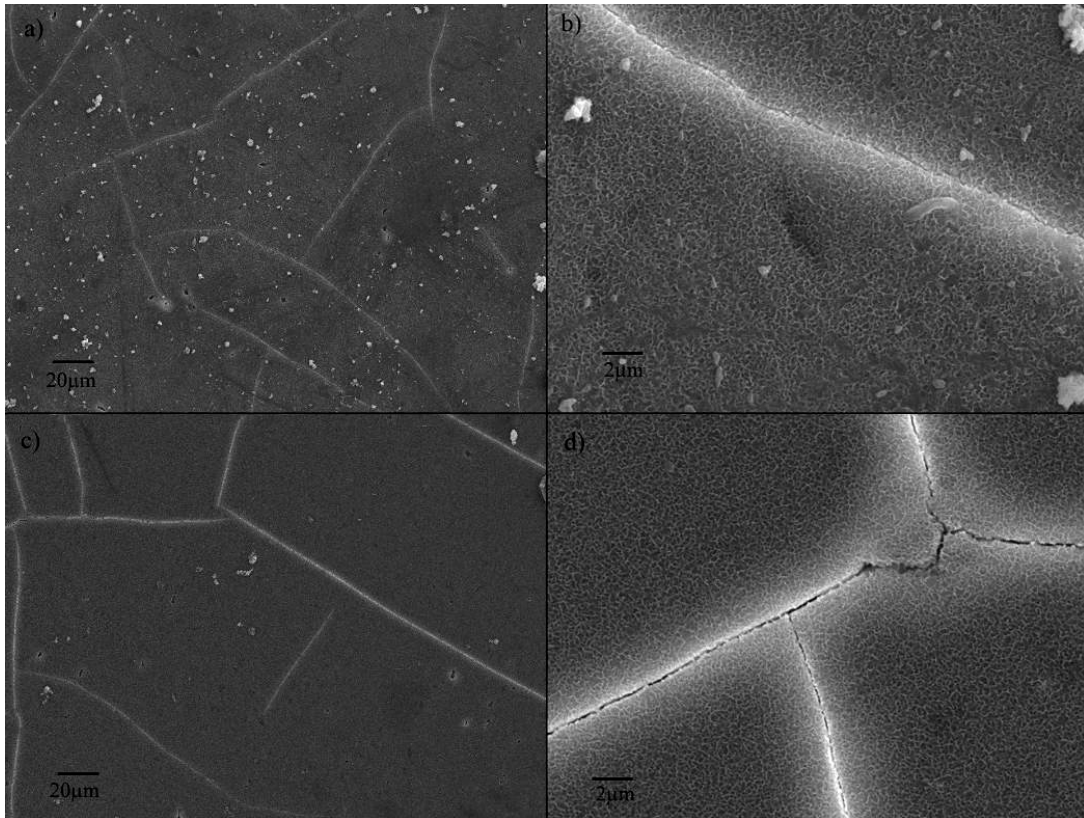


Figura 4.81 - superfície do óxido após a selagem. Liga 1200, amostras anodizadas durante 85 minutos em concentração de 15% e seladas em água fervente durante (a) e (b) 30 minutos, (c) e (d) 60 minutos.

No caso específico da liga 1200, ao contrário das demais, observou-se a ocorrência de trincas apenas em algumas regiões das amostras, enquanto que a maior parte da superfície analisada mostrou-se livre de trincas. As imagens aqui apresentadas são de regiões trincadas; micrografias em seção transversal mostrando regiões isentas de trincas são apresentadas no item a seguir.

4.3.4. Amostras seladas com resfriamento lento

Em algumas amostras, o processo de selagem foi modificado. Ao invés de sofrerem um resfriamento brusco logo após o término do processo, estas amostras foram resfriadas lentamente depois de transcorrido o tempo de selagem, a partir da temperatura do processo até aproximadamente 40°C. Isto foi feito para verificar se a presença de trincas na superfície do óxido era decorrente do processo de selagem

em si ou decorrente de variações bruscas na temperatura (choques térmicos). A figura 4.82 mostra a curva de resfriamento, enquanto que a figura 4.83 mostra micrografias obtidas por SEM da superfície do óxido selado após este processo.

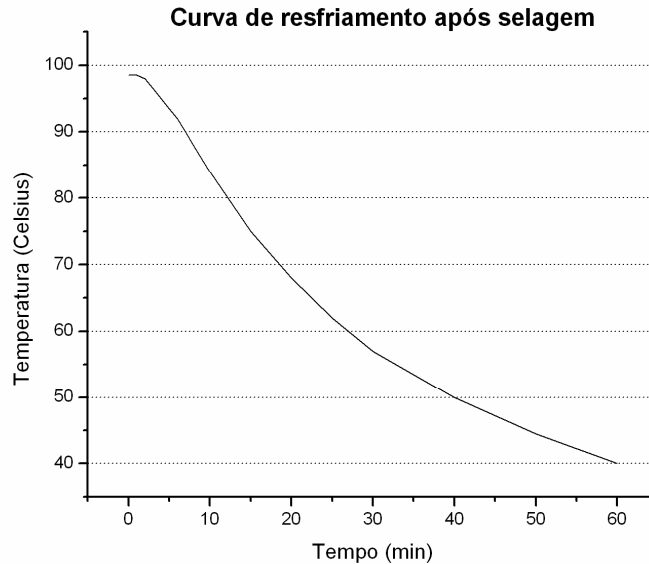


Figura 4.82 - Curva de resfriamento após o processo de selagem

A análise da morfologia das trincas permite inferir que as tensões térmicas têm um papel importante na formação de trincas durante o processo de selagem, uma vez que nas amostras resfriadas lentamente após este processo foi observada uma quantidade bem menor de trincas. Entretanto, algumas trincas puderam ainda ser observadas, indicando que a selagem em si causa a formação destas trincas. Assim, tem-se que o aparecimento de trincas durante a selagem é causado tanto pela contração volumétrica da alumina hidratada como pelas tensões térmicas causadas pelo resfriamento brusco após o processo.

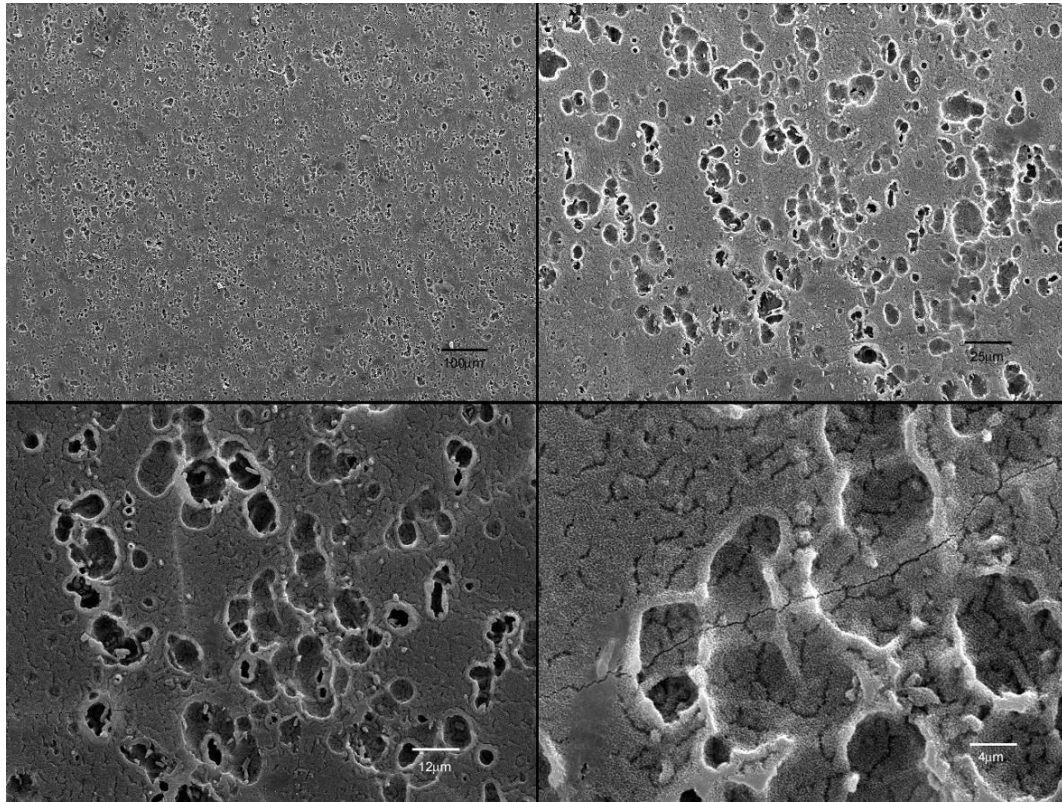


Figura 4.83 - vistas da superfície do óxido após selagem com resfriamento lento (SEM)

4.3.5. Análise da superfície do óxido – microscopia ótica

Com o objetivo de verificar se a formação de trincas na superfície do óxido após o processo de selagem era resultante da selagem em si, e não do processo de observação das amostras SEM – uma vez que as amostras estão sob vácuo na câmara do microscópio, e a desidratação das mesmas poderia ocasionar a formação das trincas - algumas amostras foram caracterizadas por microscopia ótica, para verificar a existência ou não destas trincas. A figura 4.84 mostra uma micrografia obtida por microscopia ótica, que é representativa do conjunto de amostras observadas.

A morfologia das trincas (tamanho e distribuição) é bastante semelhante a das amostras observadas ao SEM. Portanto, o vácuo da coluna do microscópio eletrônico não é o causador da formação das trincas, e sim o processo de selagem em si, como discutido no item anterior.

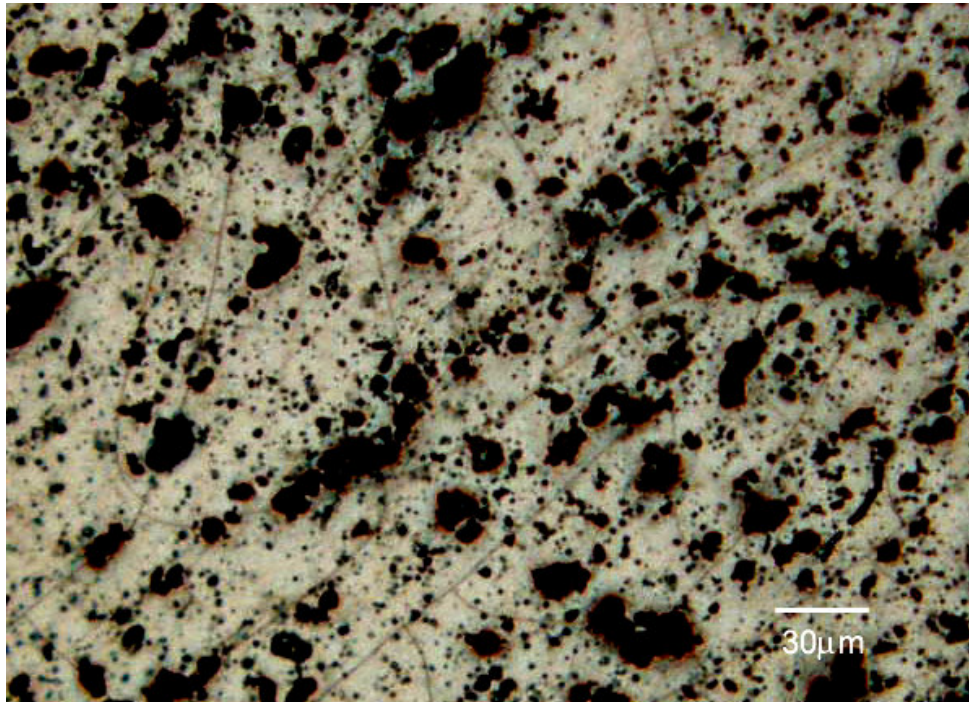


Figura 4.84 - vista da superfície do óxido após o processo de selagem, obtida por microscopia ótica.

4.3.6. Amostras seladas – vistas em seção transversal

As figuras 4.85 a 4.88 mostram as micrografias de seção transversal obtidas para amostras anodizadas/seladas. As condições de ambos os processos, bem como da liga utilizada, estão descritas nas próprias figuras.

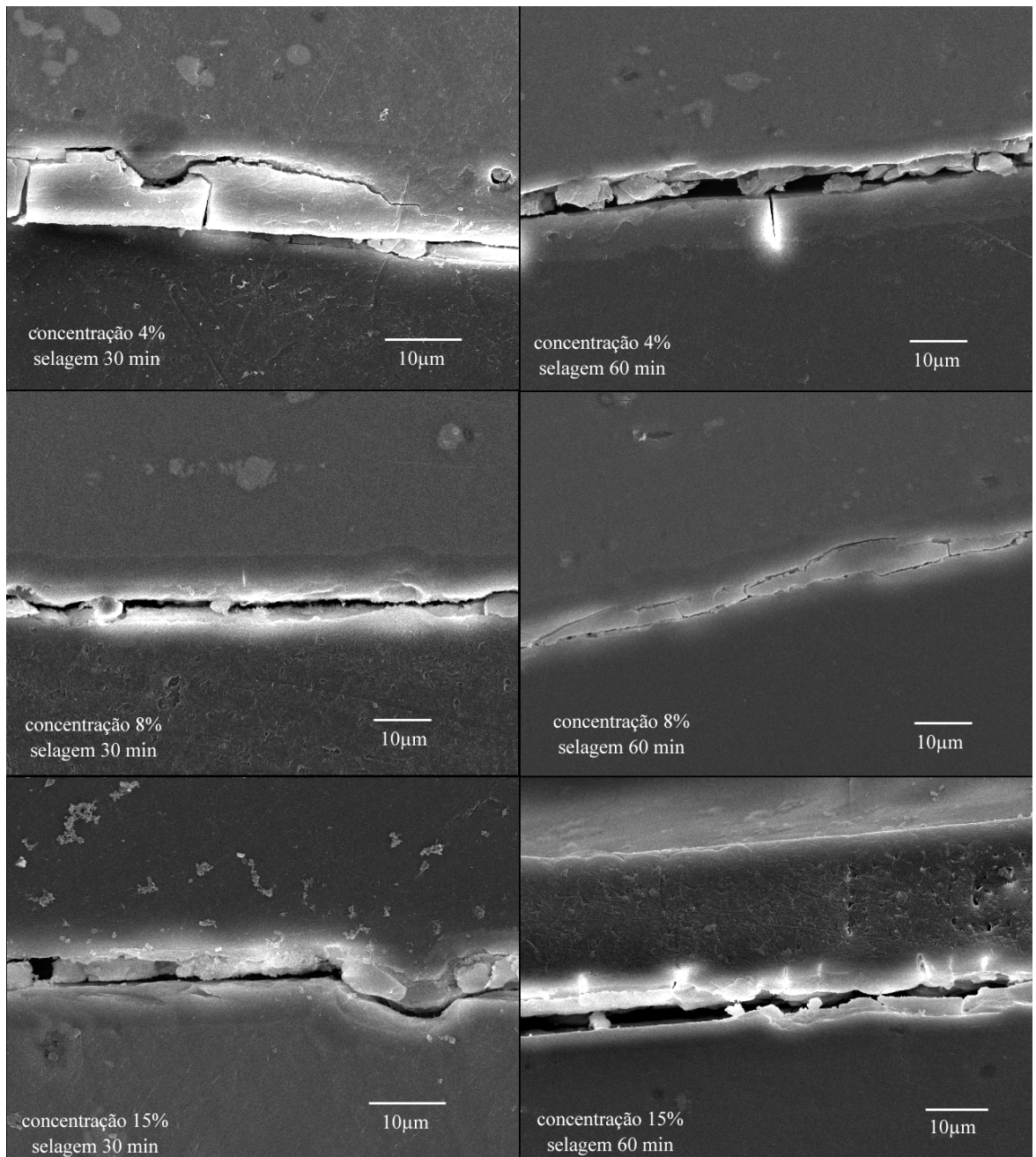


Figura 4.85 - liga 2024 T3. Vistas em seção transversal após a selagem em água fervente. Amostras anodizadas durante 85 minutos.

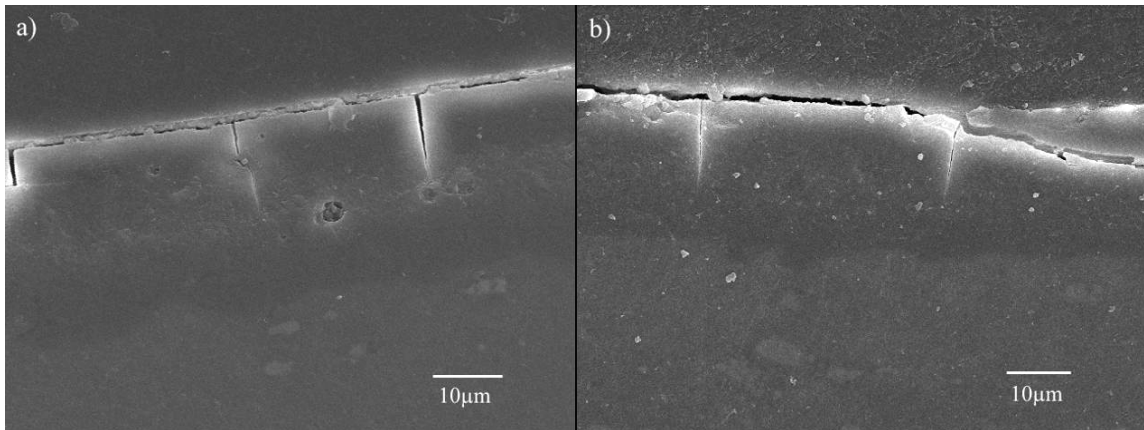


Figura 4.86 - liga 2024, condição recozida. Vistas em seção transversal após a selagem em água fervente, durante (a) 30 minutos e (b) 60 minutos. Amostras anodizadas em concentração de 4% durante 85 minutos.

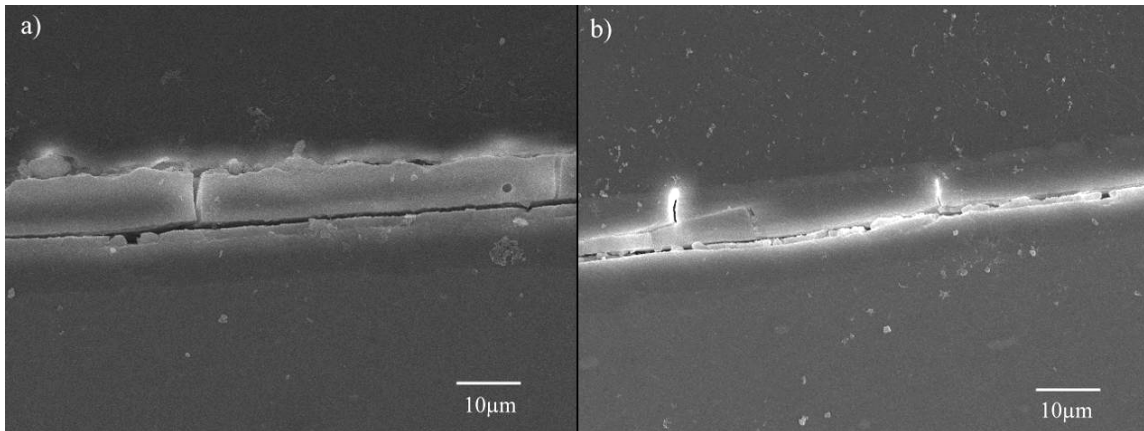


Figura 4.87 - liga 7075. Idem figura 4.85.

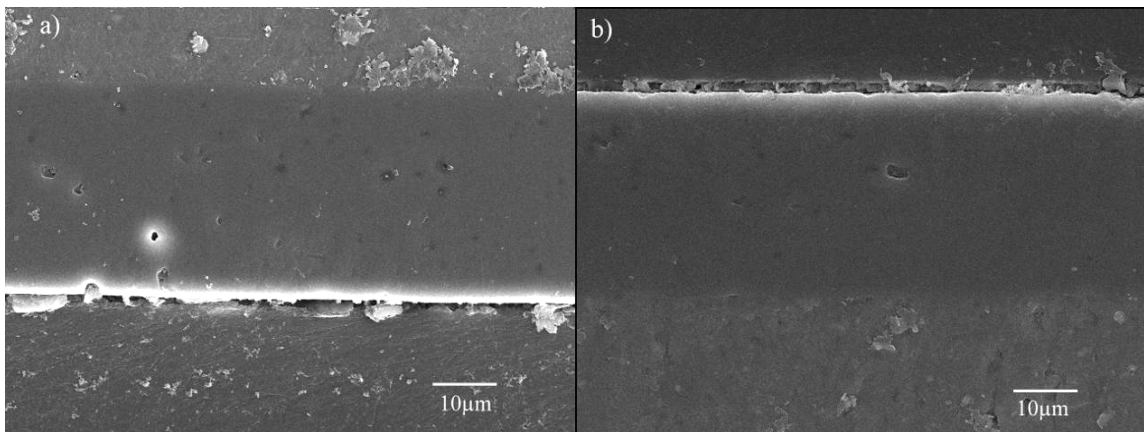


Figura 4.88 - liga 1200. Idem figura 4.85.

Com exceção da liga 1200 (figura 4.89), foi possível observar a presença das trincas originadas no processo de selagem em todos os casos; em algumas

amostras, houve até quebra do óxido no sentido paralelo à superfície do óxido, provavelmente originado na interface entre a camada porosa e a camada selada.

A profundidade das trincas, assim como a sua distribuição, é bastante variável, indicando que as tensões residuais resultantes do processo de selagem são heterogeneamente distribuídas ao longo da camada de óxido. Esta distribuição heterogênea deve estar de alguma maneira relacionada à presença dos vazios deixados pela dissolução dos precipitados durante a anodização, pois eles causam uma perturbação no campo elétrico aplicado durante o processo, gerando diferenças localizadas na densidade de corrente com conseqüente variação local na cinética de crescimento do filme. Além disso, como mostrado na figura 4.28(a), em alguns casos a trinca propaga-se até encontrar um desses vazios, que age então como uma barreira à sua propagação (*crack arrester*).

No caso da liga 1200, micrografias da superfície do óxido mostraram que a maior parte desta é livre de trincas, conforme mostrado na figura 4.89 (seção transversal). Isto indica que o processo de selagem gera menos tensões residuais neste caso, ou então que o filme em si é mais tenaz, suportando as mesmas tensões, sem causar a nucleação e/ou propagação de trincas do mesmo modo que no caso das demais ligas. De qualquer modo, este resultado mostra claramente a influência dos precipitados na formação das trincas, seja pela introdução de tensões mais elevadas, seja pela diminuição na sua tenacidade causada pela presença de vazios.

4.4. Análise de imagens

Os resultados relativos à espessura da camada de óxido e ao índice de rugosidade são apresentados neste item. Estas medições foram realizadas de acordo com o procedimento descrito anteriormente no item 2.7.

4.4.1. Medidas de espessura

As figuras 4.89 a 4.92 mostram os valores de espessura da camada de óxido para as ligas estudadas nas diversas condições de processo. Foram realizadas medidas em quatro regiões diferentes da mesma amostra, e o valor apresentado nos gráficos é uma média aritmética destas quatro medidas. Tal procedimento foi adotado tendo-se em vista que a espessura, na maioria dos casos, não é uniforme, em função da formação de pites na superfície do óxido e da interface metal/óxido não ser totalmente plana. Também é apresentada uma tabela com o desvio padrão destas medidas, o que é um indicativo de quão heterogênea é a camada de óxido em termos geométricos. A variação de espessura entre diferentes amostras no processo industrial de anodização sulfúrica da liga 2024 T3 com corrente constante a temperatura ambiente durante 20 minutos pode variar de 8 a 12 μm – uma variação de mais de 30% [123]. Ainda de acordo com o trabalho de Cheng e Hao [123], quando o mesmo processo é conduzido com controle de tensão (20V), a espessura pode variar de 4 a 13 μm – uma variação de quase 70%. No presente trabalho, não foram feitas medidas de espessura em diferentes amostras anodizadas nas mesmas condições; assim, tomam-se por base estas variações publicadas na literatura.

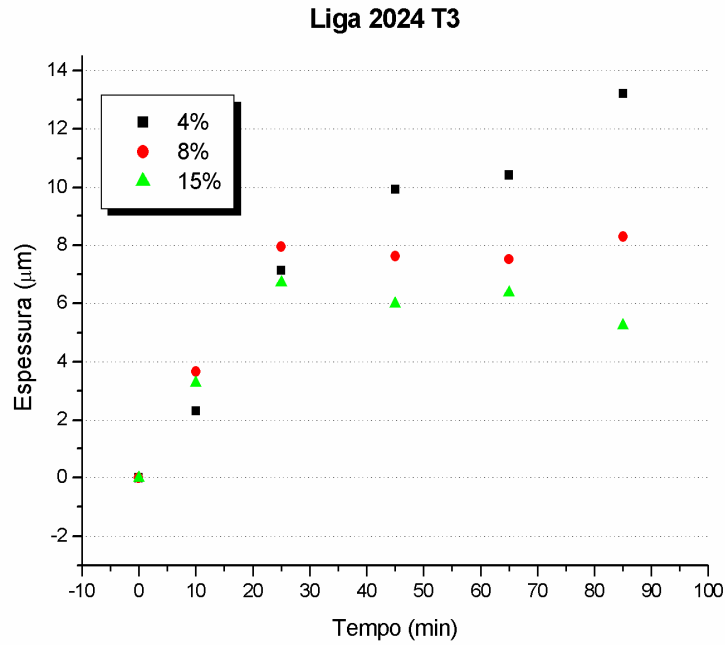


Figura 4.89 - Espessura do óxido. Liga 2024 T3 anodizada com corrente constante de 15 mA/cm² à temperatura ambiente. Tempo e concentração de H₂SO₄ indicados no gráfico.

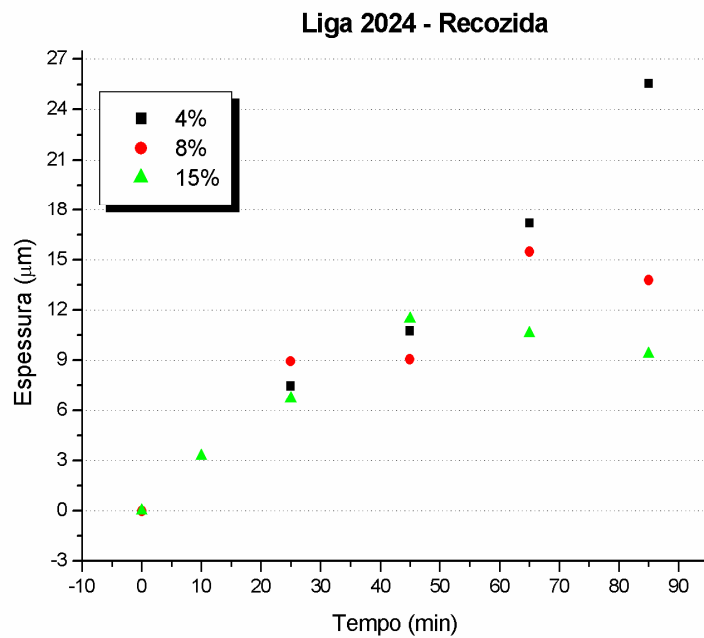


Figura 4.90 - Espessura do óxido. Liga 2024, condição recozida, anodizada com corrente constante de 15 mA/cm² à temperatura ambiente. Tempo e concentração de H₂SO₄ indicados no gráfico.

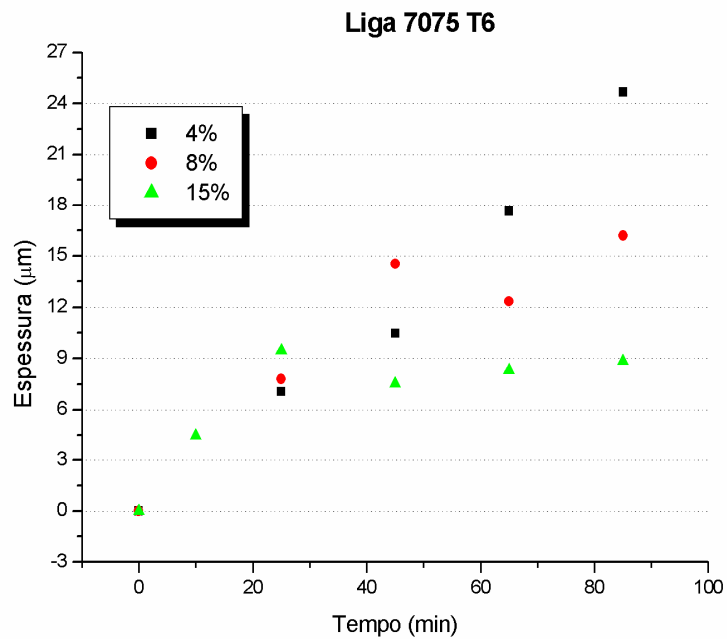


Figura 4.91 - Espessura do óxido. Liga 7075 anodizada com corrente constante de 15 mA/cm² à temperatura ambiente. Tempo e concentração de H₂SO₄ indicados no gráfico.

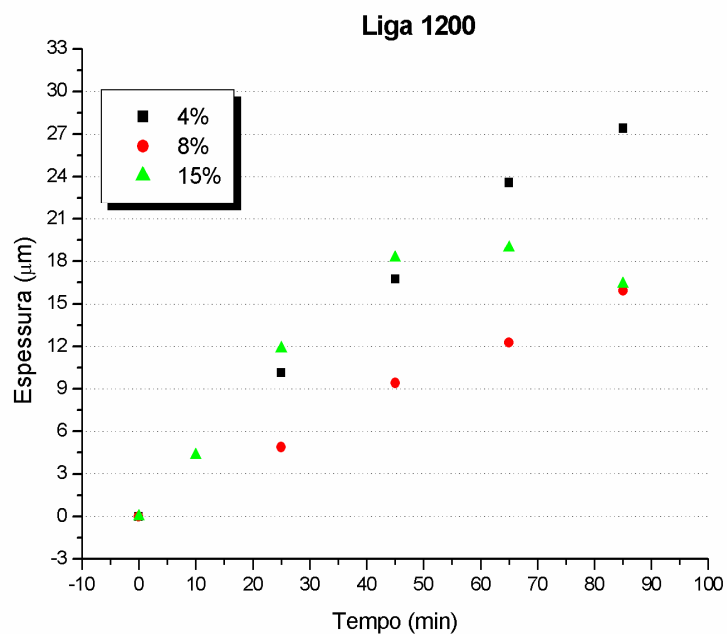


Figura 4.92 - Espessura do óxido. Liga 1200 anodizada com corrente constante de 15 mA/cm² à temperatura ambiente. Tempo e concentração de H₂SO₄ indicados no gráfico.

Tabela 4.2 – desvios padrões na medida de espessura, obtidos a partir de 4 medidas em diferentes regiões do mesmo corpo de prova.

Concentração de H ₂ SO ₄ no eletrólito (% vol)	Tempo de processo (minutos)	Desvio absoluto/desvio relativo (%)							
		2024 T3		2024 recozida		7075		1200	
4%	10	0,22	9,71	-	-	-	-	-	-
	25	0,22	3,09	0,17	2,30	0,13	1,80	0,46	4,55
	45	0,23	2,31	0,18	1,71	0,11	1,08	0,11	0,65
	65	0,19	1,86	0,37	2,13	0,39	2,22	0,32	1,35
	85	0,87	6,58	0,67	2,60	0,85	3,45	0,66	2,41
8%	10	0,07	1,81	-	-	-	-	-	-
	25	0,15	1,83	0,04	0,44	0,08	1,05	0,08	1,64
	45	0,18	2,36	0,94	10,38	0,37	2,53	0,08	0,85
	65	0,47	6,24	0,66	4,28	0,48	3,92	0,13	1,04
	85	0,28	3,33	0,19	1,36	0,44	2,76	0,23	1,45
15%	10	0,17	5,32	0,15	4,46	0,11	2,53	0,19	4,37
	25	0,31	4,61	0,53	7,98	0,53	5,59	0,26	2,23
	45	0,52	8,71	3,38	29,46	0,30	3,92	0,39	2,15
	65	0,96	15,06	1,42	13,40	0,48	5,77	0,26	1,38
	85	0,32	6,14	1,45	15,49	0,38	4,25	0,16	0,98

Para todas as ligas estudadas, foi observado que para uma mesma liga e tempo de anodização a espessura do filme anódico é maior para concentrações menores de H₂SO₄ no eletrólito. Este fato evidencia que a concentração de ácido sulfúrico no eletrólito influencia fortemente a velocidade de dissolução eletroquímica do filme em crescimento e é tanto maior quanto maior a sua concentração. Em todos os casos, para concentrações de 15%, após 45 de anodização, o filme não cresce com o aumento do tempo de processo, atingindo uma espessura limite, pois a velocidade de crescimento na interface metal/óxido é igual à velocidade de dissolução da interface óxido eletrólito.

Como mencionado no item 4.1 (transientes de potencial), a espessura do filme cresce continuamente com o aumento do tempo de processo para a concentração de 4%, o que está em acordo com as curvas de potencial medidas (como discutido anteriormente). Com exceção da liga 2024 T3, o aumento da espessura do filme com o tempo de processo também ocorre para a concentração de 8%, porém a uma taxa menor.

Nos casos em que foi realizada a anodização em 10 minutos, percebe-se que o crescimento do filme se dá mais rapidamente nos estágios iniciais (entre 10 e 25 minutos), ao passo que se forem analisados somente tempos iguais ou maiores que

25 minutos o crescimento é aparentemente linear. Este fato está provavelmente relacionado à nucleação dos poros superficiais observados nas amostras analisadas ao SEM (item 4.3.1). Uma vez que estes poros são formados como consequência da dissolução dos precipitados e que a dissolução eletroquímica torna-se mais fácil por causa da maior área superficial exposta ao eletrólito, é razoável supor que nos momentos iniciais do processo de anodização esta dissolução seja mais lenta, causando o rápido crescimento do filme observado nestas medidas. No caso da liga 1200, que não contém precipitados formados a partir de elementos de liga, o mesmo fenômeno é observado na concentração de 15%, porém de maneira menos pronunciada. De fato, pode existir um erro de medição relativo ao ponto 85 minutos; se o mesmo fosse mais alto, o aspecto da curva seria ainda linear. Entretanto, mesmo nessa liga existem precipitados formados a partir de impurezas (Fe e Si, basicamente, como mostrado na análise da composição química da liga, item 3.2), e uma pequena porosidade superficial pode ser observada neste caso (15%, 85 minutos), como pode ser observado na figura 4.46. Desta maneira, pode-se esperar um aumento de espessura mais lento a partir deste ponto.

Analisando-se os dados da tabela 4.2, apesar das grandes variações de condição para condição, observa-se que os menores desvios foram obtidos na liga 1200, indicando assim uma camada mais homogênea em termos de espessura quando comparada às demais ligas. Estes valores estão em acordo com as micrografias em seção transversal apresentadas no item 4.3.2.

As figuras 4.93, 4.94 e 4.95 mostram gráficos comparativos das espessuras das ligas estudadas em diferentes concentrações de H_2SO_4 no eletrólito.

Para a concentração de 4%, observa-se que as maiores espessuras são da liga 1200, enquanto que as menores são da liga 2024 T3. Novamente, percebe-se a influência não só da presença de precipitados na cinética de crescimento do filme como também do tipo de precipitado, morfologia e distribuição. Por exemplo, a espessura do filme no caso da liga 7075 aumenta mais rapidamente que no caso da liga 2024 T3. Além disso, pela comparação da liga 2024 nas condições T3 e recozida, percebe-se a influência da morfologia e da distribuição destes precipitados, uma vez que ambas são diferentes, como mostrado nas micrografias obtidas ao TEM (item 4.2.1).

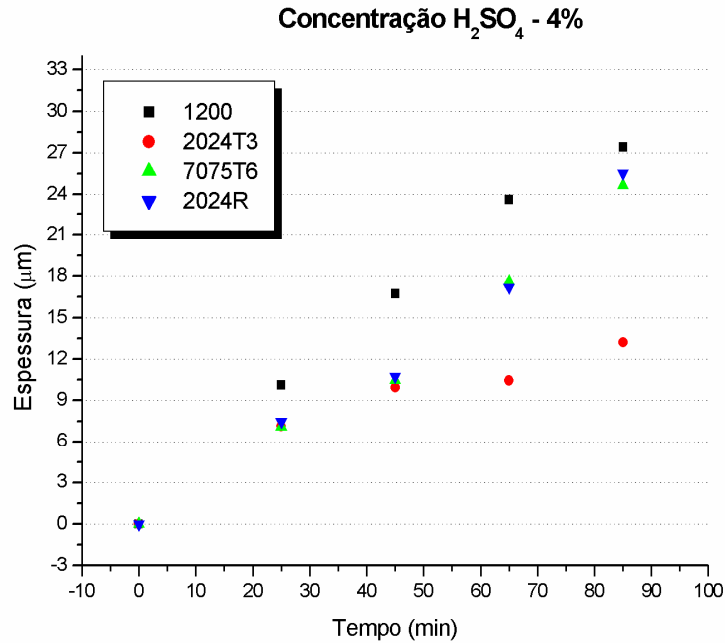


Figura 4.93 - Espessura do óxido. Gráfico comparativo entre as ligas, concentração de ácido sulfúrico no eletrólito de 4%. Amostras anodizadas com corrente constante de 15 mA/cm^2 à temperatura ambiente.

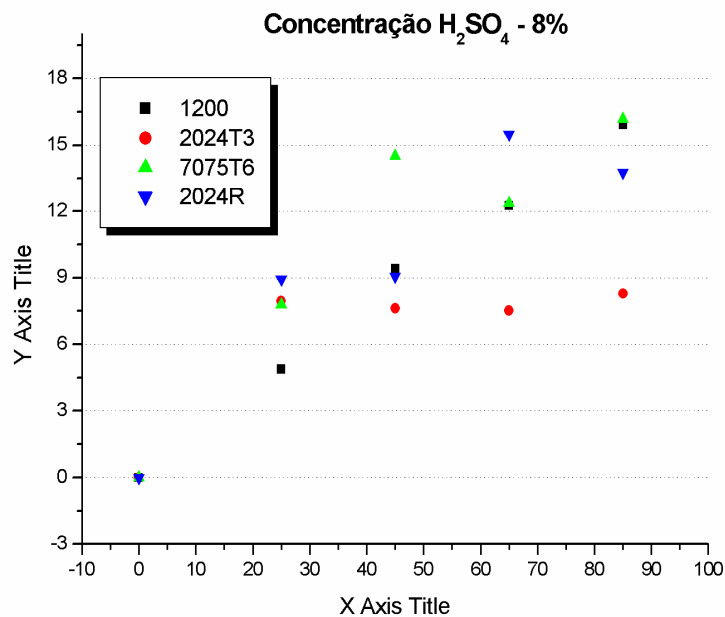


Figura 4.94 - Espessura do óxido. Gráfico comparativo entre as ligas, concentração de ácido sulfúrico no eletrólito de 8%. Amostras anodizadas com corrente constante de 15 mA/cm^2 à temperatura ambiente.

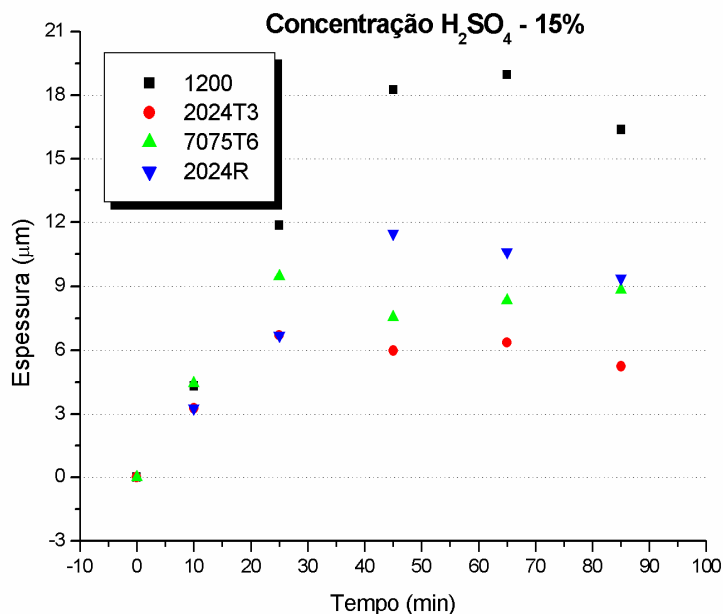


Figura 4.95 - Espessura do óxido. Gráfico comparativo entre as ligas, concentração de ácido sulfúrico no eletrólito de 15%. Amostras anodizadas com corrente constante de 15 mA/cm² à temperatura ambiente.

Os dados mostrados na figura 4.95 (concentração de 15%) mostram um comportamento semelhante em termos de espessura do filme àquele observado para concentração de 4%. Entretanto, para concentração de 8%, existe uma discrepância em relação aos valores obtidos para liga 7075 (ponto 45 minutos) e para os valores de espessura da liga 1200, que são em geral menores que os das ligas 2024 recozida e 7075, ao contrário do que seria esperado.

De um modo geral, os menores valores de espessura foram obtidos para a liga 2024 T3, a qual, portanto, é a liga que apresentou a menor velocidade de crescimento do filme, seja pela sensibilidade maior à dissolução eletroquímica, seja pela menor velocidade de formação do filme (transformação de Al em Al₂O₃) decorrente do tipo e morfologia dos precipitados presentes na sua matriz metálica.

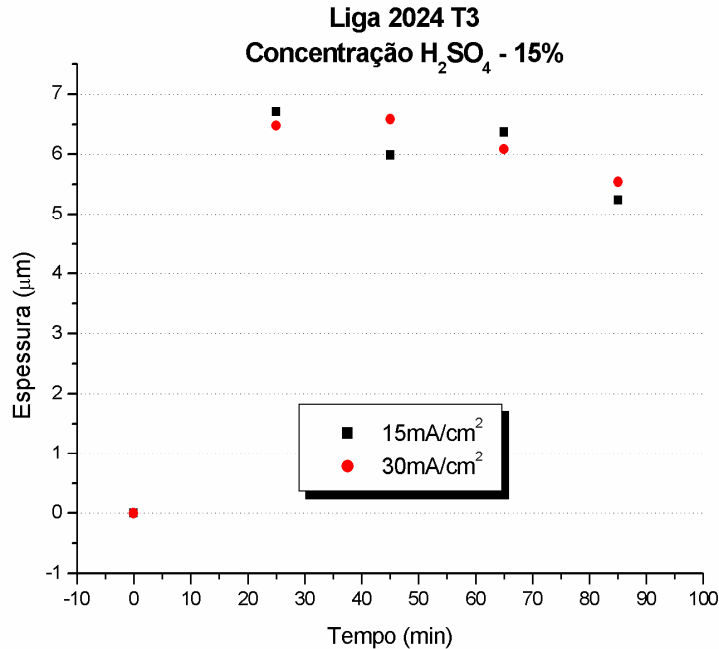


Figura 4.96 - Espessura do óxido formado em diferentes densidades de corrente. Liga 2024 T3 anodizada com concentração de H₂SO₄ de 15% à temperatura ambiente. Densidades de corrente e tempos de anodização indicados no gráfico.

Na figura 4.96 são mostrados os dados obtidos na anodização da liga 2024 T3 (concentração de 15% de H₂SO₄) em duas diferentes densidades de corrente. Não se percebe uma clara influência da densidade de corrente, indicando que deve haver um limite de eficiência de corrente num processo desta natureza.

4.4.1.1. Espessura da camada selada

A espessura da camada selada foi medida a partir de micrografias em seção transversal obtidas por microscopia de varredura. Os resultados obtidos mostram que esta espessura foi de 5 ± 1 μm em todos os casos, independente da liga e das condições de anodização, bem como do tempo de selagem (30 ou 60 minutos).

4.4.2. Índice de rugosidade

A determinação do índice de rugosidade, tanto da interface metal/óxido como da interface óxido/eletrólito foi feita de acordo com o procedimento descrito

anteriormente no item 2.7. Para uma interface totalmente plana, este índice corresponde à unidade; portanto, quanto mais afastado da unidade, mais rugosa é a interface. Os resultados obtidos são mostrados nas figuras 4.97 a 4.104 a seguir.

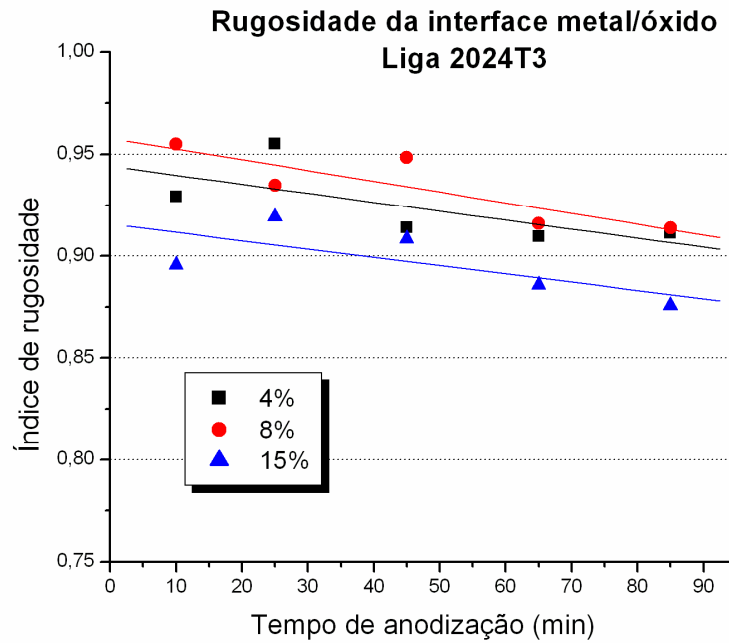


Figura 4.97 - Índice de rugosidade da interface metal/óxido, liga 2024 T3.

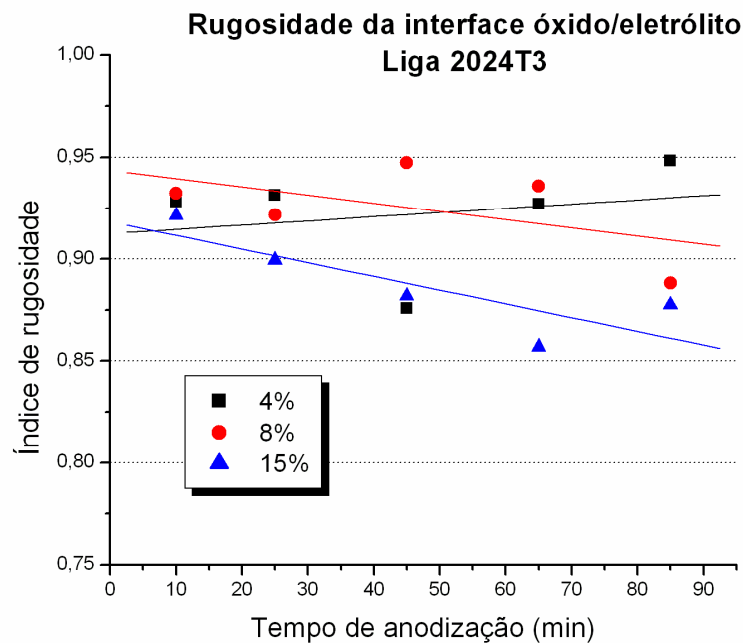


Figura 4.98 - Índice de rugosidade da interface óxido/eletrólito, liga 2024 T3.

No caso da liga 2024T3, observa-se claramente que a rugosidade da interface metal/óxido aumenta com o aumento do tempo de anodização para todas as concentrações de H_2SO_4 no eletrólito. Não foram observadas diferenças significativas nos valores de rugosidade entre as concentrações de 4% e 8%; porém, esta interface é mais rugosa para concentrações de 15%.

Já para a interface óxido/eletrólito, verifica-se que esta fica mais rugosa com o aumento no tempo de processo em concentrações de 8% e 15%, sendo maior para 15%, mais uma vez indicando que o efeito da dissolução dos precipitados – que causam a porosidade superficial do óxido, aumentado sua rugosidade – é mais pronunciado em concentrações mais elevadas de ácido. Estes resultados estão em acordo com as observações da superfície realizadas ao SEM. No caso da concentração de 4%, foi observada uma diminuição da rugosidade superficial, fato que não está em concordância com as micrografias mostradas anteriormente (ver figura 4.32). Entretanto, uma vez que neste caso os poros estão mais dispersos na superfície, é possível que as regiões analisadas não sejam representativas neste caso.

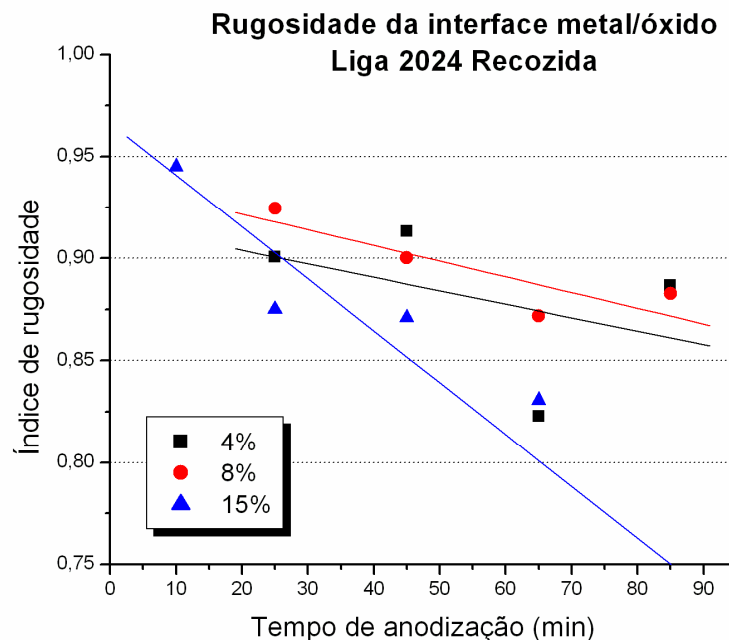


Figura 4.99 - Índice de rugosidade da interface metal/óxido, liga 2024 recozida.

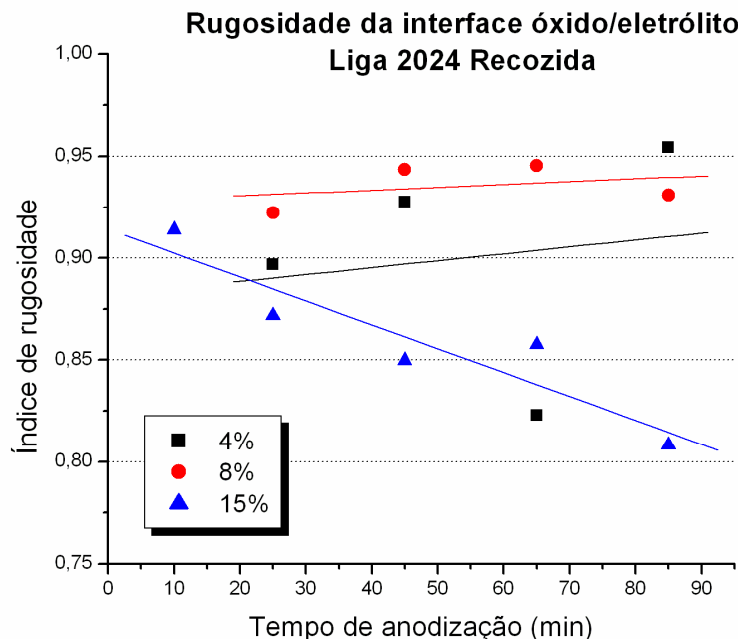


Figura 4.100 - Índice de rugosidade da interface óxido/eletrólito, liga 2024 recozida.

Para a liga 2024 recozida, a rugosidade da interface metal/óxido também aumenta com o aumento do tempo de processo, similarmente ao caso da liga 2024T3. Entretanto, os valores obtidos mostram que esta é significativamente mais rugosa, especialmente para concentrações de 15%. Isto indica que a morfologia e distribuição dos precipitados – especialmente em contorno de grão – têm influência direta neste processo de ondulação da interface. De fato, regiões com maior concentração de elementos de liga – como é o caso, com precipitados maiores – alteram a cinética de crescimento do filme localmente, como exposto anteriormente. Assim, o filme cresce com menor velocidade nestas regiões, contribuindo para a maior rugosidade neste caso.

Considerando-se a interface metal/eletrólito, observa-se que a mesma fica mais rugosa apenas para concentrações de 15%. As análises feitas no SEM fariam supor que este valor devesse ser praticamente constante para concentração de 4% e aumentar para concentração de 8%. Porém, através da observação das micrografias, vê-se que a porosidade superficial é heterogeneamente distribuída, e novamente tem-se a possibilidade de análise de regiões não representativas das amostras.

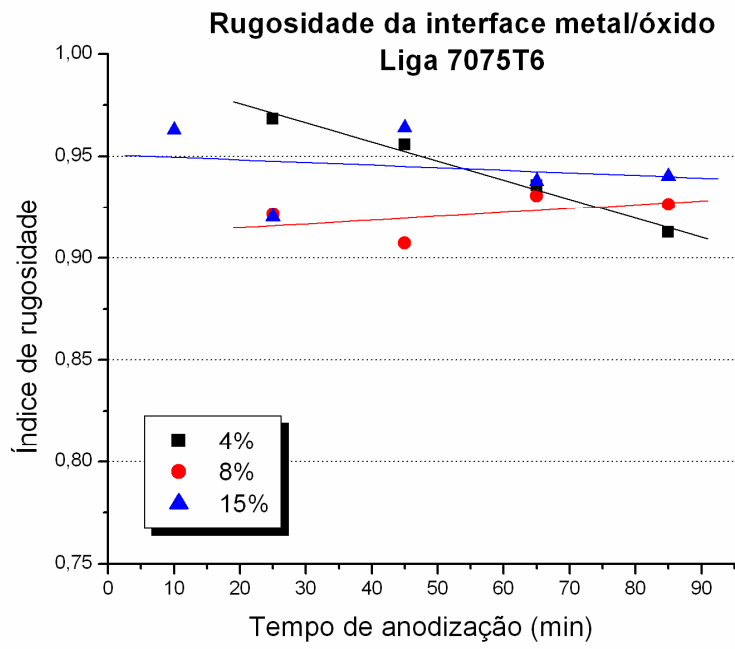


Figura 4.101 - Índice de rugosidade da interface metal/óxido, liga 7075.

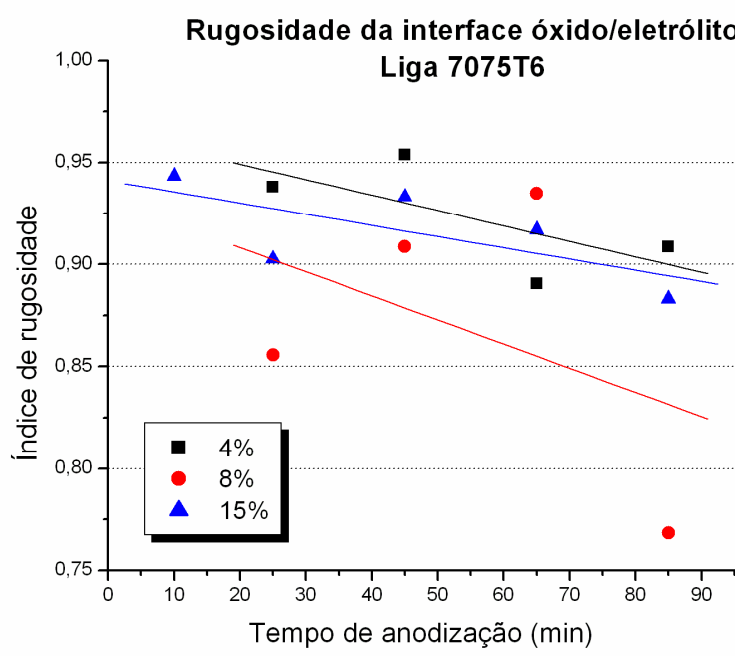


Figura 4.102 - Índice de rugosidade da interface óxido/eletrólito, liga 7075.

Os dados obtidos para a liga 7075T6 mostram um comportamento diverso das ligas analisadas anteriormente (2024T3 e 2024 recozida). Esta interface é, de

modo geral, bem menos rugosa que as anteriores, e a rugosidade mantém-se praticamente constante com o aumento do tempo de anodização (com exceção do caso da concentração de 4%, cuja interface segue o comportamento geral descrito anteriormente).

Como os precipitados presentes nesta liga são diferentes daqueles encontrados na liga 2024, espera-se que as velocidades de anodização dos mesmos sejam também diferentes. Assumindo-se que a presença de precipitados na matriz metálica altere localmente a velocidade de anodização, os resultados aqui mostrados sugerem que, para concentrações mais elevadas de H_2SO_4 , estas diferenças não sejam tão significativas a ponto de causar a perda de planicidade da interface metal/óxido. Porém, para concentrações menores (4%), nas quais o potencial aplicado é maior (figura 4.2), a diferença entre as velocidades de anodização entre a matriz metálica e os precipitados pode ser grande a ponto de tornar esta interface mais rugosa. Observando-se as figuras 4.57 a 4.60, observa-se que de uma maneira geral os dados aqui mostrados estão em boa concordância com as micrografias obtidas.

A rugosidade da interface óxido/eletrólito mostra uma tendência de aumento com o tempo de anodização para todas as concentrações de H_2SO_4 no eletrólito, apesar de algumas discrepâncias nas medidas, como mostrado na figura 4.102. Esta tendência está em acordo com as micrografias mostradas nas figuras 4.40 a 4.43. No caso desta liga, fica evidente que a rugosidade superficial não acompanha a rugosidade da interface metal/óxido, indicando que a dissolução dos precipitados não tem influência significativa sobre a planicidade da interface metal/óxido, ao contrário do que acontece com a liga 2024T3.

No caso da interface metal/óxido da liga 1200 (figura 4.103), observa-se que existe uma pequena variação para concentrações de 8% e 15%, enquanto que para a concentração de 4% existe uma tendência de diminuição da rugosidade com o aumento no tempo de anodização. Entretanto, ao se analisar as micrografias obtidas no SEM (figuras 4.61 a 4.64), verifica-se que esta interface é bastante plana para todas as condições de processo estudadas. Assim, os resultados obtidos através da análise de imagens nesta concentração não correspondem àqueles obtidos no SEM, como nos casos anteriores. De fato, devido à ausência de precipitados nesta liga, o resultado esperado seria justamente uma interface bastante plana, como assim confirmam as micrografias obtidas no SEM.

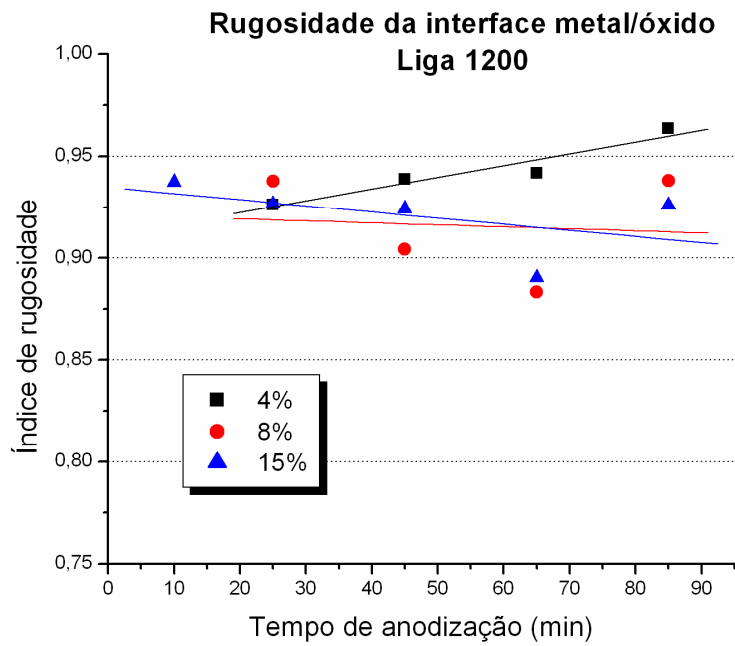


Figura 4.103 - Índice de rugosidade da interface metal/óxido, liga 1200.

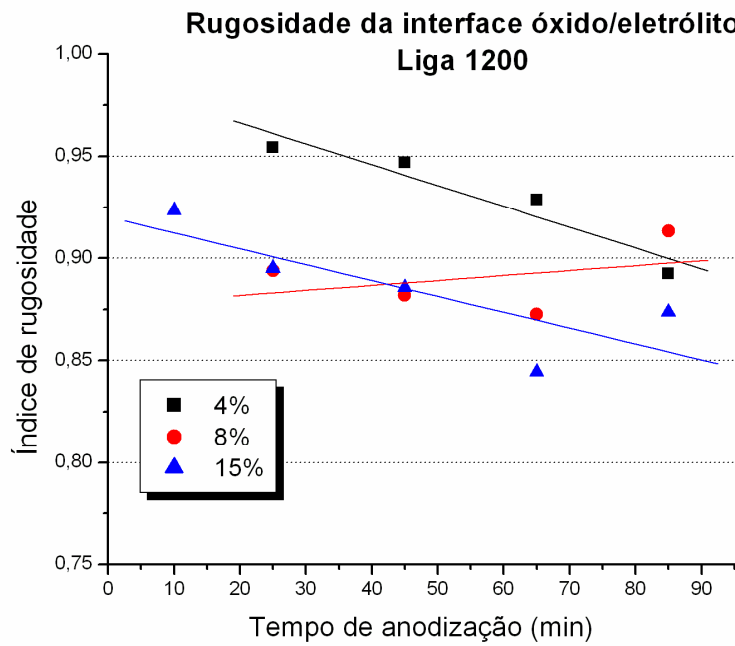


Figura 4.104 - Índice de rugosidade da interface óxido/eletrólito, liga 1200.

Os dados relativos à rugosidade da interface óxido/eletrólito mostram que esta aumenta para as concentrações de 4% e 15%, e mantém-se praticamente estável para a concentração de 8%. Estes resultados, com a exceção da concentração de 8%, estão de acordo com as micrografias mostradas nas figuras 4.45 a 4.47.

De um modo geral, a interface metal/óxido fica menos plana com o aumento do tempo de processo, com a exceção da liga 1200 e alguns casos particulares discutidos anteriormente. Assim, verifica-se a influência dos precipitados (assim como da sua morfologia, distribuição e composição química) neste fenômeno. Foi verificado também que a rugosidade superficial não acompanha diretamente a rugosidade da interface metal/óxido, de acordo com o mecanismo proposto na figura 4.51 e descrito anteriormente. Este aumento de rugosidade de ambas as interfaces com o aumento do tempo de processo foi verificado claramente para a liga 2024T3, nas concentrações de 8% e 15%, que são justamente as condições nas quais as menores espessuras do filme de óxido foram observadas. Assim, o mecanismo proposto e mostrado na figura 4.24 (microscopia eletrônica de transmissão) parece ter maior influência para espessuras menores do filme, condição na qual a formação da porosidade superficial é mais “sentida” pela interface metal/óxido, causando uma ondulação local na mesma.

Para espessuras maiores, a rugosidade da interface metal/óxido não depende tanto da rugosidade óxido/eletrólito, e sim das diferenças locais entre as velocidades de anodização da matriz de alumínio e dos precipitados, fato que fica evidenciado pela alta planicidade observada na liga 1200. Têm-se, então, dois diferentes mecanismos atuando simultaneamente, e a preponderância de um sobre o outro depende da espessura do filme de óxido.

Em resumo, tem-se que para filmes menos espessos o enrugamento da interface metal/óxido tende a acompanhar o aumento da rugosidade superficial do óxido, indicando que o processo de crescimento do filme é controlado por migração de íons através do filme. Assim, a presença de cavidades na superfície e no interior do filme facilita a migração destes íons, aumentando a velocidade de crescimento do filme em direção ao substrato.

4.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS

Neste item, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas medidas de impedância eletroquímica, em amostras selecionadas em algumas condições de processo específicas.

4.5.1. Amostras não seladas

Nas figuras 4.105 a 4.111 podem ser observados os resultados obtidos para as ligas submetidas aos ensaios de impedância eletroquímica, sendo mostradas as representações de Nyquist e Bode. A linha cheia presente nos gráficos representa o melhor ajuste que foi conseguido através de procedimentos de simulação de circuitos equivalentes. As condições de anodização para cada caso estão indicadas nas legendas das figuras.

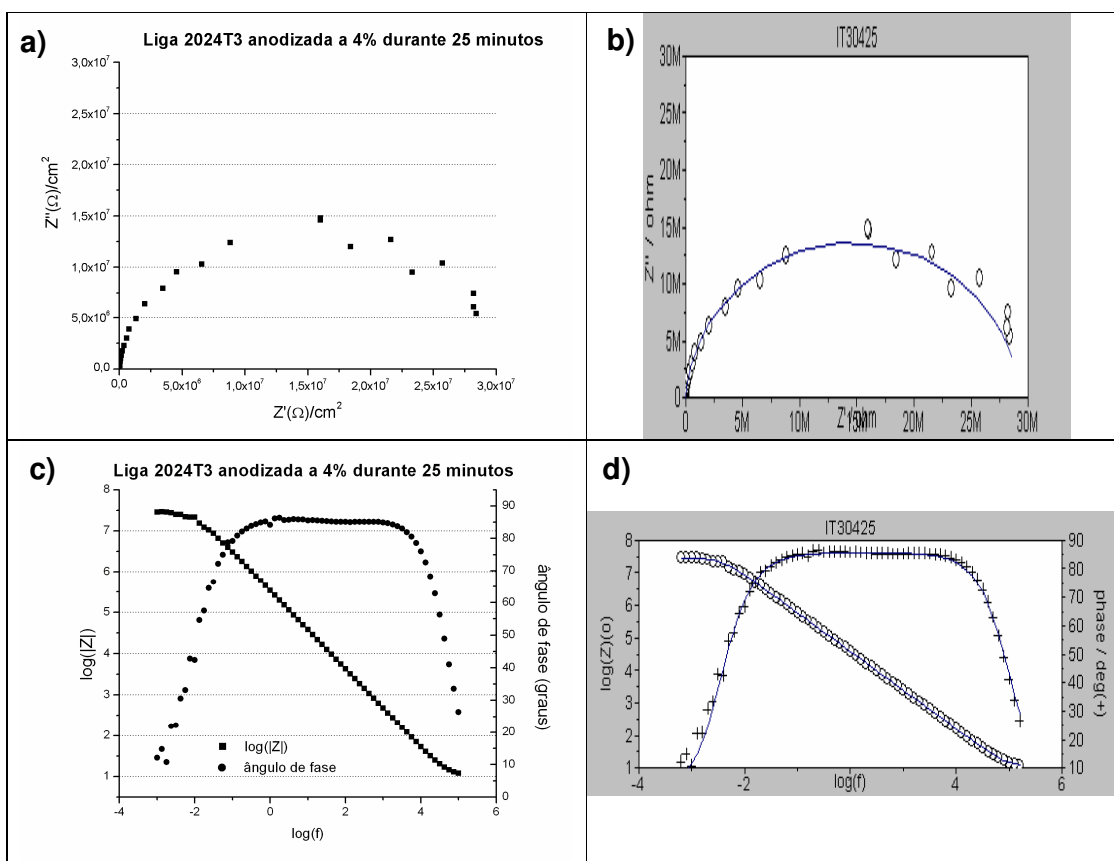


Figura 4.105 – Espectro de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C , E_{corr}), Liga 2024T3 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$. (a) representação de Nyquist; (b) representação de Nyquist com simulação; (c) representação de Bode; (d) representação de Bode com simulação.

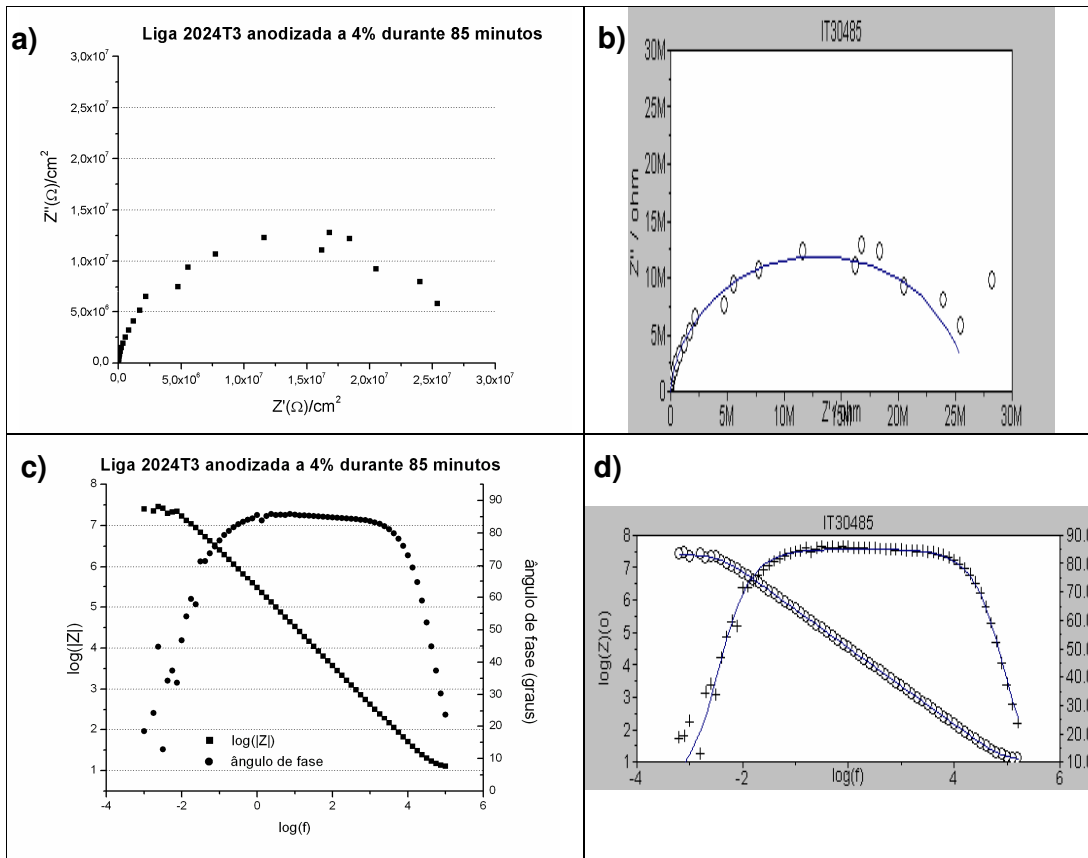


Figura 4.106 - Espectro de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C , E_{corr}), liga 2024T3 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 durante 85 minutos à temperatura ambiente com densidade de corrente de $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$. (a) representação de Nyquist; (b) representação de Nyquist com simulação; (c) representação de Bode; (d) representação de Bode com simulação.

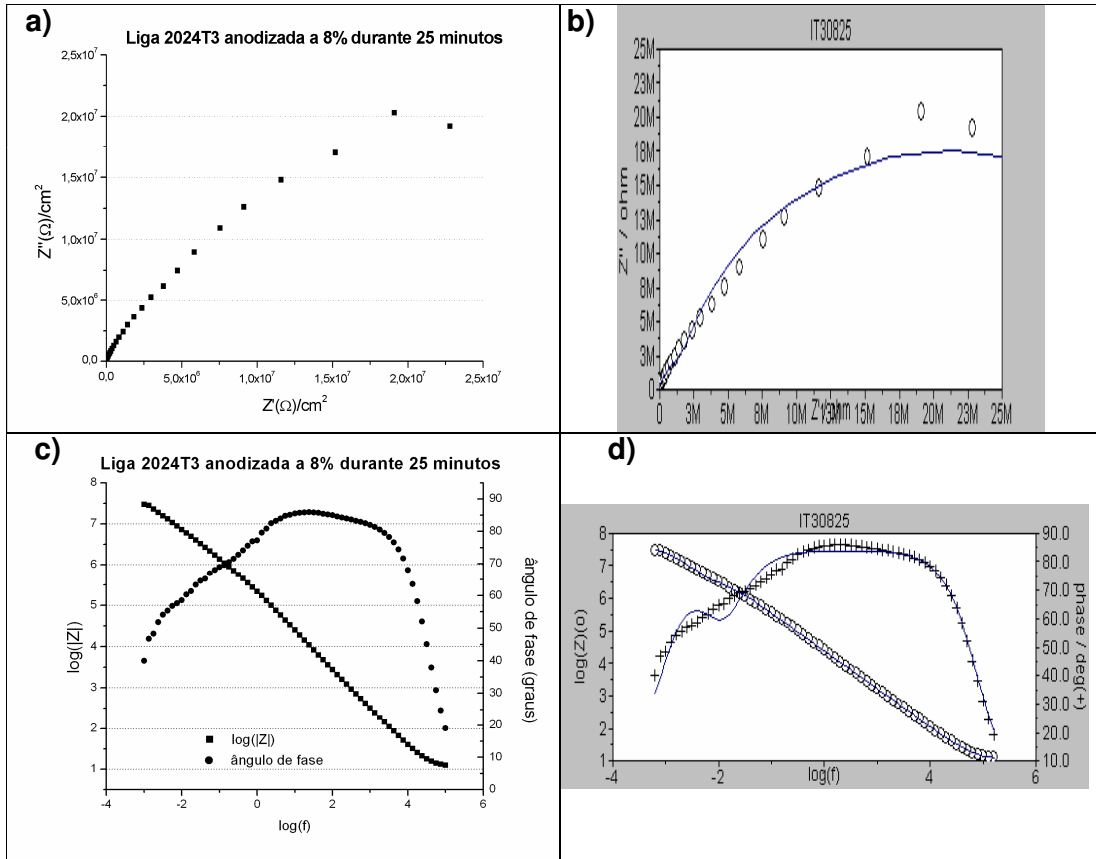


Figura 4.107 - Espectro de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C, E_{corr}), liga 2024T3 anodizada em concentração de 8% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm². (a) representação de Nyquist; (b) representação de Nyquist com simulação; (c) representação de Bode; (d) representação de Bode com simulação.

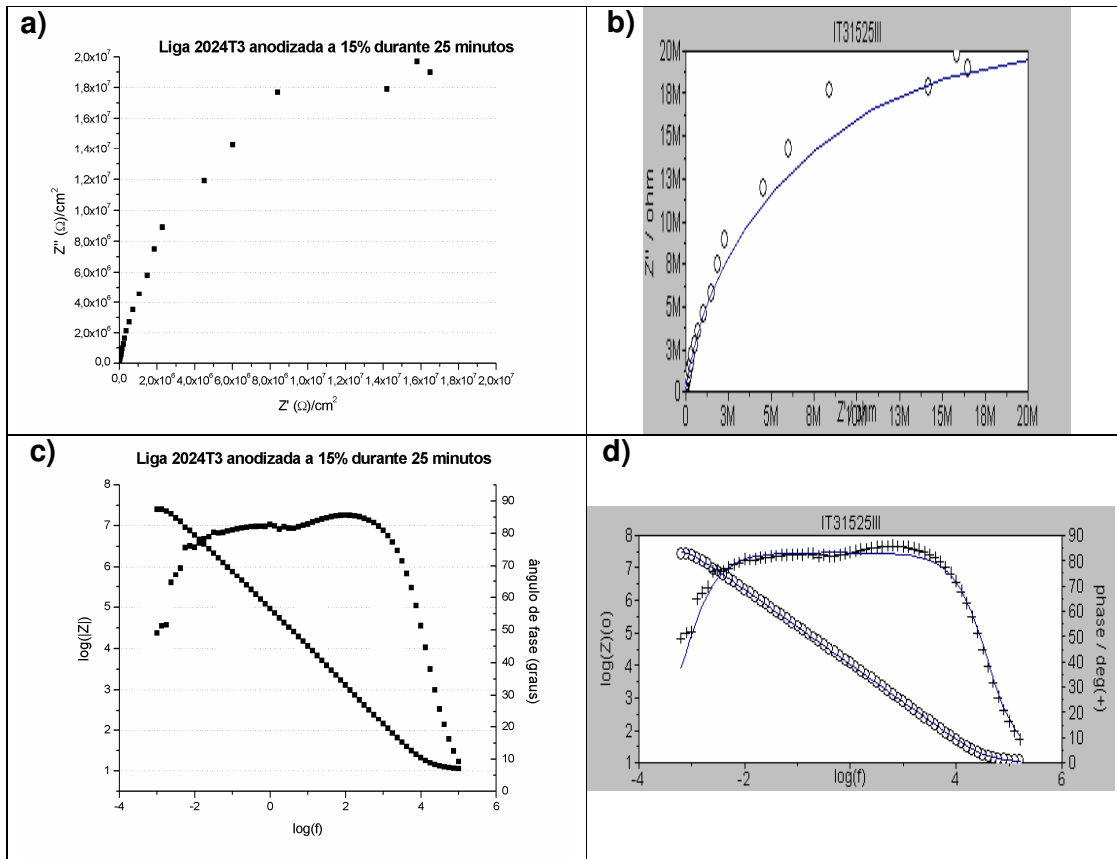


Figura 4.108 - Espectro de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C, E_{corr}) liga 2024T3 anodizada em concentração de 15% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm². (a) representação de Nyquist; (b) representação de Nyquist com simulação; (c) representação de Bode; (d) representação de Bode com simulação.

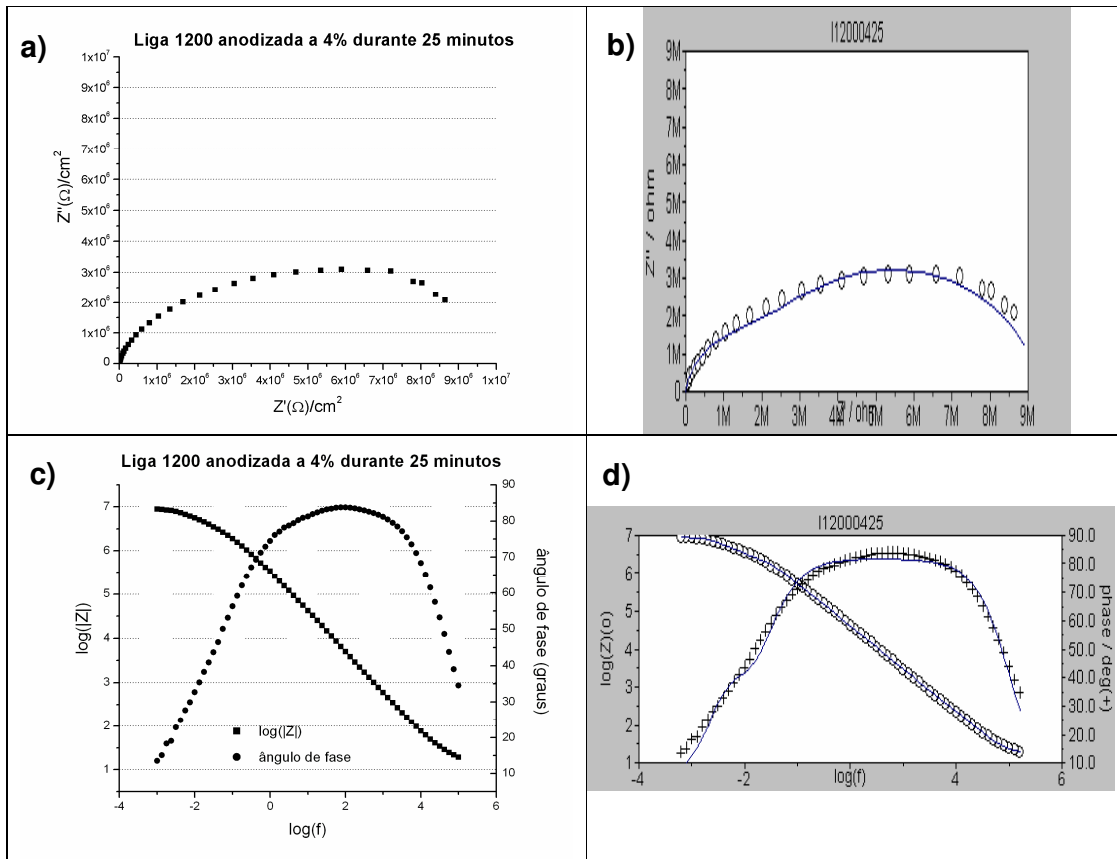


Figura 4.109 - Espectro de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C , E_{corr}), liga 1200 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$. (a) representação de Nyquist; (b) representação de Nyquist com simulação; (c) representação de Bode; (d) representação de Bode com simulação.

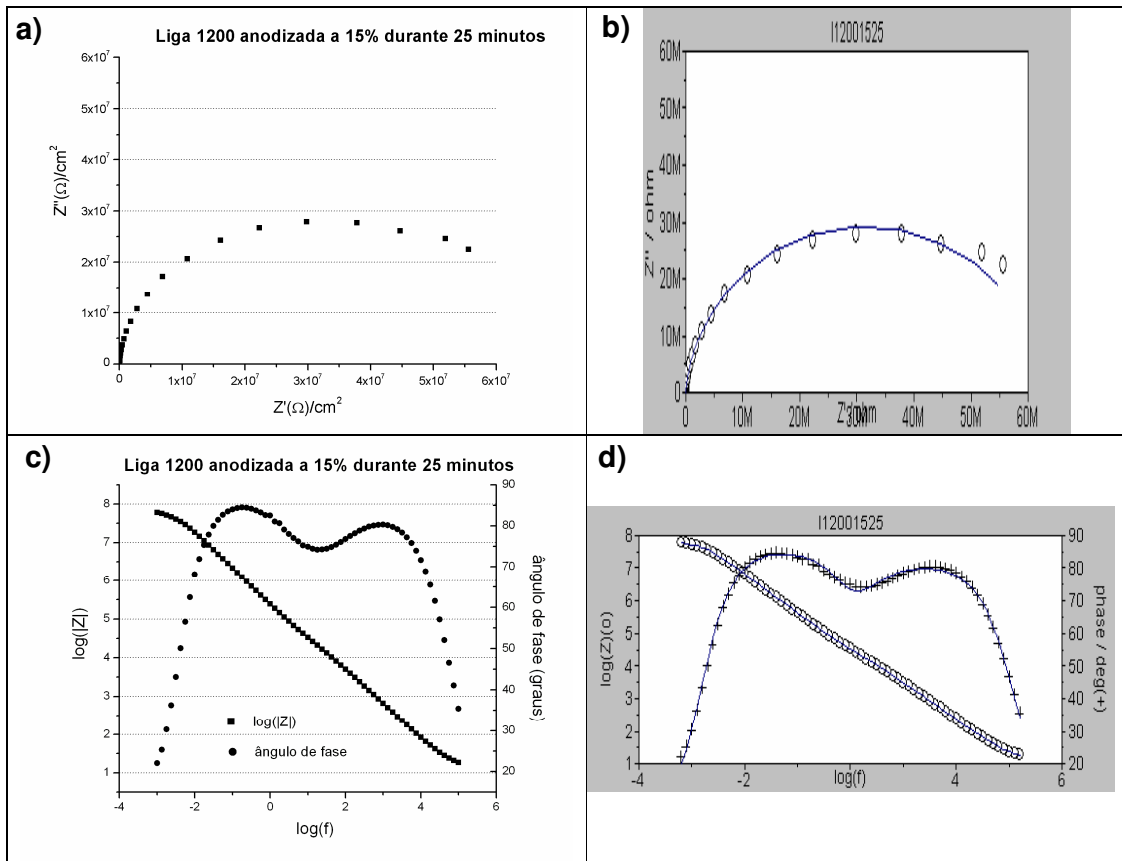


Figura 4.110 - Espectro de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25°C , E_{corr}). liga 1200 anodizada em concentração de 15% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm^2 . (a) representação de Nyquist; (b) representação de Nyquist com simulação; (c) representação de Bode; (d) representação de Bode com simulação. (a) representação de Nyquist; (b) representação de Nyquist com simulação; (c) representação de Bode; (d) representação de Bode com simulação.

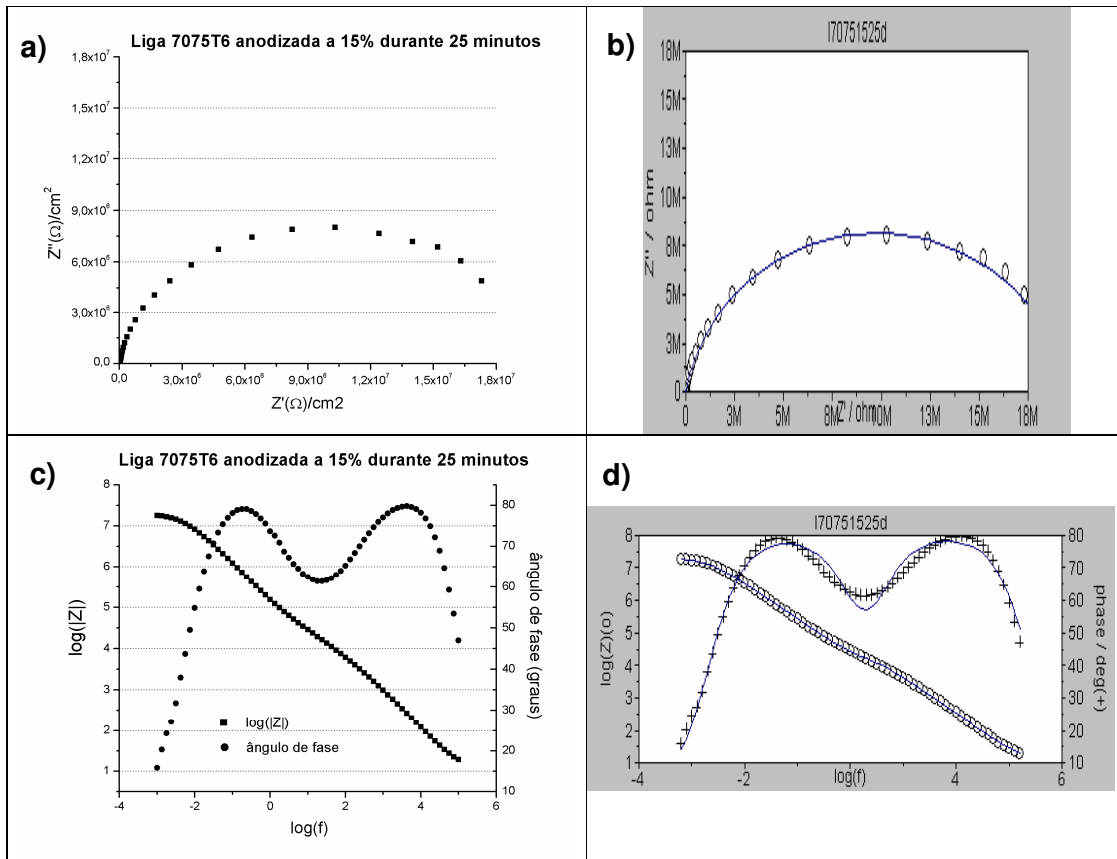


Figura 4.111 - Espectro de impedância (medido em K_2SO_4 0,2M, 25 °C, E_{corr}), liga 7075T6 anodizada em concentração de 15% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm². (a) representação de Nyquist; (b) representação de Nyquist com simulação; (c) representação de Bode; (d) representação de Bode com simulação.

Diversos circuitos equivalentes que pudessem descrever fisicamente a estrutura da camada de óxido foram simulados para cada uma das condições de anodização. A tabela 4.3 mostra os circuitos que melhor se ajustaram às curvas experimentais para cada uma destas condições. Na representação utilizada, elementos entre parênteses estão em paralelo, enquanto que elementos dispostos em linha estão em série. Os índices *sol*, *cb* e *cp* referem-se ao eletrólito, à camada barreira e à camada porosa, respectivamente. O símbolo **Q** representa um elemento de fase constante (capacitância não ideal, como exposto anteriormente no item 2.7.2).

Tabela 4.3 – Circuitos equivalentes para cada condição de anodização submetida a ensaio de impedância eletroquímica.

Liga	Concentração H ₂ SO ₄	Tempo de anodização	Circuito equivalente
2024 T3	4%	25 min	R _{sol} (RQ) _{cb}
2024 T3	4%	85 min	R _{sol} (RQ) _{cb}
2024 T3	8%	25 min	R _{sol} (RQ) _{cb} (RQ) _{cp}
2024 T3	15%	25 min	R _{sol} (RQ) _{cb}
1200	4%	25 min	R _{sol} (RQ) _{cb} (RQ) _{cp}
1200	15%	25 min	R _{sol} (RQ) _{cb} (RQ) _{cp}
7075 T6	15%	25 min	R _{sol} (RQ) _{cb} (RQ) _{cp}

As tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 resumem os valores obtidos nas simulações para cada uma das condições de processo apresentadas na tabela 4.6.

Tabela 4.4 – Valores obtidos para os elementos dos circuitos equivalentes propostos, ligas 2024 T3 e 1200, anodizadas à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm² durante 25 minutos. Concentração de H₂SO₄ indicada na tabela.

Liga 2024 T3, tempo de anodização 25 minutos.									
[H ₂ SO ₄]	R _{sol} (Ω)	R _{cb} (MΩ.cm ²)	C _{cb} (μF.cm ⁻²)	α _{cb}	R _{cp} (MΩ.cm ²)	C _{cp} (μF.cm ⁻²)	α _{cp}	Tensão final de anodização (V)	Potencial de circuito aberto (V/ECS)
4%	10,1	29,3	0,25	0,95				14,3	-1,011
8%	11,2	1,55	0,69	0,92	39,7	0,66	0,94	8,3	-0,865
15%	13,9	17,9	0,53	0,92				12,7	-0,874
Liga 1200, tempo de anodização 25 minutos.									
4%	15,6	2,0	0,37	0,88	7,4	0,24	0,92	14,3	-1,285
15%	13,4	11,2	0,18	0,85	62,9	0,35	0,95	10,3	-1,061

Tabela 4.5 – Valores obtidos para os elementos dos circuitos equivalentes propostos, liga 2024 T3 anodizada à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm² durante 25 e 85 minutos. Concentração de H₂SO₄ 4%.

Tempo de anodização (min)	R _{sol} (Ω)	R _{cb} (MΩ.cm ²)	C _{cb} (μF.cm ²)	α _{cb}	Tensão final de anodização (V)	Potencial de circuito aberto (V/ECS)
25	10,1	29,3	0,25	0,95	14,3	-1,011
85	10,9	26,1	0,26	0,95	14,3	-1,119

Tabela 4.6 – Valores obtidos para os elementos dos circuitos equivalentes propostos, ligas 2024 T3, 1200 e 7075 T6, anodizadas à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm² durante 25 minutos. Concentração de H₂SO₄ indicada na tabela.

Tempo de anodização 25 minutos.									
Liga, [H ₂ SO ₄]	R _{sol} (Ω)	R _{cb} (MΩ.cm ²)	C _{cb} (μF.cm ²)	α _{cb}	R _{cp} (MΩ.cm ²)	C _{cp} (μF.cm ²)	α _{cp}	Tensão final de anodização (V)	Potencial de circuito aberto (V/ECS)
1200, 4%	15,6	7,4	0,37	0,88	2,0	0,24	0,92	14,3	-1,285
2024 T3, 4%	10,1	29,3	0,247	0,95				14,3	-1,011
2024 T3, 15%	13,9	17,9	0,53	0,92				8,4	-0,874
7075 T6, 15%	9,5	16,55	0,13	0,89	19,5	0,22	0,87	8,2	-0,972

Para a liga 2024 T3, o circuito equivalente que se mostrou adequado ao ajuste das curvas obtidas experimentalmente foi o circuito R(RQ), com um elemento resistivo associado em paralelo a um elemento capacitivo; ambos associados em série a outro elemento resistivo. Neste caso, tem-se a resistência da solução e a resistência e a capacitância do filme anódico como um todo, não sendo possível diferenciar a camada barreira da camada porosa do filme. Apenas para a condição de anodização com concentração de eletrólito de 8% o melhor ajuste foi obtido com um circuito semelhante ao mostrado na figura 2.16. Mesmo assim, ao se observar a figura 4.107d pode-se perceber que não existem duas constantes de tempo claramente definidas, como seria de se esperar para o caso de haver duas camadas com características distintas (barreira e porosa).

De acordo com a literatura [116], quando não existem duas constantes de tempo considera-se que a resposta eletroquímica depende basicamente a camada

porosa. Entretanto, outros trabalhos publicados afirmam que os poros da camada anódica não selada são preenchidos pela solução de teste, causando um curto circuito entre a camada barreira e a superfície do óxido [99, 115]. Deste modo, os dados obtidos experimentalmente refletiriam apenas as propriedades elétricas da camada barreira. Conforme foi discutido anteriormente, as micrografias obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão mostram que a estrutura de poros obtida para esta liga não é perfeitamente organizada, e os poros não são totalmente abertos à superfície, dificultando assim a formação de tal curto circuito. Por outro lado, a presença de um grande número de vazios deixados pela dissolução dos precipitados presentes na liga durante a anodização, além da formação de trincas superficiais, pode contribuir fortemente para a penetração do eletrólito no óxido, facilitando assim o caminho da corrente e a formação de curto circuito entre a camada barreira e a superfície do óxido. Se esta hipótese for válida, deve-se admitir que quanto menor for a quantidade de vazios na estrutura do óxido, menor a possibilidade de formação de curto circuito, causando o aparecimento de duas constantes de tempo nos dados experimentais obtidos por EIS (uma correspondente à camada barreira e outra correspondente à camada porosa). Os resultados obtidos mostram que para as ligas 1200 e 7075 duas constantes de tempo podem ser claramente observadas (figuras 4.110d e 4.111d), e os circuitos que melhor se ajustaram às curvas também contém dois elementos capacitivos (tabela 4.3). Sendo assim, pode-se concluir que a dissolução de precipitados na liga 7075 é menos intensa que no caso da liga 2024, ou que os mecanismos de oxidação dos mesmos são diferentes durante o processo de anodização. As análises de EDS mostram alguma presença de zinco no filme de óxido, indicando que sua dissolução não tenha sido completa e levando à menor formação de defeitos no filme. A ausência de precipitados na liga 1200 leva a pouca formação de defeitos do tipo vazio no filme, contribuindo assim para o aparecimento de duas constantes de tempo nas análises de impedância eletroquímica. A presença de duas constantes de tempo nas ligas 1200 e 7075 pode ser justificada pela maior resistência da camada porosa, devido ao menor diâmetro dos poros e menos cavidades causadas pela dissolução dos precipitados. Ao se analisar as micrografias obtidas no SEM, verifica-se que não foi possível determinar o diâmetro dos poros, mas observa-se que nestas ligas a presença de cavidades é menor quando comparadas com a liga 2024, devido à ausência de precipitados na liga 1200 e à

menor dissolução ocorrida na liga 7075 (indicativos de presença de zinco na camada de óxido de acordo com as análises de EDS e conforme comentado anteriormente).

Em vista do que foi exposto, neste trabalho considera-se que para o caso da liga 2024T3 a resposta eletroquímica é devida principalmente às propriedades da camada barreira.

Quanto à influência do tempo de anodização (liga 2024 T3 anodizada durante 25 e 85 minutos), observa-se que a resistência da camada barreira é menor para tempo maior. Este resultado pode ser decorrente de uma maior abertura dos poros e conseqüente menor espessura da camada barreira em função do maior tempo em contato com o eletrólito. Similarmente, quando se compara a anodização da liga 2024 T3 em concentrações de ácido sulfúrico no eletrólito de 4% e 15%, verifica-se também que a resistência da camada barreira diminui com o aumento da concentração de H_2SO_4 , e que sua capacitância aumenta, ambas decorrentes do aumento do número de cavidades no óxido (e um provável aumento no diâmetro dos poros) e da diminuição da espessura da camada barreira. Este efeito não foi observado para o caso da concentração de 8%, o que pode ser atribuído ao fato da região da amostra apresentar menor presença de cavidades devido a uma distribuição heterogênea das mesmas.

Através da comparação dos gráficos de Bode mostrada na figura 4.112, percebe-se que os mesmos são muito semelhantes, o que indica que não houve alterações significativas na camada anodizada em função do aumento do tempo de anodização para a concentração de 4%. A diminuição dos valores de resistência indica uma leve destruição da camada, o que pode ser confirmado através das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (aumento da porosidade superficial). O aumento de C_b indica que a camada barreira torna-se menos espessa com o aumento do tempo de anodização, o que é causado pelo ataque do eletrólito. O aumento da porosidade superficial facilita a penetração do ácido na camada, propiciando este ataque à camada barreira.

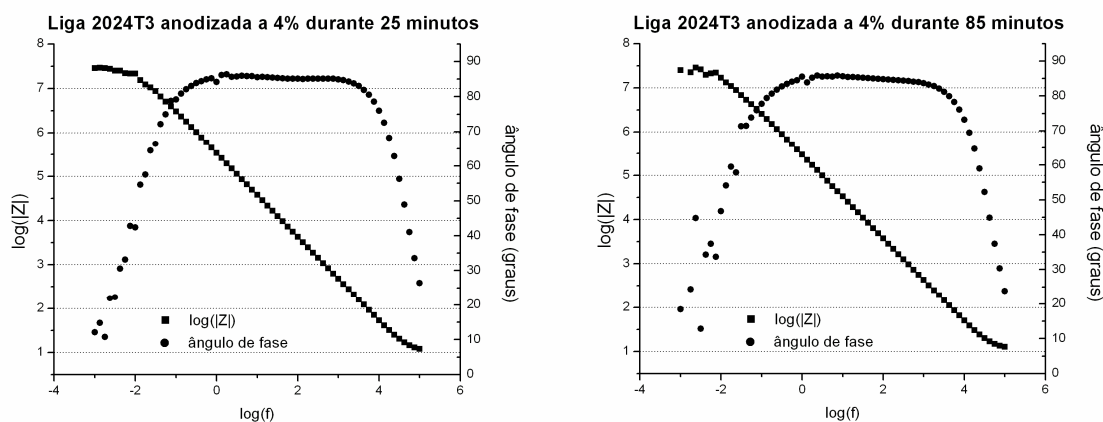


Figura 4.112 – Comparação entre os gráficos de Bode para a liga 2024T3 anodizada a 4% durante a) 25 minutos e b) 85 minutos.

De acordo com a literatura, os valores de capacitância para amostras da liga 2024 anodizada em meio sulfúrico estão em torno de $0,6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, com α em torno de 0,9 [115]. Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos neste trabalho, como pode ser observado na tabela 4.4.

A espessura do filme anódico pode ser relacionada à sua capacitância através da seguinte expressão, desde que α seja próximo a 1:

$$C = \varepsilon_0 AS / d \quad (4.1)$$

Onde C é a capacitância, ε_0 é a constante dielétrica do vácuo ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), ε é a constante dielétrica da alumina ($\varepsilon = 10$), d é a espessura do filme e S é a área do eletrodo (neste caso, $A = 1 \text{ cm}^2$). De acordo com a literatura [99], a espessura da camada barreira é de aproximadamente $1,0$ a $1,4 \text{ nm.V}^{-1}$. A tabela 4.7 mostra a espessura da camada barreira obtida a partir dos dados de impedância eletroquímica (considerando-se $\varepsilon_{\text{alumina}} = 10$) e a espessura teórica calculada a partir das curvas de potencial mostradas no item 4.1, para cada uma das condições avaliadas. Na mesma tabela, a constante dielétrica da alumina foi calculada através da equação (4.1), para as espessuras da camada barreira calculadas com taxa de crescimento de $1,4 \text{ nm.V}^{-1}$, como indicado.

Tabela 4.7 - Espessura da camada barreira e constante dielétrica da alumina para as condições de anodização avaliadas por impedância eletroquímica.

Condição (Liga, [H ₂ SO ₄], tempo).	Espessura da camada barreira calculada a partir dos resultados de EIS (nm)	Espessura da camada barreira calculada pela tensão final de anodização (nm), considerando-se taxa de crescimento de 1,4 nm.V ⁻¹ .	Constante dielétrica da alumina
2024 T3, 4%, 25 min	35,9	20	5,57
2024 T3, 4%, 85 min	33,7	20	5,94
2024 T3, 8%, 25 min	12,8	12	9,35
2024 T3, 15%, 25 min	16,7	18,2	10,88
1200, 4%, 25 min	37,4	20	5,35
1200, 15%, 25 min	47,6	15,4	3,23
7075 T6, 15%, 25 min	69,6	13,3	1,93

Dos dados da tabela 4.7, verifica-se que existe uma diferença significativa entre os valores de espessura da camada barreira para as diversas condições de ensaio pela comparação dos dados obtidos por EIS e da tensão de anodização, com exceção da liga 2024 T3 anodizada a 15% durante 25 minutos. Se for considerada a relação entre a espessura e a tensão aplicada no processo, deve-se admitir que existam diferenças entre a constante dielétrica da alumina (tabelada) e alumina da camada barreira resultante do processo de anodização. De fato, a literatura reporta [99] que a contaminação desta camada por íons sulfato durante a anodização de alumínio puro pode alterar sua permissividade por um fator dois. Neste trabalho, os resultados obtidos mostram que a constante dielétrica diminuiu em todos os casos (exceto o citado anteriormente, que mostrou um valor bastante próximo ao valor tabelado ($\epsilon=10$)). Estas variações poderiam ser atribuídas a diversos fatores, tais como o ataque da camada pelo eletrólito durante a anodização, incorporação de sulfato, regiões não completamente oxidadas e à própria estrutura não uniforme da camada, principalmente devido à não total planicidade da interface metal/óxido, de acordo com os resultados mostrados anteriormente. Flutuações na espessura da camada provocadas pela rugosidade entre as suas interfaces certamente levam a

variações nos valores de capacitância medidos por impedância eletroquímica, contribuindo para a variação nos valores obtidos.

A resistência da camada porosa pode ser relacionada à sua resistência à corrosão [116]. Considerando-se apenas as condições nas quais foi possível obter este valor, verifica-se que o maior valor foi obtido para a liga 1200 anodizada durante 25 minutos em concentração de ácido sulfúrico de 15%, indicando que esta condição de processo oferece uma maior resistência à corrosão que as demais. Além da maior espessura de camada obtida nesta condição, podemos associar esta maior resistência também à menor presença de defeitos na camada, o que está consistente com a caracterização feita por SEM e com as medidas de rugosidade superficial, além do fato desta liga não apresentar a formação de precipitados (a não ser aqueles formados a partir das impurezas presentes no material) na sua matriz metálica.

4.5.2. Amostras seladas

As figuras 4.113 a 4.115 mostram os dados experimentais obtidos para as amostras seladas. As condições de anodização e selagem estão descritas nas legendas das figuras.

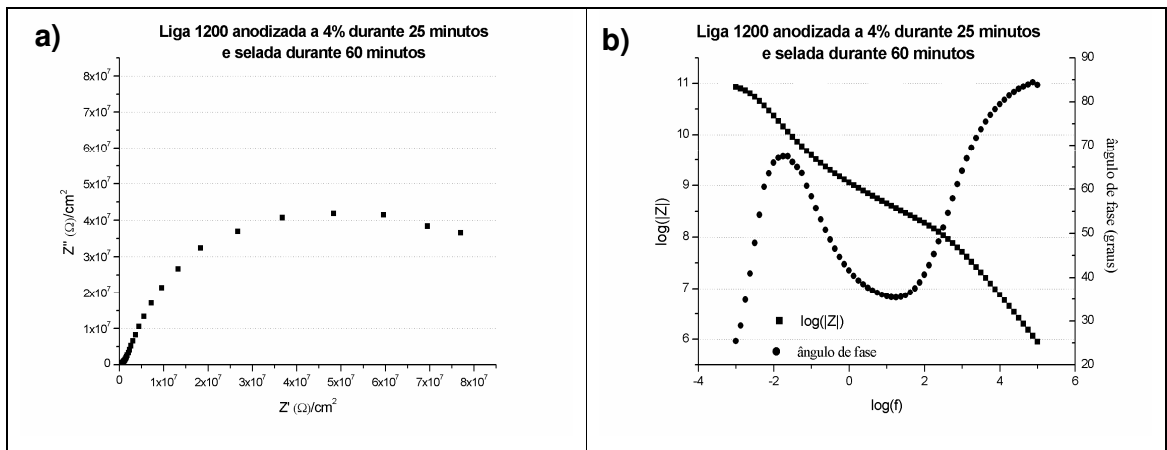


Figura 4.113 – Espectros de impedância. Liga 1200 anodizada em concentração de 4% de H_2SO_4 durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e selada em água fervente durante 30 minutos. (a) Representação de Nyquist; (b) representação de Bode.

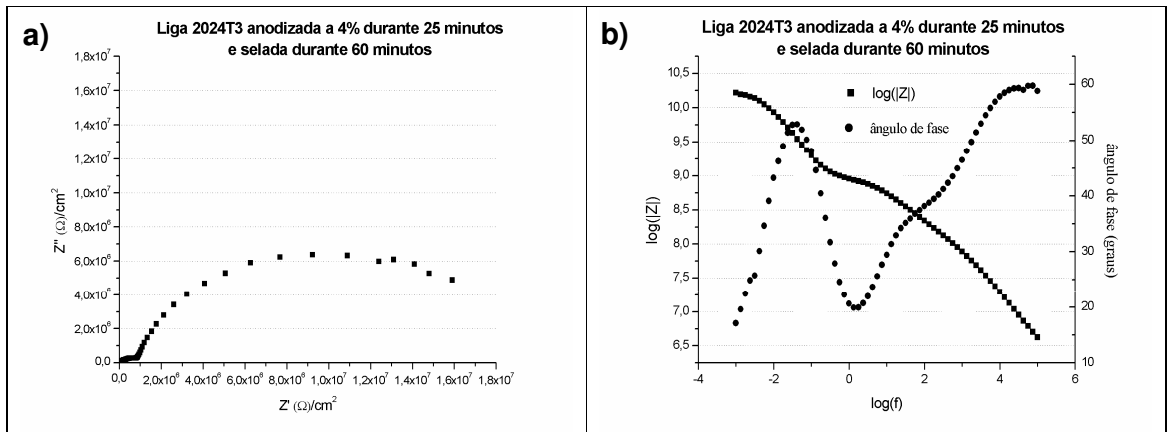


Figura 4.114 - Liga 2024T3 anodizada em concentração de 4% de H₂SO₄ durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm² e selada em água fervente durante 30 minutos. (a) Representação de Nysuist; (b) representação de Bode.

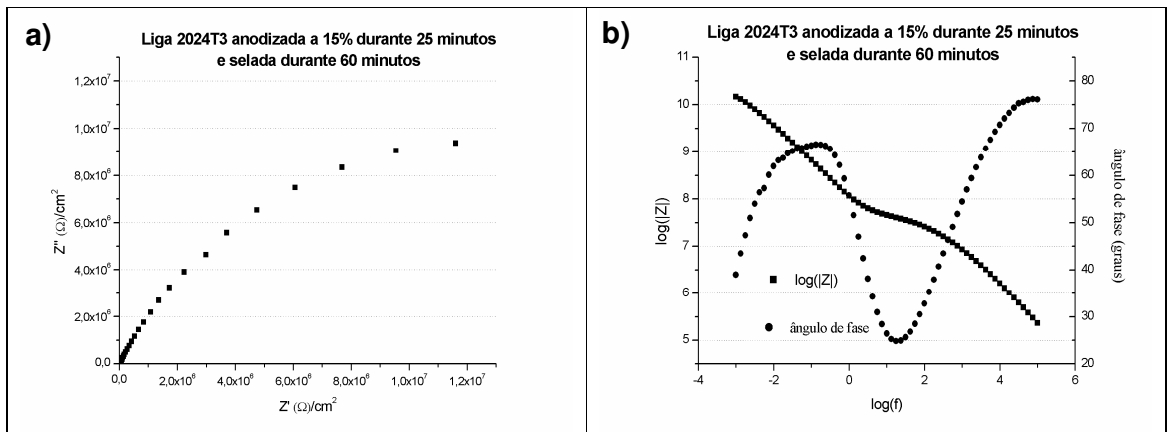


Figura 4.115 - Liga 2024T3 anodizada em concentração de 15% de H₂SO₄ durante 25 minutos à temperatura ambiente com corrente constante de 15 mA/cm² e selada em água fervente durante 30 minutos. (a) Representação de Nysuist; (b) representação de Bode.

Em todas as condições de anodização/selagem, foram observadas duas constantes de tempo nos diagramas de bode, indicando que as propriedades tanto da camada selada como da camada não-selada puderam ser medidas através da impedância eletroquímica.

Entretanto, não foi possível obter-se um ajuste adequado das curvas apresentadas a partir de um circuito equivalente do tipo R(RQ)(RQ), possivelmente devido à presença das trincas formadas durante o processo de selagem destas amostras, conforme mostrado nos resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão. Estas trincas variam em distribuição e profundidade, às vezes até

atingindo a interface metal/óxido. Neste caso, a penetração da solução de teste pode penetrar até esta interface, causando um curto-circuito e afetando as medidas.

Como foi mostrado nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, o processo de selagem deu-se de fora para dentro, isto é, iniciou-se na interface óxido/eletrólito e avançou em direção à interface metal/óxido, sendo claramente possível observar duas camadas distintas. Assim, um novo circuito que pudesse levar em consideração a presença de defeitos, tanto na camada externa (selada) como na camada mais interna (apenas anodizada), ou em ambas, como mostrado na figura 4.116, foi também simulado, mas ainda assim não foi possível se obter um ajuste adequado das curvas obtidas experimentalmente.

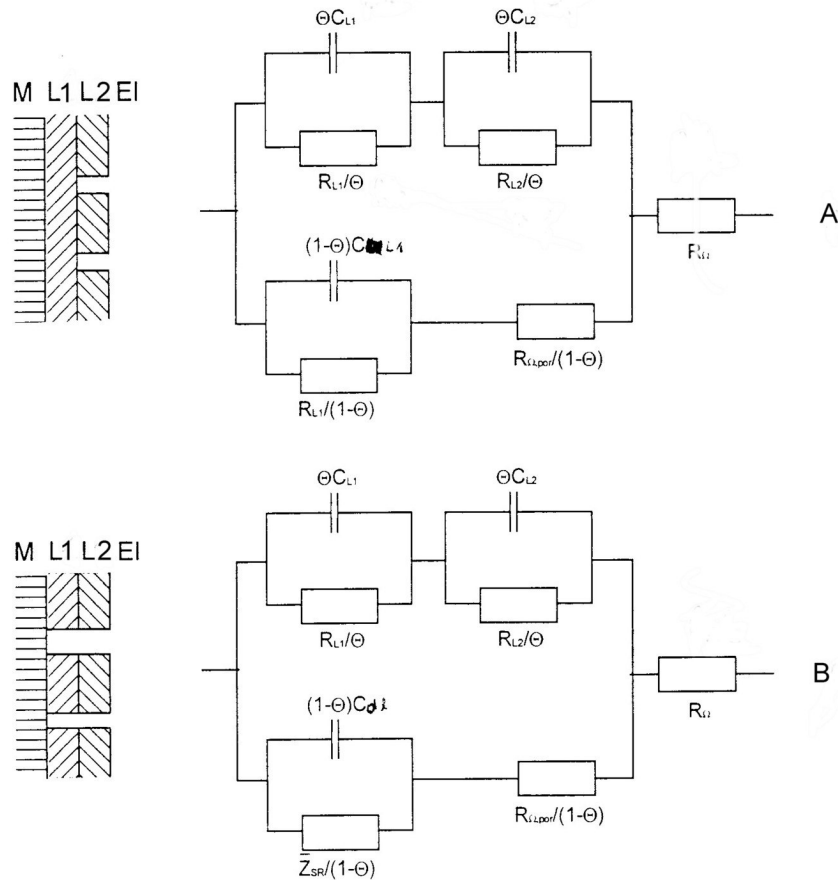


Figura 4.116 – Circuitos equivalentes propostos para análise de sistemas multicamadas contendo defeitos. (A) defeitos na camada externa; (B) defeitos na camada interna [124].

Devido à distribuição bastante heterogênea de defeitos – trincas, vazios, ondulações nas interfaces - em ambas as camadas, não foi possível a obtenção de um ajuste adequado em termos de circuitos equivalentes. Esta heterogeneidade morfológica pode levar à penetração de eletrólito em pontos localizados e distribuição não uniforme de corrente, tornando assim esta análise bastante dificultada.

5. Considerações finais

- Análise dos transientes de potencial

Para a concentração de H_2SO_4 de 4% no eletrólito, o processo de anodização ocorre em estado estacionário, pois o potencial aplicado mantém-se constante durante todo o processo, para todas as ligas analisadas. Como decorrência disto, a espessura do filme de óxido aumenta sempre com o aumento do tempo de processo, ao contrário do que ocorre para as demais concentrações. A 15%, o estado estacionário nem chega a acontecer, o que evidencia que quanto maior a concentração de ácido sulfúrico no eletrólito, maior o efeito de dissolução da camada anódica.

- Resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão

Os precipitados finos presentes na liga 2024T3, na condição como recebida, são compostos por Al, Mn e Cu, com composição provável $AlCu_3Mn_2$. Tais precipitados têm formato de bastões, com dimensões aproximadas de 50 x 200 nm (largura x comprimento). Todo o magnésio presente na liga forma precipitados maiores, da ordem de alguns micrometros. Basicamente, a estrutura da liga consiste destes precipitados finos homogeneamente dispersos na matriz e dos precipitados grosseiros contendo magnésio em regiões isoladas da matriz metálica. Os tratamentos térmicos de recozimento para alívio de tensões e de ressolubilização não causou alterações na composição química dos precipitados. Houve um alinhamento dos precipitados finos e crescimento dos mesmos nos contornos de grão.

Foi constatada a presença de buracos na camada de óxido formada durante o processo de anodização, com morfologia e tamanho bastante semelhantes àqueles dos precipitados presentes na matriz. Estes precipitados foram oxidados na interface metal/óxido durante a anodização e posteriormente dissolvidos pelo eletrólito. A morfologia destes buracos, aliada às análises químicas feitas em diversas regiões do óxido, mostra que não houve incorporação de elementos de liga no óxido decorrente do processo de anodização. Além disso, não foi observada a formação de uma camada enriquecida em elementos de liga logo abaixo da interface metal/óxido,

como acontece em ligas binárias com elementos de liga em solução sólida. Em ligas com formação de outras fases (precipitados), ocorre a oxidação/dissolução dos mesmos durante o processo de anodização em meio sulfúrico.

A interface metal/óxido não é totalmente plana, e sua rugosidade aumenta com o aumento do tempo de anodização. Este aumento de rugosidade nesta interface é causado pela presença dos precipitados, devido à sua dissolução e conseqüente aumento da porosidade superficial do óxido, e também devido às diferentes velocidades de oxidação do alumínio e dos precipitados em si.

Análises de padrões de difração e variação de contraste por inclinação das amostras mostraram que o óxido é amorfo.

A morfologia da camada selada é do tipo acicular, e a mesma acompanha a rugosidade da interface metal/óxido, mostrando que o processo de selagem ocorre de fora para dentro, i.e., no sentido da interface óxido/eletrólito para o interior da camada de óxido. Os padrões de difração mostraram que a camada selada também é amorfa, não ocorrendo cristalização do óxido em função do processo de selagem.

O processo de selagem causou o aparecimento de trincas no óxido, resultado do aparecimento de tensões trativas nesta região.

- Resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura

A porosidade superficial da camada de óxido aumenta tanto com o tempo de processo como com o aumento da concentração de eletrólito, exceto para a liga 1200. Esta porosidade é causada pela dissolução dos precipitados pelo eletrólito, que é maior para maiores concentrações de H_2SO_4 . O aumento no tempo de processo facilita a entrada do eletrólito através camada de óxido, fazendo com que os poros da superfície cresçam, aumentando assim a porosidade superficial. Este aumento na porosidade superficial contribui também para o aumento da rugosidade da interface metal/óxido.

Em algumas condições de concentração de H_2SO_4 e tempo de anodização houve a formação de trincas superficiais, que não foram observadas nas micrografias obtidas em seção transversal. As trincas decorrentes do processo de selagem são bem mais largas e profundas, e foram claramente observadas tanto em vistas de topo quando em vistas transversais. A formação de trincas durante a selagem com resfriamento lento foi bem menos pronunciada que durante o processo

normal, com resfriamento brusco logo após transcorrido o tempo de selagem, mostrando que tensões de origem térmica também contribuem para a formação destas trincas.

Para as ligas analisadas, com exceção da liga 1200, a rugosidade da interface metal/óxido aumentou tanto com o tempo de processo como com a concentração de H_2SO_4 no eletrólito. Este fato mostra que este efeito está intimamente relacionado com a presença de precipitados e com o aumento da porosidade superficial causada pela dissolução dos mesmos durante o processo de anodização.

- Resultados obtidos por análise de imagens

A espessura do filme de óxido aumenta com o tempo de processo para todas as ligas analisadas apenas para a concentração de 4% de H_2SO_4 no eletrólito. A presença de elementos de liga e sua composição química também afeta a cinética de crescimento do filme, pois para as mesmas condições de processo foram obtidas diferentes espessuras para as diferentes ligas analisadas. Já a espessura da camada selada manteve-se inalterada, independentemente da liga e do tempo de processo.

Apesar de algumas discrepâncias, os resultados de análise de imagens mostraram que de um modo geral a rugosidade da interface metal/óxido aumenta tanto com a concentração de H_2SO_4 no eletrólito como com o aumento do tempo de processo. Em espessuras menores do filme de óxido, a rugosidade desta interface acompanha a rugosidade da interface óxido/eletrólito. Para espessuras maiores, este efeito não é claramente observado, mostrando que neste caso a planicidade da interface metal/óxido depende mais das diferenças de velocidade de oxidação entre os precipitados e a matriz do que da dissolução dos precipitados na superfície do óxido. Assim, existem dois mecanismos contribuindo para o aumento da rugosidade da interface metal/óxido, e a preponderância de um sobre o outro depende da espessura da camada de óxido.

- Resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica

Para a liga 2024T3 não foram observadas duas constantes de tempo nos resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. A resposta eletroquímica é atribuída somente às propriedades da camada barreira, portanto, uma vez que a grande quantidade de defeitos na camada porosa contribui para a penetração da solução de teste na mesma, facilitando o contato entre a camada barreira e o eletrólito. Sendo assim, considera-se que a camada de óxido formada nas ligas 1200 e 7075 contém menos defeitos que aquela formada na liga 2024, uma vez que duas constantes de fase foram observadas.

Para as amostras seladas analisadas, não foi possível a obtenção de um ajuste adequado dos dados experimentais com os circuitos elétricos equivalentes propostos. Isto é atribuído à grande heterogeneidade morfológica tanto da camada selada como da camada não-selada, com distribuição não uniforme de vazios, trincas e porosidade superficial.

6. Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, para as condições experimentais avaliadas, pode-se concluir o seguinte:

- Potenciais estacionários durante a anodização implicam em crescimento contínuo e linear da espessura do óxido. Quanto maior a concentração de ácido sulfúrico no eletrólito, maior o efeito da dissolução da camada anódica e menores as espessuras resultantes para maiores tempos de processo.
- A presença de buracos na camada de óxido é atribuída à dissolução dos precipitados presentes na liga durante o processo de anodização. Não existe formação de camada enriquecida de elementos de liga abaixo da interface metal/óxido durante o processo de anodização.
- A interface metal/óxido não é totalmente plana, e sua rugosidade aumenta tanto com o aumento do tempo de anodização como com a concentração de ácido sulfúrico no eletrólito. Este fenômeno é resultado da presença de precipitados, e dois mecanismos acontecem simultaneamente: aumento da porosidade superficial e diferença de velocidade de oxidação dos precipitados na interface metal/óxido. A preponderância de um sobre o outro depende da espessura do filme.
- Padrões de difração e análise por contraste de difração indicam que tanto a camada de óxido como a camada selada são amorfas ou apresentam grau de cristalinidade muito baixo.
- O processo de selagem ocorre de fora para dentro, i.e., no sentido da interface óxido/eletrólito para o interior da camada de óxido. A ocorrência de trincas no óxido após o processo de selagem indica que o mesmo induziu o aparecimento de tensões de tração nesta camada.
- Os processos de dissolução dos precipitados são distintos nas diferentes ligas estudadas, levando a diferentes características na morfologia da camada de óxido formada em cada uma delas.
- A presença de defeitos no óxido decorrentes da dissolução dos poros e abertura de poros causada por maior tempo de processo ou maior concentração de ácido no eletrólito diminui a resistência elétrica da camada, indicando perda de resistência à corrosão.

7. Sugestões para estudos futuros:

- Realização de ensaios de fadiga em flexão (*bending fatigue*) em amostras anodizadas nas mesmas condições descritas neste trabalho, com e sem selagem, para verificação da influência destes parâmetros na vida em fadiga. Isto permitiria a avaliação de características como presença de trincas, espessura do filme e rugosidade da interface metal/óxido no desempenho em fadiga. O ensaio de fadiga em flexão é mais indicado do que o ensaio de fadiga uniaxial, pois a tensão de tração é máxima na superfície do material no caso da flexão;
- Variação de temperatura do eletrólito durante o processo de anodização, de modo a alterar a cinética de oxidação/dissolução de precipitados e consequentemente a morfologia do óxido e das interfaces metal/óxido e óxido/eletrólito;
- Medidas de rugosidade superficial através do uso de rugosímetros, de modo a obterem-se medições sobre áreas mais representativas das amostras e medidas mais acuradas deste parâmetro;
- Alteração dos parâmetros de selagem – meio utilizado, taxa de resfriamento – para verificação da formação ou não de trincas decorrentes do processo;
- Análise química e morfológica de camadas de óxido anodizadas com os mesmos parâmetros utilizados neste trabalho a partir de ligas de alumínio sem precipitados (elementos de liga em solução sólida), de modo a avaliar suas características e compara-las com os resultados aqui obtidos.

Referências bibliográficas

- [1] **Aluminum in the Automotive Industry** – European Aluminium Association – folheto, 20 páginas, 1996.
- [2] CREE, A. M.; WEIDMANN, G. W.; HERMANN, R. **Film-assisted fatigue crack propagation in anodized aluminium alloys**. Journal of Materials Science Letters 14, (21), 1995, pp. 1505-1507.
- [3] RAITEICK JR, R. G.; BINKOWSKI, T. C.; BORAY, B.C. **Effect of hard anodise thickness on the fatigue life of AA6061 and C355 aluminium**. Journal of Materials Science Letters (15), 1996, pp. 1321-1323.
- [4] CREE, A. M.; WEIDMANN, G. W. **The fracture and fatigue properties of anodised aluminium alloy**. Transactions of the Institute for Metal Finishing 1997, 75, part 5, pp. 199-202.
- [5] SILVA, R. A.; CAMPOS, V. S.; PASSOS, N.; BERTAZZOLI, R. **Anodização de ligas de alumínio: ensaios comparativos das camadas produzidas por diversos processos**. 50° Congresso Anual da ABM, São Pedro, SP, 1-4 Agosto, 1995.
- [6] DOMINGUES, L.; FERNANDES, J. C. S.; BELO, M. C.; FERREIRA, M. G. S.; GUERRA-ROSA, L. **Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid for aeronautical applications**. Corrosion Science 45 (2003), pp. 149-160.
- [7] MORRIS, E.; STAFFER, J. O.; O'KEEF, T. J.; YU, P.; LIN, X. **The use of inhibitors to improve the corrosion protection of E-coat systems on aluminum alloys: a combined electrochemical and neutral salt-spray evaluation**. Spring Meeting [Proc. Conf.], Dallas, Texas, EUA, 29 Mar-02 Abr, 1998. Polym. Mater. Sci. Eng. 1998, 78, 172-173.
- [8] CREE, A. M.; WEIDMANN, G. W. **Effect of anodised coatings on fatigue crack growth rates in an aluminium alloy**. Surface Modification Technologies X [Proc. Conf.], book 668, 1997, 582-593.
- [9] EL-SHARIF, M. **Replacing Hexavalent Chromium um Electroplating**. Transactions of the Institute for Metal Finishing, 1997, 75 (6), pp. B143-B146.
- [10] CHIU, R. L.; CHANG, P. H.; TUNG, C. H. **Al₂O₃ Films Formed by anodic oxidation of Al-1 weight percent Si-0.5 Weight percent Cu films**. Journal of the Electrochemical Society, vol 142, no 2, 1995, 525-531
- [11] THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. **Porous anodic film formation on aluminium**. Nature, vol 290, 1981, pp. 230-232.
- [12] HOAR, T. P.; WOOD, G. C. **The sealing of porous anodic oxide films on aluminium**. Electrochimica Acta. 1962, vol 7, pp. 333-353.

- [13] ONO, S.; ICHINOSE, H.; KAWAGUCHI, T.; MASUKO, N. **The observation of anodic oxide films on aluminium by high resolution electron microscopy.** Corrosion Science vol 31, 1990, pp. 249-254.
- [14] SUAY, J. J.; GIMÉNEZ, E.; RODRÍGUEZ, T.; HABBIB, K.; SAURA, J. J. **Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS.** Corrosion Science 45 (2003), pp. 611-624.
- [15] LEI, Y.; ZHANG, L. D.; FAN, J. C. **Fabrication, characterization and Raman study of TiO₂ nanowire arrays by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃.** Chemical Physics Letters, 338 (4-6-), (2001), pp. 231-236.
- [16] NIELSH, K. R. B.; WEHRSPOHM, R. B.; BARTHEL, J.; KIRSCHNER, J.; GÖSELE, U. **Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays.** Applied Physics Letters, volume 79, no 9, 2001.
- [17] SULKA, G. D.; STROOBANTS, S.; MOSHCHALOV, V.; BORGHS, G. CELIS, J. P. **Synthesis of Well-ordered Nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid.** Journal of the Electrochemical Society 149 (7), pp. D97-D103, 2002.
- [18] LI, L. **AC anodization of aluminum, electrodeposition of nickel and optical property examination.** Solar Energy Materials & Solar Cells 64, 2000, pp. 279-299.
- [19] KIM, Y.; QUINT, B.; KESSLER, R. W.; OELKRUG, D. **Structural properties of electrochemically designed porous oxide films on AlMg1.** Journal of Electroanalytical Chemistry (0), 1999, pp. 212-126.
- [20] HUTCHINS, G. A.; CHEN, C. T. **The amorphous to crystalline transformation of anodic aluminum oxide during anodization in an ammonium citrate electrolyte.** Journal of the Electrochemical Society vol 133, no 7, 1986, pp. 1332-1337.
- [21] ASO, H.; NISHIO, K.; NAKAO, M.; TAMAMURA, T.; MASUDA, H. **Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al.** Journal of The Electrochemical Society vol. 148, 2001, pp B152-B156.
- [22] PAKES, A.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; MORGAN, P. C. **Development of porous anodic films on 2014-T4 aluminium alloy in tetraborate electrolyte.** Corrosion Science 45 (2003), pp. 1275-1287.
- [23] CACEIDO-MARTINEZ, C. E.; KOROLEVA, E. V.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; SHIMIZU, K.; HOELLRIGL, G.; CAMPBELL, C.; MCALPINE, E. **Influence of impurities in aluminium on surface treatment.** Corrosion Science 44 (2002), pp. 2611-2620.
- [24] MASUDA, H.; FUKUDA. **Ordered metal nanohole arrays made by a 2-step replication of honey comb structures of anodic alumina.** Science, 268 (1995). pp. 1466-1468.

- [25] ASOH, H.; NISHIO, K.; NAKAO, M.; TAMMAMURA, T.; MASUDA, H. **Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pretextured Al.** Journal of the Electrochemical Society, 148, (2001). pp B152-B156.
- [26] MASUDA, H.; TANAKA, H.; BABA, N. **Preparation of porous material by replacing microstructure of anodic alumina film with metal.** Chemistry Letters, (14), 1990, pp.621-622.
- [27] JESSENSKY, O.; MULLER, F.; GOSELE, U. **Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina.** Journal of the Electrochemical Society, 145, (1998) pp. 3735-3540.
- [28] MASUDA, H.; HASEGAWA, F.; ONO, S. **Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution.** Journal of the Electrochemical Society, 144, (1997) pp. L127-L130.
- [29] ZHANG, L.; CHO, H. S., LI, F.; METZGER, R. M.; DOYLE, W. D. **Cellular growth of highly ordered porous anodic films on aluminium.** Journal of Materials Science Letters, 17, (1998), pp. 291-294.
- [30] MOZALEV, A.; MAGAINO, S.; IMAI, H. **The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batteries.** Electrochimica Acta 46 (2001), pp. 2825-2834.
- [31] SNOGAN, F.; BLANC, C.; MANKOWSKI, G.; PEBERE, N. **Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys.** Surface and Coatings Technology 154 (2002), pp. 94-103.
- [32] GONZÁLEZ, J. A.; LÓPEZ, V.; OTERO, E.; BAUTISTA, A. **Postsealing changes in porous aluminum oxide films obtained in sulfuric acid solutions.** Journal of the Electrochemical Society 147 (3), 2000, pp. 984-990.
- [33] ZUO, Y.; ZHAO, P.; ZHAO, J. **The influences of sealing methods on corrosion behaviour of anodized aluminum alloys in NaCl solutions.** Surface and Coatings Technology 166, 2003, pp. 237-242.
- [34] GONZÁLEZ, J. A.; LÓPEZ, V.; OTERO, E.; BAUTISTA, A.; LIZARBE, R.; BARBA, C.; BALDONEDO, J. L. **Overaging of sealed and unsealed aluminium oxide films.** Corrosion Science vol 39, no 6, 1997, pp. 1109-1118.
- [35] GONZALEZ, J. A.; MORCILLO, M.; ESCUDERO, E.; LOPEZ, V.; OTERO, E. **Atmospheric corrosion of bare and anodized aluminium in a wide range of environmental conditions. Part I: Visual observations and gravimetric results.** Surface and Coatings Technology 153 (2002), pp. 225-234.
- [36] GONZÁLEZ, J. A.; FELIU, S.; BAUTISTA, A.; OTERO, E.; FELIU, S. **Changes in cold sealed aluminium oxide films during aging.** Journal of Applied Electrochemistry 29, 1999, pp. 845-854.

- [37] HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; ZHOU, X. **Effects of alloying elements in Anodizing of aluminium** Transactions of the Institute of Metal Finishing 75(1), 1997, pp. 18-23.
- [38] CROSSLAND, A. C.; THOMPSON, G. E.; WAN, J.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; WOOD, G. C. **The composition and morphology of anodic films on Al-Mo alloys.** Journal of the Electrochemical Society vol 144, no 3, 1997, pp. 847-855.
- [39] LIU, Y.; SULTAN, E. A.; KOROLEVA, E. V.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; ZHOU, X.; SHIMIZU, K.; HABAZAKI, H. **Grain orientation effects on copper enrichment and oxygen generation during anodizing of an Al-1at%Cu alloy.** Corrosion Science 45, (2003), pp. 789-797.
- [40] PAEZ, M. A.; SANDOVAL, A.; SEPULVEDA, Y.; MONSALVE, A.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; ZHOU, X. **Anodic oxidation of Al-Ag Alloys.** Corrosion Science 44, (2002), pp. 2857-2863.
- [41] CROSSLAND, A. C.; THOMPSON, G. E., SMITH, C. J. E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P. **Formation of manganese-rich layers during anodizing of Al-Mn alloys.** Corrosion Science 41, 1999, pp. 2053-2069.
- [42] LIU, Y.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. **Anodic film growth on Al-21at% Mg alloy.** Corrosion Science 44, 2002, pp. 1133-1142.
- [43] BROWN, G. M.; SHIMIZU, K.; KOBAYASHI, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. **The growth of a porous oxide film of a unique morphology by anodic oxidation of an Al-0,5% Ni alloy.** Corrosion Science 40 (9), 1998, pp. 1575-1586.
- [44] HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. **The composition of the alloy/film interface during anodic oxidation of Al-W alloys.** Journal of the Electrochemical Society vol 143, no 8, 1996, pp. 2465-2470.
- [45] FRATILA-APACHITEI, L. E.; DUSZCZYK, J.; KATGERMAN, L. **Voltage transients and morphology of AlSi(Cu) anodic oxide layers formed in H₂SO₄ at low temperature.** Surface and Coatings Technology 157 (1), 2002, pp. 80-94.
- [46] DASQUET, J. P.; CAILLARD, D.; CONFORTO, E.; BONINO, J. P.; BES, R. **Investigation of the anodic oxide layer on 1050 and 2024T3 aluminium alloys by electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy.** Thin Solid Films 371, (1-2), 2000, pp. 183-190.
- [47] CAICEDO-MARTINEZ, C. E.; KOROLEVA, E. V.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; SHIMIZU, K.; HOELLRIGL, G.; CAMPBELL, C.; MCALPINE, E. **Influence of impurities in aluminium on surface treatment.** Corrosion Science 44, 2002, pp. 2611-2620.

- [48] CAICEDO-MARTINEZ, C. E.; KOROLEVA, E.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; HOELLRIGL, G.; BAILEY, P.; NOAKES, T. C. Q.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. E. ***Behavior of impurity and minor alloying elements during surface treatments of aluminum.*** Journal of the Electrochemical Society 149 (4), 2002, pp. B139-B145.
- [49] ZHURAVLYOVA, E.; IGLESIAS-RUBIANES, L.; PAKES, A.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; ZHOU, X.; QUANCE, T.; GRAHAM, M. J.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. ***Oxygen evolution within barrier oxide films.*** Corrosion Science 44, 2002, pp. 2153-2159.
- [50] CROSSLAND, A. C.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; ZHOU, X.; SMITH, C. J. E. ***Residual flaws due to formation of oxygen bubbles in anodic alumina.*** Corrosion Science 41, 1999, pp. 1945-1954.
- [51] ZHOU, X.; THOMPSON, G. E.; HABAZAKI, H.; PAEZ, M. A.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; WOOD, G. C. ***Morphological development of oxygen bubbles in anodic alumina.*** Journal of the Electrochemical Society 147 (5), 2000, pp. 1747-1750.
- [52] SHIMIZU, K.; HABAZAKI, H.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. ***Role of metal ion impurities in generation of oxygen gas within anodic alumina.*** Electrochimica Acta 47 (8), 2002, pp. 1225-1228.
- [53] ALWITT, R. S.; DYER, C. K.; NOBLE, B. ***Voids in anodic aluminum oxide films.*** Journal of the Electrochemical Society 129 (4), 1982, pp. 711-717.
- [54] MACDONALD, D. D. ***On the formation of voids in anodic oxide films on aluminum.*** Journal of the Electrochemical Society 140 (3), 1993, pp. L27-L30.
- [55] CHEN, G. S.; GAO, M.; WEI, R. P. ***Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3.*** Corrosion 52 (1), (1996) pp. 8-15.
- [56] LIAO, C. -M.; OLIVE, J. M.; GAO, E.; WEI, R. P. ***In-situ monitoring of pitting corrosion in aluminum alloy 2024.*** Corrosion 54 (6), (1998) pp. 451-458.
- [57] SCULLY, J. R.; KNIGHT, T. O.; BUCHHEIT, R. G.; PEEBLES, D. E. ***Electrochemical characteristics of the Al₂Cu, Al₃Ta and Al₃Zr intermetallic phases and their relevancy to the localized corrosion of Al alloys.*** Corrosion Science 35, no. 1-4 (1993) pp. 185-195.
- [58] BUCHHEIT, R. G. ***A Compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys.*** Journal of the Electrochemical Society 142 (11), (1995) pp. 3994-3996.
- [59] BUCHHEIT, R. G.; GRANT, R. P.; HLAYA, P. F.; MCKENZIE, B.; ZENDER, G. L. ***Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3.*** Journal of the Electrochemical Society 144 (8), (1997), pp. 2621-2628.

- [60] SCHMUTZ, P.; FRANKEL, G. S. **Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy**. Journal of the Electrochemical Society 145 (7), (1998) pp. 2285-2295.
- [61] BUCHHEIT, R. G.; MARTINEZ, M. A.; MONTES, L. P. **Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying the Al₂CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments**. Journal of the Electrochemical Society 147 (1), (2000) pp. 119-124
- [62] RAMGOPAL, T.; SCHMUTZ, P.; FRANKEL, G. S. **Electrochemical Behavior of Thin Film Analogs of Mg(Zn, Cu, Al)₂** Journal of the Electrochemical Society 148 (9), (2001), pp. B348-B356.
- [63] HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. PAEZ, M. A.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; ZHOU, X. **Oxidation of copper and mobility of copper ions during anodizing of an Al-1.5 wt% Cu Alloy**. Surface and Interface Analysis 23 (1995) pp. 892-898.
- [64] PIRES, I.; QUINTINO, L.; RANGEL, C. M.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; ZHOU, X. **Influence of pre-treatments on the surface condition of 2024-T3 aluminium alloy**. Transactions of the Institute for Metal Finishing 78 (2000) pp. 179-185.
- [65] ZHOU, X.; THOMPSON, G. E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P. ; WOOD, G. C. **Copper enrichment in Al-Cu alloys due to electropolishing and anodic oxidation**. Thin Solid Films 293 no 1-2 (1997), pp. 327-332.
- [66] HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; ZHOU, X. **Effects of alloying elements in anodizing of aluminium**. Transactions of the Institute for Metal Finishing 75 (1997) pp. 18-23.
- [67] GARCIA-VERGARA, S.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; BAILEY, P.; NOAKES, T. Q. C.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. **Morphology of enriched alloy layers in an anodized Al-Cu alloy**. Applied Surface Science 205 (1-4), (2003) 121-127.
- [68] SCHMIDT, P.; VILLANOVA, R. L.; DICK, L. F. P. **Caracterização morfológica de diferentes ligas de alumínio anodizadas em meio sulfúrico**. Anais do 10 Seminário de Materiais Não-ferrosos da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, ABM. Março de 2002, São Paulo, SP.
- [69] PRINGLE, J. P. S.; **The anodic oxidation of superimposed metallic layers: theory**. Electrochimica. Acta 25 no 11 (1980), pp. 1423-1437.
- [70] ALCALÁ, G.; MATO, S.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; BAILEY, P.; NOAKES, T.C.Q.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. **Anodic film growth in the Al-Ta alloy system**. Corrosion Science 45 (2003), pp. 1803-1813.
- [71] SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; ZHOU, X.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. **Evidence of oxygen bubbles formed within anodic films on**

aluminium-copper alloys. Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties. 76 (4), (1997) pp. 729-741.

[72] KIHN, Y.; THOMPSON, G. E.; GALAUP, G.; SKELDON, P.; ZHOU, X.; SHIMIZU, K.; HABAZAKI, H. **Morphology, composition and structure of anodic films on Al-Cr alloys.** Corrosion Science 42 no 3 (2000), pp. 533-544.

[73] HABAZAKI, H.; PAEZ, M. A.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; ZHOU, X. **The importance of surface treatment to the anodic oxidation behaviour of Al-Cu alloys.** Corrosion Science 38 no 7 (1996), pp. 1033-1042.

[74] DE LAET, J.; ZHOU, X.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; HABAZAKI, H.; TAKAHIRO, K.; YAMAGUCHI, S.; SHIMIZU, K. **The behaviour of chromium during anodizing of Al-Cr alloys.** Corrosion Science 41 no 2 (1998), pp. 213-227.

[75] SHIMIZU, K.; KOBAYASHI, K.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; WOOD, G. C. **The influence of θ' precipitates on the anodizing behaviour of binary Al-Cu alloys.** Corrosion Science, Vol 39, No 2, 1997. pp. 281-284.

[76] LÓPEZ, V.; GONZÁLEZ, J. A.; OTERO, E.; ESCUDERO, E.; MORCILLO, M. **Atmospheric corrosion of bare and anodised aluminium in a wide range of environmental conditions. Part II: Electrochemical responses.** Surface and Coatings Technology 153 (2-3), 2002, pp. 235-244.

[77] MOUTARLIER, V.; GIGANDET, M. P.; PAGETTI, J. **Characterisation of pitting corrosion in sealed anodic films formed in sulphuric, sulphuric/molybdate and chromic media.** Applied Surface Science 206 (1-4), 2003, pp. 237-249.

[78] DASQUET, J. P.; CAILLARD, D.; BONINO, J. P.; BES, R. S. **Characterization of the protective effect of aluminium surface treatments by d.c. and a.c. measurements.** Journal of Materials Science 36 (14), 2001, pp. 3549-3555.

[79] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting corrosion of aluminum.** Corrosion Science, 41 no 9 (1999), pp. 1743-1767

[80] McCAFFETY, E. **The electrode kinetics of pit initiation on aluminum.** Corrosion Science 37 no 3 (1995), pp. 481-492

[81] THOMPSON, G. E. **Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications.** Thin Solid Films 297 no 1-2 (1997), pp. 192-201.

[82] PYUN, S. I.; LEE, W. J. **The effect of prior Cl⁻ ion incorporation into native oxide film on pure aluminium in neutral chloride solution on pit initiation.** Corrosion Science 43 no 2 (2001), pp. 353-363

[83] TU, G. C.; HWANG, R. Y.; CHEN, I. T. **A study of corrosion fatigue behaviour of anodized and unanodized 2024-T3 aluminium alloy.** Journal of Materials Science 26 (5), 1991, pp. 1375-1382.

- [84] MOON, S.; PYUN, S. **The mechanism of stress generation during the growth of anodic oxide films on pure aluminium in acidic solutions.** *Electrochimica Acta* 43, (21-22), 1998, pp. 3117-3126.
- [85] TESCHKE, O.; KLEINKE, M. U. **In situ determination of the mechanical stress in anodic aluminum films.** *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 338, 1992, pp. 145-153.
- [86] KIM, J. D.; PYUN, S. ORIANI, R. A.; **Effects of chloride ion and applied current density on the stress generation during anodic oxidation of tungsten in 0.1 M H₂SO₄ solution.** *Electrochimica Acta* 37, 1992, pp. 2051-2057.
- [87] NELSON, J. C.; ORIANI, R. A. **Stress generation during anodic oxidation of titanium and aluminum.** *Corrosion Science* 41 (1), 1993, pp. 57-62.
- [88] BENJAMIN, S. E.; KHALID, F. A. **Stress generated on aluminum during anodization as a function of current density and pH.** *Oxidation of Metals* 52 (3-4), 1999, pp. 209-223.
- [89] ALWITT, R.S.; XU, J.; MCCLUNG, R. C. **Stresses in Sulfuric acid anodized coatings on aluminum.** *Journal of the Electrochemical Society* 140, (5), 1993, pp. 1241-1246.
- [90] KIM, J.; PYUN, S.; ORIANI, R. A. **Effects of applied current density and potential step on the stress generation during anodic oxidation of tungsten in 0.1 M H₂SO₄ solution** *Electrochimica Acta*, 40 (9), 1995, pp. 1171-1176.
- [91] KESTENBACH, H.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia Eletrônica Transmissão e Varredura.** Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 1989, 104 pp.
- [92] CELATI, N.; SAINTE CATHERINE, M. C.; KADDAM, M.C; TAKENOUTI, H. **Electrochemical Impedance Spectroscopy Characterization of the Protection by Anodized Layers on Aluminium Alloys.** *Materials Science Forum* 192-194, 1995, pp. 335-344.
- [93] PAEZ, M. A.; BUSTOS, O.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; SHIMIZU, K.; WOOD, G. C. **Porous Anodic Film Formation on an Al-3.5 wt% Cu Alloy.** *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (3), 2000, pp. 1015-1020.
- [94] UE, M.; MIZUTANI, F.; TAKEUCHI, S.; SATO, N. **Characterization of Anodic Films on Aluminum Formed in Carboxylate-Based Nonaqueous Electrolyte Solutions.** *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (11), 1997, pp. 3743-3748.
- [95] PAOLINI, G.; MASOERO, M.; SACCHI, F.; PAGANELLI, M. **An Investigation of Porous Anodic Oxide Films on Aluminum by Comparative Adsorption, gravimetric and Electronoptical Measurements.** *Journal of The Electrochemical Society* 112 (1), 1965, pp. 32-38.

- [96] UCHI, H.; KANNO, T.; ALWITT, R. S. **Structural Features of Crystalline Anodic Alumina Films**. Journal of The Electrochemical Society 148 (1), 2001, pp. B17-B23.
- [97] BIRSS, V. I.; THOMAS, S. C.; ZHANG, A. J. **Electrochemical and Transmission Electron Microscopic Characterization of Metal Oxide Films**. Electrochimica Acta 40 (10), 1995, pp. 1551-1560.
- [98] SHIMIZU, K.; BROWN, G. M.; KOBAYASHI, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. **Ultramicrotomy – a route towards the enhanced understanding of the corrosion and filming behaviour of aluminium and its alloys**. Corrosion Science 40, 1998, pp. 1049-1072.
- [99] GONZÁLEZ, J. A.; LÓPEZ, V.; BAUTISTA, A.; OTERO, E. **Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements**. Journal of Applied Electrochemistry 29 (2), 1999, pp. 229-238.
- [100] MANSFELD, F.; KENDIG, M. W. **Impedance Spectroscopy as Quality Control and Corrosion Test for Anodized Al Alloys**. Corrosion 41 (8), 1985, pp. 490-492.
- [101] MANSFELD, F.; ZHANG, G. C.; CHEN C. **Evaluation of Sealing Methods for Anodized Aluminum Alloys with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**. Plating & Surface Finishing, 1997, pp. 72-81.
- [102] VANDERLINDEN, B.; TERRY, H.; VEREECKEN, J. **Investigation of anodic aluminium oxide layers by electrochemical impedance spectroscopy**. Journal of Applied Electrochemistry 20 (5), 1990, pp. 798-803.
- [103] LEE, K. K.; KIM, K.B. **Electrochemical impedance characteristics of pure Al and Al-Sn alloys in NaOH solution**. Corrosion Science 43, 2001, pp. 561-575.
- [104] DE LAET, J.; SCHEERS, J.; TERRY, H.; VEREECKEN, J. **Characterization of aluminium surface treatments with electrochemical impedance spectroscopy and spectroscopic ellipsometry**. Electrochimica Acta 38 (14), 1993, pp. 2103-2109.
- [105] BESSONE, J. B.; SALINAS, D. R.; MAYER, C. E.; EBERT, M.; LORENZ, W. J. **An EIS study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media**. Electrochimica Acta 37 (12), 1992, pp. 2283-2290.
- [106] LIBSCH, T. A.; DEVEREUX, O. F.; **The Relation Between Environmental pH, porosity, and the Impedance of Anodic Aluminum Oxide Films** Journal of The Electrochemical Society 121 (3), 1974, pp. 400-407.
- [107] DE WIT, H. J.; WIJENBERG, C.; CREVECOEUR, C. **Impedance Measurements during Anodization of Aluminum**. Journal of The Electrochemical Society 126 (5), 1979, pp. 779-785.

- [108] GUDIC, S.; RADOSEVIC, J.; KLISKIC, M. ***Impedance and transient study of aluminium barrier-type oxide films.*** Journal of Applied Electrochemistry 26 (10), 1996, pp. 1027-1035.
- [109] GUDIC, S.; RADOSEVIC, J.; KLISKIC, M. ***Study of passivation of Al and Al-Sn alloys in borate buffer solutions using electrochemical impedance spectroscopy.*** Electrochimica Acta 47 (18), 2002, pp. 3009-3016.
- [110] GERVASI, C. A.; VILCHE, J. R.; ***An impedance spectroscopy study of the anodically formed barrier layer on aluminium substrates.*** Electrochimica Acta 37 (8), 1992, pp. 1389-1394.
- [111] DE WITT, J. H. W.; LENDERINK, H. J. W. ***Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium.*** Electrochimica Acta 41 (7-8), 1996, pp. 1111-1119.
- [112] MANSFELD, F.; KENDIG, M. W. ***Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy.*** Journal of the Electrochemical Society, vol 135, No 4, 1988, pp. 828-833.
- [113] CHENG, Y. L.; ZHANG, Z.; CAO, F. H.; LI, J. F.; ZHANG, J. Q.; WANG, J. M.; CAO, C. N. ***A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers.*** Corrosion Science 46 (2004), pp. 1649-1667.
- [114] GEORGE, R.; VENKATACHALAM, S.; NINAN, K. N. ***Electrochemical impedance measurements on Ni-P coated magnesium alloy, chromated magnesium alloy, and anodised aluminium alloys in aqueous salt-solutions.*** British Corrosion Journal, Vol 37, No 1, 2002, pp. 37-42.
- [115] Moutarlier, V.; GIGANDET, M. P.; NORMAND, B.; PAGETTI, J. ***EIS characterization of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species.*** Corrosion Science 47 (4), (2005), pp. 937-951.
- [116] MOUTARLIER, V.; GIGANDET, M. P.; RICQ, L.; PAGETTI, J. ***Electrochemical characterization of anodic oxidation films formed in presence of corrosion inhibitors.*** Applied Surface Science 183 (2001), pp. 1-9.
- [117] DELL'OCA, C. J.; FLEMING, P. J. ***Initial stages of oxide growth and pore initiation in the porous anodization of aluminum.*** Journal of the Electrochemical Society, vol 123, No. 10, (1976), pp. 1487-1493.
- [118] SURGANOV, V.; MORGEN, P.; NIELSEN, J. G.; GOROKH, G.; MOZALEV, A. ***Study of the initial stage of aluminium anodization in malonic acid solution.*** Electrochimica Acta, vol 32, No 7, (1987), pp. 1125-1127.
- [119] SAITO, M.; SHIGA, Y.; MIYAGI, M. ***Unoxidized aluminum particles in anodic alumina films.*** Journal of the Electrochemical Society, vol 140, No. 7, (1993), pp. 1907-1911.

- [120] **ASM Handbook Volume 2: Properties and selection – nonferrous alloys and special-purpose materials.** ASM International, 10th edition, 1990.
- [121] FRATILA-APACHITEI, L. E.; TICHELAAR, F. D.; THOMPSON, G. E.; TERRYN, H.; SKELDON, P.; DUSZCZYK, J.; KATGERMAN, L. **A transmission electron microscopy study of hard anodic oxide layers on AlSi(Cu) alloys.** *Electrochimica Acta* 49 (19), (2004), pp. 3169-3177.
- [122] DE GRAEVE, I.; TERRYN, H.; THOMPSON, G. E. **Influence of local heat development on film thickness for anodizing aluminum in sulfuric acid.** *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (4), (2003), pp. B158-B165.
- [123] CHENG, R.; HAO, L. **Advantages of constant current density control over Constant voltage control in aluminium anodizing – a theoretical comparative study.** *Bulletin of Electrochemistry* 16 (12) (2000), pp. 551-558.
- [124] GRUNDMEIER, G.; JÜTTNER, K.; STRATMANN, M. **Novel Electrochemical Techniques in Corrosion Research**, in *Materials Science and Technology, Corrosion and Environmental Degradation*, vol 1, cap 7 (2000), pp. 285-381.

ANEXO 1 – Publicações

VILLANOVA, R. L.; DICK, L.F.P. Formation and Destruction of Tubular Structures during the Sulfuric Anodizing of the AA2024T3 Alloy. In: 207th Meeting of the Electrochemical Society, 2005, Quebec. CD-ROM de Resumos, 2005.

VILLANOVA, R. L.; DICK, L.F.P.; FRANCK, G.; STRUNK, H. P. Anodização Sulfúrica de Ligas de Alumínio 2024-T3: Caracterização por Microscopia Eletrônica.. In: 57 Congresso Anual da ABM, 2002, São Paulo. CD-ROOM 57 Congresso Anual da ABM, 2002. v. Único. p. 1744-1752.

VILLANOVA, R. L.; DICK, L.F.P.; SCHMIDT, P. Caracterização Morfológica de Diferentes Ligas de Alumínio Anodizadas em Meio Sulfúrico.. In: 57 Congresso Anual da ABM, 2002, São Paulo. CD-ROM 57 Congresso Anual da ABM, 2002. v. Único. p. 1735-1742.

VILLANOVA, R. L.; DICK, L.F.P. Influência dos parâmetros de anodização na morfologia do óxido formado em ligas de alumínio AA 2024 - T3. In: XIV SIBEE - Simpósio Brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica, 2004, Teresópolis RJ. CD de resumos do XIV SIBEE, 2004.

VILLANOVA, R. L.; DICK, L.F.P. ; STRUNK, H. P. Role of Al-Cu-Mg and Al-Cu-Mn precipitates in the sulfuric anodizing of the AA2024 alloy. In: LATINCORR 2003, 2003, Santiago do Chile- Chile. CD- LATINCORR 2003, 2003. v. único.

VILLANOVA, R. L.; DICK, L.F.P. ; STRUNK, H. P. . Morphological Characterization of Anodic Films in Aluminium Alloys by Means of Transmission and Scanning Electron Microscopy. In: MICROMAT- Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002, Curitiba. CD ROOM- Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002. v. único.

VILLANOVA, R. L.; DICK, L.F.P.; FRANCK, G.; STRUNK, H. P. . Análise morfológica por microscopia eletrônica de ligas de alumínio 2024-T3 anodizadas em ácido sulfúrico.. In: XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica- SIBEE., 2002, Araraquara/SP. CD-ROM XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica., 2002. v. único. p. 673-674.